

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de Lorena

RENATA ALVES DE BRITO

**Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de
Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo.**

Lorena, SP

2014

RENATA ALVES DE BRITO

**Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de
Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo.**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hércio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena, SP

2014

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

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
Chefia Técnica de Serviço de Biblioteca
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Brito, Renata Alves de

Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo/ Renata Alves de Brito —ed. reimp., corr. - Lorena, 2014.

219 p.: fig..

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Hécio José Izário Filho.

1. Efluentes (tratamento) 2. Chorume 3. Catálise 4. Química ambiental I.Título. II. Izário Filho, Hécio José , Orient.

628.349 – CDU

Dedico este trabalho,

Primeiramente a Deus, que me deu forças para perseverar.

Aos meus pais, Carlos e Zeldá, que são os grandes exemplos e amores da minha vida. Que com muito amor, dedicação e apoio nos momentos de fraqueza, me ensinaram o verdadeiro sentido da palavra vitória.

Aos meus irmãos, Carlos e Carla, e também os do coração, Amanda e Renan, por estarem sempre ao meu lado me incentivando.

Ao meu marido Eduardo, pelo amor e apoio incondicional, sempre, te amo. E à nossa família que sempre me ajudou a enfrentar as dificuldades do dia-a-dia.

Aos meus avós, Francisco (em memória) e Teresa (em memória), e ao meu avô, Brito (em memória), que são as minhas raízes e me fizeram ser quem sou e que continuam a me olhar e abençoar do céu.

Ao meu filho, Carlos Eduardo, que passou por essa etapa final como um guerreirinho. Meu príncipe, você já é muito amado e aguardado.

Dedico este trabalho a todos os momentos especiais de minha vida..

Renata Alves de Brito

AGRADECIMENTOS

Manifesto meus sinceros agradecimentos:

- A Deus, por ter me presenteado, colocando pessoas maravilhosas na minha vida, que não me deixaram desistir e que não somente me mostraram o caminho, mas o fizeram comigo.

- Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e principalmente por acreditar na minha capacidade desde os tempos de COTEL. Obrigada pelos ensinamentos ao longo de todos esses anos, você é um exemplo de profissionalismo e competência.

- As meus amigos do laboratório LOB, especialmente ao Brandão, Raquel, Guilherme e Otávio, que constantemente me auxiliaram, incentivaram e possibilitam a realização deste projeto;
- Aos meus queridos e amados amigos Brandão e Renata pelo suporte emocional e incentivo em persistir;

- Aos Diretores da Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda., pelas oportunas dispensas e flexibilização de horário, que foram imprescindíveis para a conclusão dessa etapa;

- Aos colegas de trabalho (Aligra), especialmente ao Sr. João (em memória), Fabiana, Alessandra, que sempre me forneceram suporte necessário para ausentar-me da empresa na certeza que as atividades seriam devidamente realizadas.

- A minha amiga Lívia, que também aceitou esse desafio e que partilhou comigo as mesmas dificuldades de conciliar a vida familiar, profissional e acadêmica. Dificuldades que conhecemos desde os tempos de faculdade. Obrigada pela amizade.

- Ao Sr. André Luiz Galvão Rodrigues da VSA - Vale Soluções Ambientais do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, pelo fornecimento do chorume e ainda pelo suporte quanto ao auxílio com informações e visitas técnicas.

- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste projeto.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve... A vida é muito para ser insignificante.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 219p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

O chorume é um líquido produzido na decomposição dos resíduos sólidos e apresenta riscos ambientais, devido à variedade de substâncias poluentes presentes na matriz. O chorume *in natura* utilizado neste trabalho foi proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP, sendo caracterizado com elevadas concentrações de COT ($1233,33 \text{ mgL}^{-1}$), DQO ($3565,0 \text{ mgL}^{-1}$) e $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,099$. Diante da baixa biodegradabilidade do chorume ($\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0,2$), utilizou-se a ozonização catalítica, em presença de ferro, em sistema contínuo, como uma alternativa para viabilizar o tratamento deste efluente. Diversas configurações de reatores foram avaliadas, sendo utilizados, inicialmente, reatores contínuos rudimentares (PVC). As avaliações reacionais e operacionais dos protótipos possibilitaram a elaboração de um reator construído com bases conceituais de engenharia, confeccionado em vidro borossilicato, e em dois módulos: o corpo do reator com duas entradas, sendo uma de alimentação, localizada acima, e a outra de introdução de ozônio, que foi feita por meio de um difusor de vidro sinterizado na base do reator. O segundo módulo foi feito para garantir que a espuma formada durante a reação fosse eliminada pela quebra da tensão através de ar comprimido, retornando-a, sob a forma líquida, ao sistema. As avaliações iniciais da ozonização catalítica do chorume *in natura*, para a verificação da potencialidade deste tratamento, foram realizadas sem o uso de um planejamento experimental, sendo o melhor resultado obtido na ordem de 72,64 % para a redução de COT. Após a seleção do reator de ozonização para o processo contínuo e a escolha do íon ferroso como catalisador, foi elaborado um planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) para avaliação das variáveis (potência, vazão de saída do reator, concentração de Fe^{2+} , pH), no qual, o melhor resultado para a redução de COT foi de 59,38%. Este desempenho inferior para a redução de COT pode ser atribuído à substituição do gás de oxigênio puro por ar comprimido, reduzindo a vazão mássica de ozônio disponível para o tratamento. Entretanto, este processo pode ser viabilizado no tratamento prévio do chorume, pois a ozonização proporcionou uma elevada redução de DQO na ordem de 82,3 % e um aumento de 74,4% na biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,389$) do chorume, podendo torná-lo potencialmente tratável por processos convencionais.

Palavras-chave: Tratamento de Efluente; Chorume; Ozonização Catalítica, Processo Contínuo, Íon-Ferroso.

ABSTRACT

BRITO, R. A. **Catalytic ozonation of the leachate from the Landfill Cachoeira Paulista- SP in the presence of iron in a continuous system.** 2014. 219p. Dissertation (Master of Science) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Leachate is a liquid produced in the decomposition of solid waste and presents environmental risks due to the variety of polluting substances existing in the matrix. The *in natura* leachate used in this work was from the landfill of the city Cachoeira Paulista in the state of São Paulo, which was characterized with high concentrations of TOC (1233.33 mgL⁻¹) COD (3565.0 mg.L⁻¹) and BOD₅/COD = 0.099. Due to the low biodegradability of leachate (BOD₅/COD < 0.2), the catalytic ozonation in the presence of iron in a continuous system was used as a viable alternative for the treatment of this effluent. Several configurations of reactors were evaluated, and, initially, rudimentary continuous reactors (PVC) were used. The reactional and operational evaluations of the prototypes enabled the creation of a reactor built on conceptual foundations of engineering, that was made of borosilicate glass, and in two modules: the body of the reactor with two entries, one for feeding, located above, and the other one for ozone introduction, made through a sintered glass diffuser at the bottom of the reactor. The second module was made to ensure that the foam formed during the reaction is eliminated by breaking the tension via compressed air, returning it, in liquid form, to the system. Initial assessments of the catalytic ozonation of the *in natura* leachate, to verify the potential of this treatment, were performed without the use of an experimental design, and the best result obtained was to reduce TOC on about 72.64 %. After selecting the ozonation reactor for continuous process and choosing ferrous ion as catalyst, a fractional factorial design (2⁴⁻¹) was prepared to evaluation the selected variables (potency, output flow of reactor, Fe²⁺ concentration, pH) in which the best result for the TOC reduction was 59.38%. This inferior performance for the TOC reduction can be associated to the replacement of pure oxygen gas by compressed air, reducing the ozone mass flow available to the treatment. However, this process can be made possible in the pretreatment of leachate, because the ozonation provided a high reduction of COD on about 82.3% and an increase of 74.4% on the biodegradability (BOD₅/COD = 0.389) of leachate, and that can make it potentially treatable by conventional methods.

Keywords: Effluent Treatment; Leachate; Catalytic Ozonation; Continuous Process; Ferrous Ion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo a forma de disposição final, em porcentagem da massa total.....	28
Figura 2 – Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo a forma de disposição final, em porcentagem do número de municípios.....	28
Figura 3- Esquema simplificado da poluição causada por um lixão à céu aberto ou vazadouro.	32
Figura 4 - Lixão de Gramacho em Duque de Caxias /RJ.	33
Figura 5- Esquema simplificado de um aterro controlado.....	34
Figura 6- Aterro controlado de Brazópolis-MG.....	35
Figura 7- Esquema simplificado de um aterro sanitário.	35
Figura 8- Ilustração esquemática de um aterro sanitário em três diferentes etapas.	36
Figura 9- Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista. Etapa final onde o lixo é compactado e recebe uma camada de terra.....	37
Figura 10- Ilustração do entorno do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista.....	38
Figura 11- Lagoa de recebimento de chorume do aterro de Cachoeira Paulista-SP.	40
Figura 12- Dreno vertical para queima de gás metano.....	41
Figura 13- Variação dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica.....	44
Figura 14- Esquema simplificado de uma lagoa anaeróbia.	67
Figura 15- Esquema simplificado de uma lagoa facultativa.....	68
Figura 16- Esquema simplificado de uma lagoa de maturação.	68
Figura 17- Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação.	73
Figura 18- Esquema que representa a geração de ozônio por Efeito Corona.	91
Figura 19- Cella unitária de TiO_2 . (a) Anatase (b) Rutilo.	100
Figura 20- Esquema eletrônico do processo fotoquímico da partícula de TiO_2 durante a fotocatalise heterogênea.....	102
Figura 21 - Bloco digestor utilizado na análise de DQO.....	112
Figura 22- Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH.....	117
Figura 23- Digestão Ácida da Amostra <i>in natura</i>	119
Figura 24- Espectrômetro de Absorção Atômica.....	120

Figura 25- Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de oxigênio e potência do ozonizador.	121
Figura 26 - Cilindro de Oxigênio, válvula de regulação de fluxo de oxigênio e gerador de ozônio (ozonizador) Ozone&Life, modelo 3.ORM.	124
Figura 27- Reator de poli(cloreto de vinila) de 2” de diâmetro, “Protótipo A”	129
Figura 28- Reator de poli(cloreto de vinila) de 3” de diâmetro, “Protótipo B”.....	132
Figura 29- Topo do Reator de poli(cloreto de vinila) de 3” de diâmetro, “Protótipo B”.....	133
Figura 30- Filtros de areia utilizado para remoção do precipitado.	134
Figura 31- Reator 1 de borosilicato de 3” de diâmetro, sendo utilizado no tratamento do chorume de aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP.	137
Figura 32- Reator de borosilicato de 3”, Reator 2. Tratamento de chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista/SP.....	139
Figura 33- Esquemático do Reator de borosilicato de 3”, Reator 2.	139
Figura 34 – Ilustração do <i>layout</i> do processo de tratamento de chorume por ozonização catalítica, em sistema contínuo.	141
Figura 35- Ilustração do aspecto físico do chorume <i>in natura</i> proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP.	148
Figura 36- Análise residual dos valores médios de redução do COT (%) obtido em cada experimento da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	162
Figura 37 -Probabilidade normal de redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.	163
Figura 38 -Histograma para a redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.	164
Figura 39- Efeitos principais dos fatores em relação à média de redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	165
Figura 40- Gráfico de Pareto para os efeitos avaliados no tratamento de chorume <i>in natura</i> por ozonização catalítica.....	167
Figura 41 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus potência e vazão de saída do reator para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	168

Figura 42 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus vazão de saída do reator e concentração de Fe^{2+} (g/L), para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.	169
Figura 43 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus potência e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	170
Figura 44 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus vazão de saída e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	171
Figura 45 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus concentração de Fe^{2+} (g/L) e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume <i>in natura</i> tratado por ozonização catalítica.....	172
Figura 46 - Ilustração do aspecto físico do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP após tratamento.....	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos Resíduos Sólidos segundo seu grau de biodegradabilidade	31
Tabela 2- Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos recebidos pelo Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista-SP	39
Tabela 3- Principais fatores que influenciam a composição do chorume em células de aterros sanitários.	45
Tabela 4- Íons que podem ser encontrados no chorume e possíveis fontes	46
Tabela 5- Composição típica de lixiviados de aterros jovens e velhos.....	47
Tabela 6- Características de aterros sanitários brasileiros.....	49
Tabela 7- Ácidos Voláteis e suas principais características	53
Tabela 8- Composição elementar média para os ácidos húmicos e fúlvicos.	55
Tabela 9- Definição dos vários termos das espécies de nitrogênio.	58
Tabela 10- Processos físicos e físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	71
Tabela 11- Potenciais de redução de algumas espécies.....	77
Tabela 12- Tipos de Processos Oxidativos Avançados (MORAIS, 2005).....	80
Tabela 13 – Propriedades do ozônio. Fonte: Metcalf; Eddy (2003)	91
Tabela 14 -Algumas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.....	93
Tabela 15- Características do TiO ₂ - Anatase e Rutilo.....	101
Tabela 16- Degradação do Chorume através de processo de fotocatalise heterogênea.	104
Tabela 17- Condições experimentais utilizadas em cada reator nos experimentos exploratórios	125
Tabela 18- Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório.....	126
Tabela 19- Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio.....	127
Tabela 20 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator “Protótipo A”	130
Tabela 21 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo A”	131
Tabela 22 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator “Protótipo B”	135

Tabela 23 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo B”	136
Tabela 24 -- Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator 1.....	138
Tabela 25 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator 1.....	138
Tabela 26 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator 2.	140
Tabela 27 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator 2.....	140
Tabela 28 - Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório e otimização do tratamento do chorume <i>in natura</i> do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP por ozonização catalítica, utilizando o planejamento fatorial fracionado.	142
Tabela 29 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} (com replicata e triplicata no ponto central) para o tratamento do Chorume por ozonização catalítica por meio dos fatores potência (A), vazão de saída do reator (B), concentração do íon ferroso (C) e pH (D).	143
Tabela 30 - Condições de Vazão e Preparo da Solução Catalítica para cada experimento do planejamento	145
Tabela 31 - Caracterização físico-química do chorume <i>in natura</i> do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP.....	147
Tabela 32 - Aferição do ozonizado utilizando como fonte de oxigênio, gás de oxigênio puro.	150
Tabela 33 - Aferição do ozonizador utilizando ar comprimido como fonte de oxigênio.....	152
Tabela 34 - Comparativo entre as vazões mássicas de ozônio gerada por fontes diferentes de oxigênio: gás puro e ar comprimido.	153
Tabela 35 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Protótipo A.	155
Tabela 36 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Protótipo B.....	156
Tabela 37 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Reator 1.	158
Tabela 38 - Concentração de ferro (mg.L^{-1}) nas amostras obtidas para o ensaio realizado no Reator 1.....	158
Tabela 39 - Redução de COT (%) para os ensaio realizado no Reator 2.	159
Tabela 40 - Características dos reatores utilizados, vantagens e desvantagens operacionais.....	160
Tabela 41 - Variação da redução de COT (%) em função dos fatores e níveis para o planejamento fatorial fracionado, para o tratamento de chorume <i>in natura</i> por ozonização catalítica.	161

Tabela 42 - Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático obtido no planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) para o tratamento de chorume <i>in natura</i> por ozonização catalítica.....	166
Tabela 43 - Análise de variância (ANOVA) obtida para os valores médios de redução de COT (%) para o fatorial fracionado (2^{4-1}) no tratamento de chorume <i>in natura</i> por ozonização catalítica.	166
Tabela 44 - Caracterização físico-química do Chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP, após tratamento por ozonização catalítica	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
ANOVA	Análise de variância
AVT	Ácidos Voláteis Totais
AWWA	American Water Works Association
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH ₄	Metano
CI	Carbono Inorgânico
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias de incubação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica Chama
EAA – FG	Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fe ⁰	Ferro metálico
Fe ²⁺	Íon ferroso
Fe ³⁺	Íon férrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LOB	Departamento Básico e Ciências Ambientais
LOM	Departamento de Materiais
LOQ	Departamento de Química
LOT	Departamento de Bioquímica
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POAS	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)

pH	Potencial hidrogeniônico
Sc	Semicondutor
SD	Sólidos dissolvidos
SS	Sólidos em suspensão
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
•OH	Radical Hidroxila
O ₃	Ozônio
O ₂	Oxigênio
•O ₂	Ânion superóxido
°C	Grau Celsius
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultra-Violeta

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	23
2 – OBJETIVOS	25
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)	26
3.1.1 A problemática dos resíduos sólidos.....	26
3.1.2 Classificação e características importantes para os RSU	29
3.1.3. Classificação dos resíduos sólidos quanto a sua disposição.....	31
3.1.3.1 Lixão ou vazadouro à céu aberto	31
3.1.3.2 Aterro controlado	34
3.1.3.3 Aterro sanitário	35
3.1.3.4 Aterro sanitário de Cachoeira Paulista/SP	38
3.2 – Líquidos Percolados ou Lixiviados de Aterros Sanitários.	41
3.2.1. Fases de decomposição de matéria orgânica (MO) e geração de chorume.....	42
3.2.3. Características e composição do chorume	45
3.2.3.1 Fatores que influenciam na composição do chorume	45
3.2.3.2 Características físico-químicas e microbiológicas	50
3.2.3.3 Biodegradabilidade do lixiviado	61
3.3 – Métodos convencionais de tratamento do chorume	63
3.3.1. Tratamento biológico	63
3.3.1.1 Recirculação do Chorume no aterro.....	64
3.3.1.2 Lodos Ativados	64
3.3.1.3 Filtros Biológicos.....	65
3.3.1.4 Lagoas de aeração	65
3.3.1.5 Lagoas de estabilização.....	66
3.3.1.6 Reator Anaeróbio	69
3.3.1.7 Processos aeróbios/anaeróbios	69
3.3.1.8 Tratamento de Chorume com Processos Biológicos.....	69
3.3.2. Tratamento físico e físico-químico	70
3.3.2.1 Coagulação/floculação/sedimentação	72
3.3.2.3. Adsorção	75
3.3.2.4. Evaporação.....	75

3.3.2.5 Remoção de poluente por arraste com ar (<i>air stripping</i>)	76
3.4 Processos Oxidativos Avançados	76
3.4.1 Vias de reação do radical hidroxila com a carga orgânica	78
3.4.1.1 Abstração de Átomo de Hidrogênio	78
3.4.1.2 Adição Eletrofílica.....	78
3.4.1.3 Transferência eletrônica	79
3.4.1.4 Reações radical-radical.....	79
3.4.2 Processos Oxidativos Avançados: Sistema Homogêneo.....	80
3.4.2.1 Sistemas H ₂ O ₂ /UV.....	81
3.4.2.2 Sistemas H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton).....	83
3.4.2.3 Sistemas Foto-Fenton	87
3.4.2.4 Ozonização	89
3.4.2.4.1 Características do ozônio (O ₃).....	89
3.4.2.4.2 Sistemas O ₃ /H ₂ O ₂	94
3.4.2.4.3 Ozonização catalítica homogênea (Tema Central)	95
3.4.3 Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos.....	99
3.4.3.1 Sistema UV / TiO ₂	100
3.4.3.2 Sistema UV / ZnO	104
3.4.4 Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	106
3.4.4.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	106
3.4.4.2 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados	107
3.5 Planejamento de Experimentos	107
3.5.1 Planejamento Fatorial Fracionado 2 ^{k-p}	108
4 – MATERIAL E MÉTODO.....	109
4.1 Amostragem e preservação.....	109
4.2 Reagentes e equipamentos.....	110
4.2.1 Reagentes.....	110
4.2.2 Equipamentos básicos	110
4.3 Análises físico-químicas empregadas na caracterização do chorume <i>in natura</i>	110
4.3.1 Determinação de pH.....	111
4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	111
4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	112
4.3.4 Determinação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV).....	113

4.3.4.1 Sólidos Totais (ST)	113
4.3.4.2 Sólidos Totais Fixos (STF)	114
4.3.5 Determinação de Nitrogênio	115
4.3.6 Determinação de Fósforo Total.....	115
4.3.7 Análise do Carbono Orgânico Total (COT).....	116
4.3.8 Determinação de Cor.....	117
4.3.9 Óleos e Graxas	117
4.3.10 Medida de Turbidez	118
4.3.11 Espectrometria de Absorção Atômica – Determinação de Elementos Metálicos (APHA-AWWA, 1998)	118
4.4 Tratamento do Chorume <i>in natura</i> do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP por ozonização catalítica homogênea em sistema contínuo	120
4.4.1 Aferição do Ozonizador	120
4.4.1.1 Quantificação da concentração de O ₃	122
4.4.2 Desenvolvimento do reator (delineamento do reator adequado).....	123
4.4.2.1 Reator de poli(cloreto de vinila) (PVC) de 2’’ – Protótipo A	128
4.4.2.2 Reator de poli(cloreto de vinila) (PVC) de 3’’ – Protótipo B	131
4.4.2.3 Reator de Borosilicato de 3’’ – Reator 1.....	136
4.4.2.4 Reator de Borosilicato de 3’’ – Reator 2.....	138
4.5. Planejamento Experimental	142
4.5.1 Aplicação do método fatorial fracionado (2 ⁴⁻¹)	142
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	146
5.1. Caracterização físico-química do chorume <i>in natura</i> proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP	146
5.2 Resultados Aferição do Ozonizador.....	148
5.2.1 Cálculo pra a aferição do Ozonizador tendo-se como fonte de oxigênio, gás de oxigênio (puro), com vazão regulada em ½ L.h ⁻¹ :	148
5.2.1.1 Padronização Tiosulfato de Sódio Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1 eq. L ⁻¹	148
5.2.1.2 Cálculo aferição Ozonizador.....	149
5.2.2 Aferição do Ozonizador utilizando-se de ar comprimido como fonte de oxigênio (pressão de trabalho em 2 kgf/cm ²):.....	151
5.2.2.1 Padronização Tiosulfato de Sódio Na ₂ S ₂ O ₃ 0,025 eq. L ⁻¹	151
5.2.2.2 Cálculo aferição Ozonizador.....	151
5.3 Cálculo da Concentração da solução de Fe ³⁺ na solução original (Bauminas)	153
5.4 Discussões sobre o desenvolvimento do reator.....	154

5.4.1 Avaliação das características operacionais e reacionais dos reatores.....	154
5.4.1.1 Características operacionais e reacionais: Protótipo A.....	154
5.4.1.2 Características operacionais e reacionais: Protótipo B.....	155
5.4.1.3 Características operacionais e reacionais: Reator 1.....	157
5.4.1.4 Características operacionais e reacionais: Reator 2.....	159
5.5 Carbono Orgânico Total (COT) para a Matriz Experimental fatorial fracionado (2^{4-1}).....	160
5.6 Caracterização analítica do chorume tratado do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP...	172
6 – CONCLUSÕES.....	176
REFERÊNCIAS.....	178
ANEXO A.....	192
ANEXO B.....	194
ANEXO C.....	196
ANEXO D.....	199
ANEXO E.....	203
ANEXO F.....	210
ANEXO G.....	212
ANEXO H.....	217
ANEXO I.....	219

1 - INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados pela sociedade moderna é resolver a questão do lixo urbano. Com a intensificação do processo industrial, aliado ao crescimento da população e a conseqüente demanda por bens de consumo, o ser humano tem produzido grandes quantidades de resíduos, que na maioria das vezes são destinados a aterros sanitários (VILELA-RIBEIRO et al., 2009).

Nos aterros sanitários, o lixo passa por processos físicos, químicos e biológicos de decomposição, produzindo frações residuais gasosas e líquidas. A fração líquida é resultado da decomposição do lixo, aliado a fatores ambientais relacionados com o regime pluviométrico, a temperatura do aterro e a composição dos resíduos depositados. A ação de bactérias acelera a decomposição do lixo, enquanto que a percolação da água de chuva carrega os produtos de degradação para as camadas inferiores do aterro. Em geral, estima-se que o principal problema ambiental associado a este tipo de percolado está representado pelos compostos orgânicos xenobióticos, grande parte dos quais apresentam toxicidade elevada (PACHECO; PERALTA-ZAMORA, 2004).

O material percolado (chorume), proveniente de aterros sanitários pode conter grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante (não degradada por micro-organismos), onde o grupo de ácidos húmicos representa uma parcela importante deste material. O chorume também possui organoclorados e sais inorgânicos diversos (MORAIS; ZAMORA, 2005).

Os processos convencionais utilizados no tratamento do chorume são baseados em processos físico-químicos (adsorção e floculação) e biológicos, que apresentam elevada eficiência de depuração. Entretanto, pelos processos físico-químicos, as substâncias contaminantes não são degradadas, o que necessariamente implica na geração de fases sólidas (lodos) altamente contaminadas. No processo biológico (lodo ativado), existe a necessidade de longos tempos de residência (variando de dias até semanas) e baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes e coloridos (FREIRE et al., 2000), fazendo com que sua eficiência seja bastante discutida.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAS) surgem como uma alternativa para resolver ou maximizar a degradação do chorume, pois se baseiam na geração do radical hidroxila (altamente oxidante), podendo levar a completa mineralização de compostos orgânicos (formação de gás carbônico e água). O Ozônio e os processos

oxidativos avançados (POAS) relacionados, tais como O_3/UV , O_3/H_2O_2 O_3/TiO_2 , têm servido como alternativa para o tratamento de tais compostos, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental.

No tratamento do chorume utilizando os POAS, o ozônio destaca-se por apresentar excelentes resultados na remoção de cor, principalmente devido ao ataque direto aos grupos cromóforos. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenol, pesticidas, devido, principalmente ao elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes como o H_2O_2 ($E^\circ = 1,78 \text{ V}$). Em diversos trabalhos o tratamento com ozônio tem sido empregado como etapa de pré-tratamento ao sistema biológico (MARTINEN et al., 2002; WU et al., 2004) ou etapa de pós-tratamento a processos de coagulação/floculação (RAMIREZ; VELÁSQUEZ, 2004). Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (utilizando metais) e a fotocatalise heterogênea-ozônio (utilizando nanopartículas do semicondutor) constituem as mais recentes variações do processo de ozonização, encontradas na literatura (ALMEIDA et al., 2004).

A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. Dados da literatura indicam que a presença de íons metálicos aumenta a formação de radical hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes. Souza (2011) estudou o efeito do íon férrico na catálise do processo de ozonização do chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista – SP. Avaliou a potência do ozonizador, a vazão do ozônio e a concentração do íon férrico no processo. Obteve uma degradação máxima da demanda química de oxigênio (DQO) da ordem de 62% e carbono orgânico total de 77%. As condições otimizadas do processo formam vazão da corrente de O_2 alimentada ao gerador em 2 L h^{-1} , Potência do ozonizador em 50 W e a concentração do íon férrico igual a 100 mg.L^{-1} . Entretanto, dentre as referências consultadas, não foram encontrados artigos e correlatos sobre tratamentos de efluentes por ozonização em processos contínuos.

2 – OBJETIVOS

➤ *Objetivo Principal*

Este trabalho tem como objetivo principal a mineralização dos constituintes orgânicos do chorume proveniente de Cachoeira Paulista/SP, por meio da ozonização catalítica em presença de ferro, em sistema contínuo. Com este tratamento, visa-se o atendimento das especificações previstas na legislação para descarte do efluente em corpos receptores (rios).

➤ *Objetivos Específicos*

Especificamente, este trabalho tem como objetivos:

- Delinear um reator que atenda as condições operacionais ideais ao sistema contínuo de tratamento.
- Identificar os fatores mais significativos, tendo-se como variável-resposta a redução do percentual do Carbono Orgânico Total (COT).
- Caracterizar físico-quimicamente o chorume, antes e após a ozonização catalítica, por meio de métodos analíticos físico-químicos, espectrométricos e espectrofotométricos.
- Otimizar o processo de Ozonização Catalítica no tratamento do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista, partindo-se de um planejamento fatorial fracionado, para que após tratado, o efluente esteja de acordo com os padrões de qualidade exigidos pela legislação para descarte (Artigo 18 da CETESB e Resolução 430/11 CONAMA).

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são produzidos em atividades executadas em conglomerados de pessoas, sendo compostos por uma diversidade de materiais, sem possuir um padrão de composição (ZANTA; FERREIRA, 2003).

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

“Aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, 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”.

As suas características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a sua fonte ou atividade geradora. Fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais afetam o processo de geração dos resíduos sólidos, em relação à quantidade gerada quanto à sua composição qualitativa. Uma vez gerado o resíduo, a forma como é manejado, tratado e destinado pode alterar suas características de maneira, que em certos casos, os riscos à saúde e ao ambiente são potencializados (CASTILHO Jr, 2006).

3.1.1 A problemática dos resíduos sólidos

Em todo o mundo, a destinação inadequada dos sólidos tem se consolidado como um dos maiores problemas da atualidade. Países economicamente desenvolvidos deparam-se com um resíduo cada vez mais complexo em sua constituição e consequentes problemas relativos a seu tratamento. No Brasil, como em outros países em desenvolvimento, a globalização tem induzido ao consumo, mesmo nos pequenos e pobres aglomerados do interior, e os resíduos sintéticos cuja simples disposição sobre o solo frequentemente associada à queima a céu aberto, implicam em significativos impactos ambientais e riscos a saúde pública (LANGE et al., 2006).

A disposição incorreta ou o manuseio indevido de resíduos sólidos estão gerando ou podem gerar sérios problemas para o meio ambiente, inclusive provocando grande impacto nas águas subterrâneas (OLIVEIRA; PASQUAL, 2004).

Historicamente, existem três formas básicas adotadas pela sociedade urbana para a disposição final de resíduos sólidos: lixão ou vazadouro a céu aberto, aterro controlado e aterro sanitário (CASTILHO Jr., 2003).

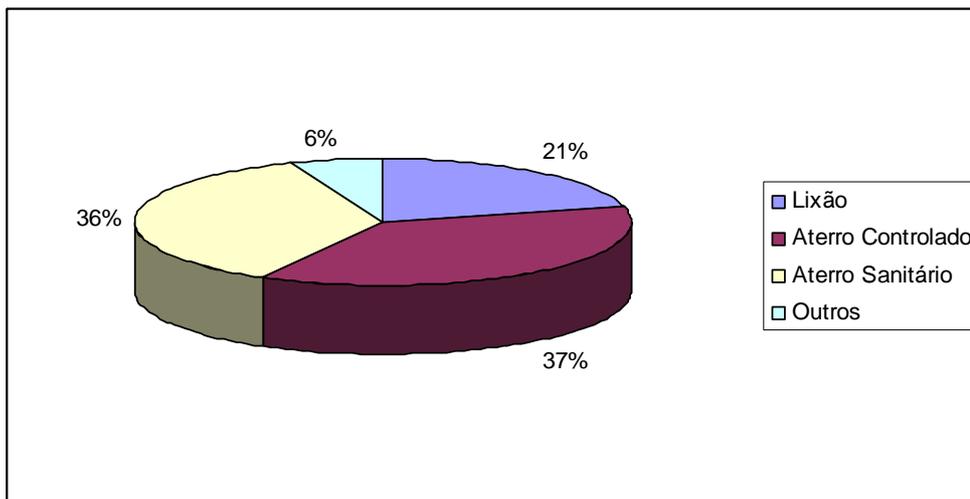
Os lixões ainda são uma prática muito comum de disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil (IBGE, 2000). Este processo caracteriza-se pela simples descarga de resíduos sobre o solo, a céu aberto, sem qualquer técnica de proteção ao meio ambiente, acarretando problemas de saúde pública, como consequência da proliferação de vetores (ratos, baratas, etc.). Esta forma de disposição está relacionada à liberação de maus odores e a poluição das águas superficiais e subterrâneas, pela infiltração do chorume (NAGALI, 2005).

Nos aterros controlados, os resíduos são cobertos periodicamente com terra. No entanto, o solo não é impermeabilizado e nem sempre existe sistema de drenagem dos líquidos percolados, tampouco captação de gases formados durante a decomposição dos resíduos sólidos. Devido a essas características a disposição do lixo em aterros controlados também foi considerada inadequada, principalmente pelo potencial poluidor representado pelo chorume que não é controlado neste tipo de destinação final (IBGE, 2000).

Aterro sanitário corresponde à forma de disposição no qual deve haver um controle dos impactos, através da impermeabilização do solo, recobrimento dos resíduos, sistema de drenagem de águas pluviais, sistema de drenagem e de tratamento dos efluentes líquidos e gasosos produzidos durante o processo de degradação dos resíduos (MANAHAN, 1999).

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), realizada em 2000 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população brasileira produzia diariamente 230.000 toneladas de resíduos sólidos, domiciliares e/ou públicos. Só na cidade de São Paulo, a geração de lixo urbano atingia cerca de 15.000 toneladas por dia, o que pode ser traduzido por uma média de 1,5 kg de resíduo sólido por habitante a cada dia. A quase totalidade destes é disposta no solo, ou seja, na forma de aterros sanitários, aterros controlados ou vazadouros a céu aberto. A Figura 1 mostra a distribuição da disposição dos resíduos gerados no Brasil.

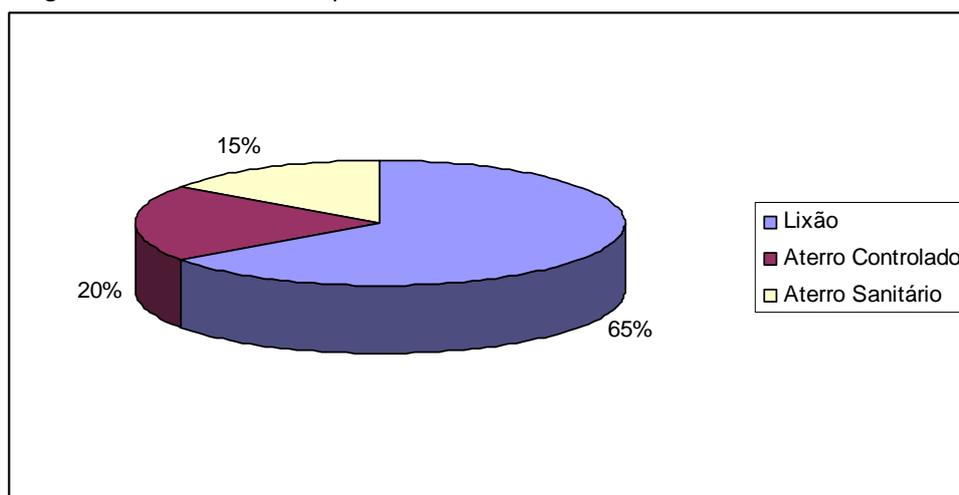
FIGURA 1– Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo a forma de disposição final, em porcentagem da massa total.



Fonte: IBGE, 2000.

A Figura 1 mostra um quadro bastante otimista, em que mais de 70 % dos resíduos gerados são dispostos de forma a gerar o menor impacto possível. No entanto, uma imagem diferente surge quando a disposição dos resíduos é analisada por município, conforme mostra a Figura 2. Observa-se que a maior parte dos municípios usa o lixão como forma de disposição dos lixos.

FIGURA 2 – Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo a forma de disposição final, em porcentagem do número de municípios.



Fonte: IBGE, 2000.

A discrepância entre as Figuras 1 e 2 se explica devido ao fato de que a maior parte dos resíduos é gerada nas grandes cidades e regiões metropolitanas, que dispõem de mais recursos financeiros e estão sujeitas a uma fiscalização ambiental mais efetiva. Os

aterros dessas cidades, de grande porte, recebem proporcionalmente mais resíduos do que os lixões dos pequenos municípios.

Dentro da realidade brasileira, tanto sob o ponto de vista técnico como econômico, os aterros sanitários consolidam-se como a opção mais viável para a disposição de resíduos urbanos, desta forma, há diversas políticas de substituição dos lixões por aterros. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriunda dos resíduos: o gás do aterro e o lixiviado. Entretanto, minimizar não é sinônimo de eliminar, de modo que o aterro por si só não consegue resolver todos os problemas gerados pelos resíduos sólidos.

3.1.2 Classificação e características importantes para os RSU

As classificações do resíduo não diferem muito entre os profissionais que atuam na área e entre os órgãos de fiscalização e controle. Entretanto, convém assinalar que um resíduo pode se enquadrar em mais de uma classificação.

Além de se classificar a procedência do resíduo, para o seu gerenciamento seguro é preciso que seja feita sua caracterização. São várias as formas possíveis de se caracterizar os resíduos. Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), pode ser:

- Por sua natureza física: seco ou úmido;
- Por sua composição química: orgânico ou inorgânico;
- Por seu grau de aproveitamento: reciclável, reutilizável;
- Pelos riscos potenciais ao meio ambiente: perigosos, não perigosos, não inertes e inertes (ABNT, 2004).

Para fins do presente trabalho, será classificado como Resíduo Sólido Urbano os resíduos classificados segundo sua origem em:

- Domiciliares, provenientes de residências (casas e apartamentos);
- Comerciais, provenientes de lojas, restaurantes, mercados e supermercados, escritórios, hotéis, etc.;
- Institucionais, originados em escolas e instituições governamentais;
- Serviços municipais, resultantes de podas e manutenção de jardins, praças públicas, áreas de recreação, varrição de ruas, etc.;
- Construções, que são os entulhos resultantes das obras civis;

- Serviço de saúde, incluindo hospitais, clínicas, laboratórios, farmácias, núcleos de saúde, ambulatórios, etc.;
- Industriais, originados nos processos industriais dentro da área urbana, sejam perigosos ou não.

Resíduos oriundos da indústria, mas advindos dos setores administrativos, de refeitórios e de ambulatórios médicos, podem ser incluídos na categoria de resíduos sólidos domésticos.

Resíduos originados das atividades agropastoris pertencem a um grupo de resíduos denominados agrícolas, inclusive das agroindústrias. Incluem-se, neste caso, alguns resíduos perigosos, tais como, embalagens de defensivos agrícolas e de adubos, e respectivos produtos quando vencidos.

Resíduos especiais, originados nos portos e aeroportos, resultantes de viagens internacionais, seguem normas específicas de destinação.

A classificação quanto às propriedades físicas, químicas e biológicas dos resíduos é de grande importância para análise, concepção e dimensionamento dos elementos constituintes do sistema de manejo dos resíduos sólidos. Possibilitam a escolha de alternativas para a coleta, tratamento e destinação, assim como os equipamentos envolvidos.

A NBR 8419/92 define os resíduos sólidos urbanos (RSU) como resíduos sólidos gerados em um aglomerado urbano, excetuados os resíduos industriais perigosos, hospitalares sépticos e de aeroportos e portos.

Segundo a sua periculosidade, os RSU são classificados em:

- a) Resíduos Classe I – Perigosos
- b) Resíduos Classe II – Não Perigosos
 - Classe II A- Não inertes
 - Classe II B- Inertes

Os resíduos perigosos (Classe I) oferecem riscos à saúde pública podendo apresentar características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Os resíduos não perigosos e não inertes (Classe II A) podem apresentar biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e não se enquadram na Classe I ou Classe II B. Como exemplo destes resíduos tem-se o resíduo sólido domiciliar.

Por fim, os resíduos não perigosos e inertes (Classe II B), são aqueles que ao ser submetido a ensaios com água destilada não têm seus constituintes solubilizados de modo a ultrapassar a concentração de potabilidade da água (ABNT, 2004).

Também podem ser classificados segundo seu grau de biodegradabilidade, conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1- Classificação dos Resíduos Sólidos segundo seu grau de biodegradabilidade

<i>Classificação</i>	<i>Tipo de Resíduo</i>
Facilmente degradável	Matéria orgânica
Moderadamente degradável	Papel, papelão e outros produtos celulósicos
Difícilmente degradável	Tecido, couro, borracha e madeira
Não degradável	Vidro, metal, plástico, pedras, terras e outros

Fonte: ABNT (2004)

No entanto, as principais características de interesse para a seleção de procedimentos, processos e técnicas de tratamento são: taxa de geração, composição gravimétrica, peso específico, carbono, nitrogênio, potássio, enxofre, teor de sólidos totais fixos, sólidos voláteis, teor de umidade, tamanho da partícula, compressividade, poder calorífico e potencial hidrogeniônico (pH). A presença de micro-organismos patogênicos ou de substâncias constituintes que, respectivamente, possam tornar os resíduos contaminados biologicamente ou quimicamente, também deve ser avaliada. Em resumo, o conhecimento das características e da classificação dos resíduos sólidos é um dos subsídios para o prognóstico de estratégias de gerenciamento de resíduos. O gerenciamento adequado minimiza possíveis impactos ambientais e prejuízos à saúde pública, decorrentes da liberação de emissões gasosas e líquidas associadas às características dos resíduos sólidos (CASTILHO Jr., 2006).

3.1.3. Classificação dos resíduos sólidos quanto a sua disposição

A disposição dos resíduos sólidos, quanto à classificação em relação a sua toxicidade em função dos materiais presentes, é dividida em três tipos: lixão, aterro controlado e aterro sanitário.

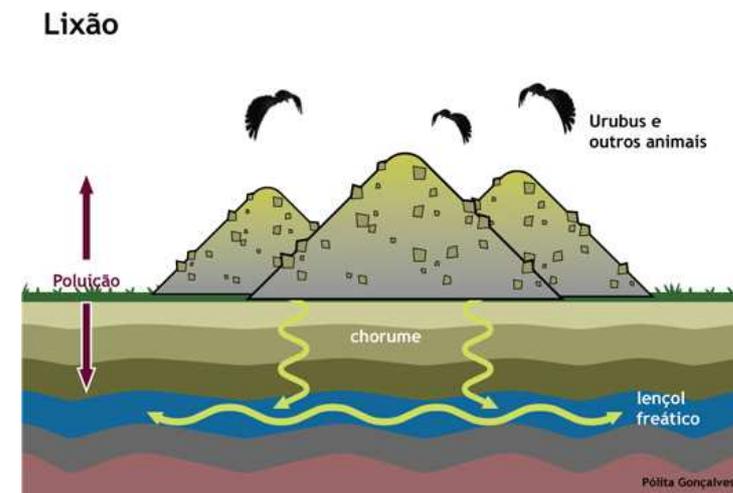
3.1.3.1 Lixão ou vazadouro à céu aberto

Em muitas localidades ainda é utilizado o lixão como forma de disposição final dos resíduos sólidos urbanos. Entretanto, os governos municipais vêm mudando essa situação e

passaram a construir os aterros sanitários, mesmo que em sistema de consórcio entre cidades. Os aterros são locais propriamente escolhidos e preparados para receber a destinação correta do resíduo, minimizando o impacto ambiental (SOUZA, 2005).

O lixão é a forma de disposição final inadequada dos resíduos sólidos, onde o lixo coletado é lançado diretamente sobre o solo sem qualquer controle e sem quaisquer cuidados ambientais, poluindo tanto o solo, quanto o ar e as águas subterrâneas e superficiais das vizinhanças, originando incêndios espontâneos ou provocados (PEIXOTO et al., 2008). Geralmente é um depósito a céu aberto, onde proliferam vetores (ratos, baratas e outros). A Figura 3 ilustra o perfil esquemático de um lixão ou vazadouro a céu aberto, ilustrando que este tipo de disposição causa diversos tipos de poluições, deixando o ambiente suscetível aos impactos negativos dos RSU.

FIGURA 3- Esquema simplificado da poluição causada por um lixão à céu aberto ou vazadouro.



Fonte: PROIN/CAPES, 1999.

A Figura 4 mostra o lixão de Gramacho (Duque de Caxias-RJ), onde os trabalhadores dividem espaço com os urubus. Esse lixão, considerado o maior lixão à céu aberto da América Latina, teve suas atividades encerradas em junho de 2012. No entanto, os impactos negativos causados pelo depósito inadequado de 70 milhões de toneladas de lixo realizados pela prefeitura do Rio de Janeiro e outro oito municípios da região durante os 34 anos de atividades, perdurarão por um longo período. O lixo do município do Rio, que antes era despejado em Gramacho, agora é encaminhado para a Central de Tratamento de Resíduos, em Seropédica/RJ (Economia, Jornal O Globo, 2012, texto digital).

FIGURA 4 - Lixão de Gramacho em Duque de Caxias /RJ.



Fonte: Foto de Christophe Simon/AFP, O Globo.

Pode-se inferir que, dentre outros fatores, o encerramento das atividades do lixão de Gramacho é em atendimento a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei nº 12.305), sancionada em 02 de agosto de 2010. Essa lei prevê uma série de responsabilidades à União, estados, municípios e iniciativa privada. Aos municípios, cabe estabelecer sistema de coleta seletiva e a construção de aterros sanitários ambientalmente adequados, em substituição aos lixões à céu aberto. Dentre outras determinações, estipula como diretriz a substituição de lixões do Brasil por aterros sanitários até 2014 (Agência Brasil/Ministério do Meio Ambiente).

Segundo o Instituto de Pesquisa Economia Aplicada (IPEA), por meio de relatório divulgado em 2012, apontou que o Brasil possuía 2906 lixões distribuídos por 2810 municípios, que precisavam ser eliminados em dois anos. O relatório apontou ainda que o maior número de municípios com lixões está localizado na região Nordeste, sendo ao todo 1598 municípios, o que equivale a 89 % do total das cidades da região (IPEA, 2012). Entretanto, a meta de erradicar os lixões existentes no Brasil no primeiro prazo estabelecido pela lei não foi alcançado. Um balanço divulgado pelo IPEA mostra que ainda existem 2507 lixões e que 45 % dos municípios adotam esta forma para destinação final de seus resíduos. Estima-se que para a progressão atual de implantação dos aterros sanitários, serão necessários mais 20 anos para a substituição total dos lixões existentes no Brasil. Atualmente, 40,7% dos municípios adotam o aterro sanitário como forma de disposição

final dos resíduos, recebendo cerca de 60% dos resíduos gerados pela população brasileira (IPEA, 2014).

3.1.3.2 Aterro controlado

A diferença entre o aterro controlado e o lixão está na forma em que o material é depositado e guarnecido. Neste tipo de aterro utiliza-se de alguns princípios de engenharia, cobrindo os resíduos sólidos urbanos (RSU) com uma camada de material inerte na conclusão da jornada. Apesar dos cuidados tomados no processo, há a possibilidade da produção de poluição, embora esta seja localizada, visto que, durante a preparação do terreno para o recebimento dos resíduos não se tem a preocupação com a impermeabilização (PEIXOTO et al., 2008). Este descuido acaba comprometendo o lençol freático, pois, há a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, devido à falta de um sistema de coleta do percolato, além de possibilitar perigos de explosão devido à formação de bolsões de gases (REGO et al., 2002). A Figura 5 apresenta o perfil esquemático do aterro controlado, pode-se observar que este tipo de disposição minimiza os impactos negativos dos RSU, quando comparado ao lixão, no entanto, as técnicas utilizadas ainda são insuficientes para torná-los próximos a valores nulos. A Figura 6 apresenta uma foto do aterro controlado da cidade de Brasópolis-MG, etapa de recobrimento.

FIGURA 5- Esquema simplificado de um aterro controlado.



Fonte: PROIN/CAPES, 1999.

FIGURA 6- Aterro controlado de Brazópolis-MG.



Fonte: LIMA, 2008.

3.1.3.3 Aterro sanitário

Essa é a forma de disposição de resíduos sólidos no solo, fundamentados em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, as quais permitem um confinamento seguro em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública (REGO et al., 2002). A Figura 7 ilustra o perfil esquemático de um aterro sanitário, no qual, as técnicas utilizadas para a disposição dos resíduos possibilitam que seus impactos sejam minimizados ou até mesmo inexistentes.

FIGURA 7- Esquema simplificado de um aterro sanitário.



Fonte: PROIN/CAPES, 1999

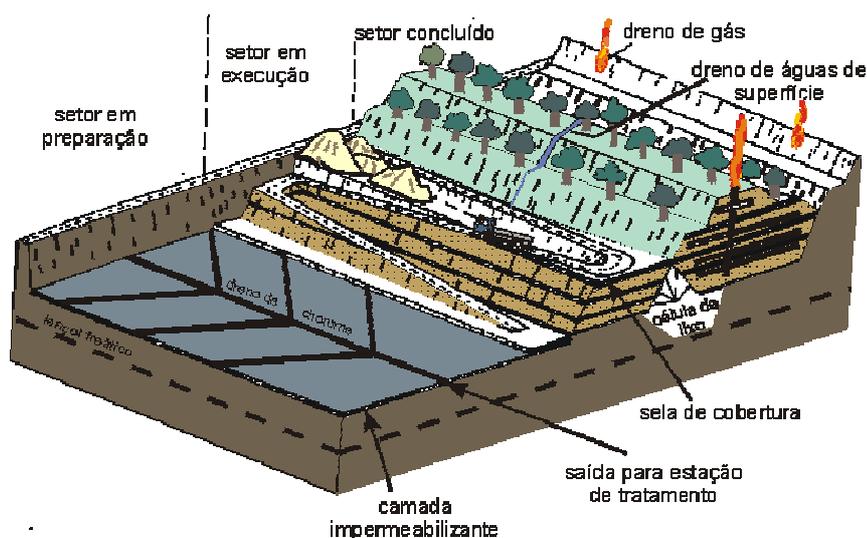
Os aterros sanitários são constituídos por células, local onde os resíduos são armazenados dentro do aterro, e devem ser construídos em locais distantes de zonas

urbanas, devido aos odores desagradáveis e a proliferação de vetores (animais que podem transmitir doenças, como roedores, moscas, entre outros), e cursos d'água. Eles devem possuir, preferencialmente, uma vida útil superior a 10 anos e o seu monitoramento deve prosseguir após o seu encerramento durante um período considerável evitando processos de degradação e permitindo a sua adequada recuperação ambiental e reintegração à paisagem (FERREIRA, 2010).

A implantação de um aterro sanitário passa por diversas etapas, desde a escolha da área (evitando locais com solos excessivamente permeáveis ou com lençol freático no seu nível máximo muito próximo à superfície), elaboração do projeto, a obtenção do licenciamento ambiental junto ao órgão competente, limpeza do terreno, obras de terraplanagem, construção dos acessos, impermeabilização do solo (utilizando camadas de solo argiloso compactado com camada superior formado por membranas sintéticas, frequentemente Polietileno de Alta Densidade – PEAD) e a implantação de uma rede de drenagem para o chorume, com tubulação para drenagem dos gases dispostos no sentido vertical (IPT/ CEMPRE, 2000).

A Figura 8 mostra o esquema de um aterro sanitário em três diferentes etapas: preparação, recebimento do RSU e recomposição da cobertura.

FIGURA 8- Ilustração esquemática de um aterro sanitário em três diferentes etapas.



. Fonte: Proin/Capes & Unesp/IGCE, 1999.

Na Figura 9 vê-se a etapa final do processo, na qual, os resíduos sólidos são espalhados e compactados antes de receber uma camada de terra como cobertura.

FIGURA 9- Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista. Etapa final onde o lixo é compactado e recebe uma camada de terra.



Fonte: SOUZA, 2011.

Segundo a CETESB (1997), as principais vantagens do aterro sanitário são:

- custo de investimento muito menor que o requerido por outras formas de tratamento de resíduos;
- custo de operação muito menor que o requerido pelas instalações de tratamento de resíduos;
- método completo, pois não apresenta rejeitos ou refugos a serem tratados em outras instalações;
- flexibilidade operacional, sendo capaz de operar bem mesmo ocorrendo flutuações nas quantidades de resíduos a serem aterradas.

Apesar das vantagens, os aterros sanitários também possuem algumas desvantagens:

- não tratam os resíduos, consistindo numa forma de armazenamento no solo;
- requerem áreas cada vez maiores;
- a operação sofre ação das condições climáticas;
- apresentam risco de contaminação do solo e da água subterrânea.

Além dos itens elencados pela CETESB, o aterro sanitário possibilita a recuperação de biogás (mistura de dióxido de carbono, metano e traços de outros constituintes) que pode ser utilizado na geração de energia. No entanto, o aterro gera também o chorume, que precisa ser devidamente gerenciado para evitar a contaminação do solo.

3.1.3.4 Aterro sanitário de Cachoeira Paulista/SP

O aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP está localizado na Estrada Municipal Fiuta, Sitio Pai Joaquim, km 4, Bairro do Jardim. Suas atividades foram iniciadas em 16 de junho de 2006. A empresa responsável pelo aterro é a Vale Soluções Ambientais (VSA). Segundo a VSA, o terreno disponibilizado para a atividade possui condições ideais de relevo e planialtimetria, perfazendo um total de 500 mil m². Garantem ainda que, previamente a instalação do aterro, foram realizados diversos estudos arqueológicos, geológicos, biológicos e higrométricos, para atendimento das exigências legais e também para ratificação da segurança e confiabilidade do empreendimento. No aterro existe também uma reserva legal, na qual estão sendo mantidas as plantas, árvores e animais nativos da região. Todo o entorno do aterro sanitário possui uma cobertura de eucalipto, como pode ser observado na Figura 10.

FIGURA 10- Ilustração do entorno do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista.



Fonte: SOUZA, 2011.

Segundo normas da ABNT/BR 10004 de 2004, a Vale Soluções pode receber resíduos de classe II A e classe II B. O aterro sanitário não pode receber resíduos de classe

I que são aqueles que apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente. Segundo André Luiz Galvão Rodrigues, gerente da unidade, o aterro de Cachoeira Paulista possui capacidade para receber 350 t de resíduo/dia e que atualmente recebe todo o resíduo gerado pelas cidades de Canas, Lorena, Guaratinguetá, Lavrinhas, Cachoeira Paulista, Potim, Queluz, Cunha e Aparecida. Além, da metade do volume gerado pelas cidades litorâneas de Caraguatatuba-SP e São Sebastião-SP (Informação verbal).

Com base na Tabela 2, que apresenta a composição gravimétrica dos resíduos recebidos pelo aterro e as características de cada componente, pode-se observar que 65 % de todo resíduo recebido no aterro de Cachoeira Paulista constitui-se em matéria orgânica. Essa característica influi de forma impactante nas características finais do chorume proveniente deste aterro.

Tabela 2- Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos recebidos pelo Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista-SP

<i>MATERIAL</i>	<i>Composição dos resíduos (%)</i>	<i>Característica</i>
PAPELÃO	9,6	MATERIAIS POTENCIALMENTE REICLÁVEIS
PAPEL	8,4	
VIDRO	3,0	
PLÁSTICO PET	1,8	24%
PLÁSTICO FILM	2,4	
PLÁSTICO PAD	0,96	REJEITOS
TETRAPACK	1,2	
METAL	1,2	9%
ALUMÍNIO	0,07	
PLÁSTICO MISTO	1,44	
OUTROS MATERIAIS	3	
MATÉRIA ORGÂNICA	65,00	MATÉRIA ORGÂNICA 67,00%
TOTAL	100,00	100,00

Fonte: RODRIGUES, 2011.

O processo de tratamento dos resíduos inicia-se com a entrada de um caminhão que coleta o lixo diretamente das casas das pessoas ou estabelecimento. É feito um controle na entrada e efetuada a pesagem, depois o veículo desloca-se para o local onde o lixo será

depositado. Após a descarga dos resíduos o veículo retorna onde será pesado novamente para obter a diferença entre o peso líquido da quantidade de resíduo depositado. Os resíduos são empilhados, compactados para diminuir a área e prolongar à vida útil do aterro e proporcionar a firmeza do terreno. Também é feita a cobertura dos resíduos com uma camada de solo (material inerte). Segundo a VSA, o solo e a água do aterro não são contaminados, pois existe uma manta de polietileno de alta densidade (PEAD), drenos e um tanque onde o chorume é despejado e monitorado mensalmente por meio de análises físico-químicas fiscalizadas pela CETESB, sendo que nas últimas 4 auditorias realizadas pelo órgão regulador, o aterro recebeu nota máxima. O chorume é coletado diariamente da lagoa de capacidade máxima de 210 m³ pela própria empresa VSA, em caminhões com capacidade de 30 m³, e levados até a ETE da cidade de Guaratinguetá-SP, no Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Guaratinguetá (SAAEG), onde o mesmo é tratado biologicamente em sistema de lodo ativado. Foi relatado que existe um projeto que visa a substituição dessa lagoa por tanques selados para que sejam minimizados os possíveis problemas causados pelo chorume quando exposto, tal como, emissão de odores desagradáveis (informação verbal). A Figura 11 mostra a lagoa onde é recolhido o chorume.

FIGURA 11- Lagoa de recebimento de chorume do aterro de Cachoeira Paulista-SP.



Fonte: Arquivo pessoal.

O aterro tem capacidade de instalação para 15 células, atualmente estão utilizando a 4ª célula e ainda, mesmo na célula mais antiga não há formação de gás metano em

quantidade suficiente para queima. Os drenos verticais presentes para queima do gás foram estreitados para que seja detectada a formação do gás metano (Figura 12).

FIGURA 12- Dreno vertical para queima de gás metano.



Fonte: Arquivo Pessoal.

3.2 – Líquidos Percolados ou Lixiviados de Aterros Sanitários.

Um grande problema que ocorre nos aterros sanitários é a formação de chorume, que é o líquido de coloração escura e de odor desagradável produzido pela matéria orgânica durante o processo de degradação biológica.

A NBR 8419/92 define sumeiro ou chorume como sendo o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada recalcitrância na degradação bioquímica. A mesma norma delibera que lixiviação é o deslocamento ou arraste, por meio líquido, de certas substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos (COSTA, 2002).

No presente trabalho preferiu-se utilizar a denominação “lixiviados” de aterros sanitários ao invés de “líquidos percolados” ou somente “percolados” de aterros sanitários, por acreditar que esta denominação define melhor este líquido e também para se padronizar com as definições internacionais, uma vez que em Portugal e nos países de língua espanhola também de utiliza o termo lixiviados, na França se utiliza o termo lixiviat e, nos países de língua inglesa se utiliza o termo leachate, e assim por diante.

Após a precipitação pluviométrica sobre a massa de resíduos, o fluxo de água pelos vazios da massa sólida determina o seu contato e mistura com o chorume, resultando em um líquido que apresenta vários tipos de poluentes: compostos orgânicos biodegradáveis e

não biodegradáveis, compostos nitrogenados, sólidos em suspensão e, em alguns casos, metais pesados e compostos tóxicos, entre outros. Este líquido, ou essa mistura de líquidos, conceitua-se modernamente como lixiviado (BIDONE, 2008).

Os líquidos percolados ocupam, juntamente com os gases, os interstícios existentes na fase sólida do aterro sanitário. Eles são produzidos como consequência de uma complexa gama de interações entre fatores relacionadas com o local de disposição do lixo (geológicos, hidrogeológicos, hidrometeorológicos, topográficos, composição do rejeito, compactação das células, impermeabilização e cobertura vegetal) (SCHALCH, 1992).

3.2.1. Fases de decomposição de matéria orgânica (MO) e geração de chorume.

De acordo com Souza (2005), as fases de degradação dos resíduos sólidos podem ser classificadas da seguinte maneira: Fase I: Degradação aeróbica ou Hidrólise; Fase II: Hidrólise e Fermentação; Fase III: Acetogênica; Fase IV: Metanogênica; Fase V: Oxidação.

Fase I - Esta fase de decomposição pode durar apenas alguns dias ou semanas, dependendo da disponibilidade de oxigênio no meio. Os microrganismos são do tipo aeróbio e eles metabolizam o oxigênio disponível e uma fração orgânica dos resíduos para produtos simples como: hidrocarbonetos, dióxidos de carbonos, água e calor (IPT, 2000). O calor gerado pela reação de degradação exotérmica pode aumentar a temperatura dos resíduos para valores elevados. A água e o ácido carbônico são os principais produtos, com dióxido de carbono liberado como gás ou absorvido pelo resíduo para formar ácido carbônico que aumentam a acidez dos lixiviados. O chorume produzido durante esta fase inicial é provavelmente resultado de umidade aterrada com os resíduos sólidos durante a compactação e construção das células (MÁXIMO, 2007).

Fase II - Esta fase inicia-se à medida que o oxigênio vai desaparecendo dos resíduos depositados. A decomposição aeróbia pode continuar a existir nas camadas superiores da célula, pois há intrusão de ar. 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 microrganismos presentes são facultativos, e podem suportar a condição de redução do oxigênio. Carboidratos, proteínas e lipídios sendo 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 derivados de ácidos. 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 (CASTILHOS Jr et al., 2003). Os valores de DBO podem superar 10.000 mgL⁻¹ e a razão DBO/DQO fica entre 0,4 e 0,8. Os produtos formados pela decomposição levam o pH a baixar, alcançando valores entre 4,5 e 7,5. O pH baixo eleva a solubilidade de metais como ferro, cálcio, magnésio, zinco e estrôncio tornando-os, mais agressivo quimicamente (EHRIG, 1983).

Fase III - Acetogênica: O ácido orgânico formado na fase II é convertido por micro-organismos acetogênicos para ácido acético e derivados, dióxido de carbono e hidrogênio durante as condições anaeróbicas. Outros organismos convertem hidrocarbonetos diretamente para ácido acético na presença de dióxido de carbono e hidrogênio. As condições ácidas desta fase aumentam a solubilização dos íons metálicos e aumentam as concentrações no lixiviado. Os ácidos orgânicos se misturam com a água percolada pela massa de lixo, fazendo com que o pH do chorume caia consideravelmente, para valores que podem variar de 4 a 6 (RODRIGUES, 2004).

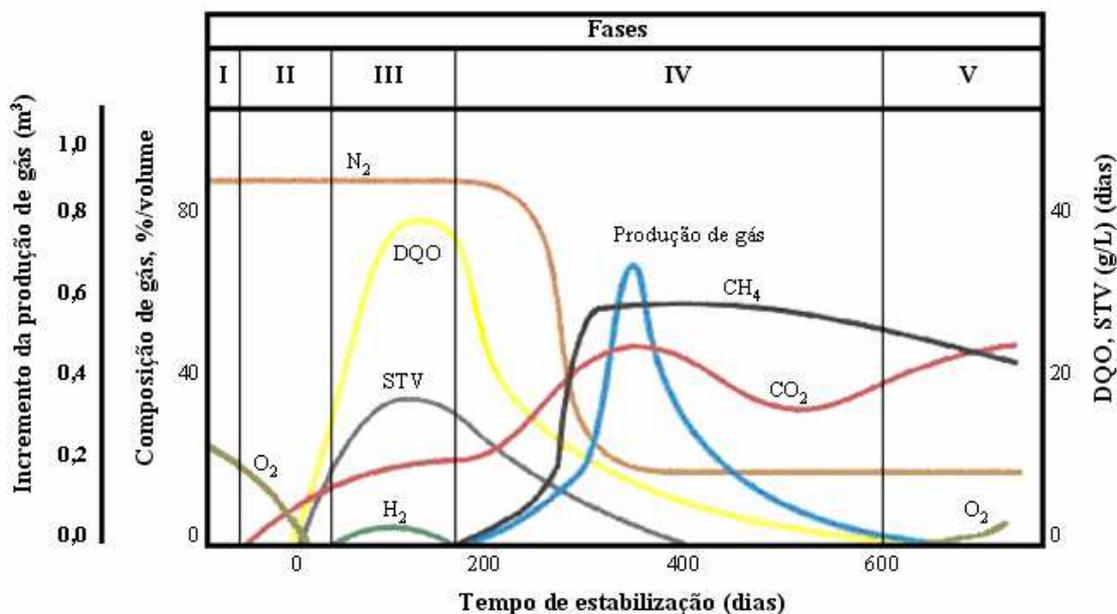
Fase IV - Metanogênica: Esta é a principal fase da produção de gás, na qual, são gerados aproximadamente 60 % de metano e 40 % de dióxido de carbono. Nesta fase, os compostos orgânicos formados na fase acetogênica começam a ser consumidos por micro-organismos estritamente anaeróbios. Conforme os ácidos 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 micro-organismos envolvidos nesta fase são as bactérias mesofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 30 °C a 35 °C e as bactérias termofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 45 °C 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 produtos da degradação dos resíduos. A produção de gás pode continuar 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: Ocorre durante o estágio de estabilização final no aterro, os nutrientes e substratos disponíveis tornam-se limitados e a atividade biológica é reduzida. A produção de gás diminui e os lixiviados permanecem com concentrações mais baixas.

A Figura 13 apresenta as fases de estabilização descritas, observadas em um aterro experimental em escala piloto, onde usou-se o reciclo de lixiviado para promover a aceleração do processo (POHLAND; HARPER, 1986).

FIGURA 13- Variação dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica.



Fonte: Pohland; Harper (1985); Moraiva, (2007).

Nas etapas apresentadas, de degradação biológica do chorume e estabilização da matéria orgânica, a fase IV, é a mais viável para aplicar os Processos Oxidativos Avançados. Nessa condição, a razão do valor da DBO pelo valor de demanda química de oxigênio (DQO) resulta em valores mais baixos, o que faz com que o chorume tenha uma coloração escura e menor degradação biológica.

Segundo Castilho Jr. (2006); Peixoto et al. (2008), as concentrações de DBO e DQO tendem a sofrer reduções ao longo da degradação dos resíduos aterrados, ou seja, ao longo dos anos. A DBO decresce mais rapidamente em relação à DQO, que permanece no lixiviado devido à matéria orgânica dificilmente degradável.

3.2.3. Características e composição do chorume

3.2.3.1 Fatores que influenciam na composição do chorume

A composição química e microbiológica do chorume formado em um aterro sanitário é complexa e depende de diversos fatores, dentre os quais: condições ambientais, composição dos resíduos que chegam ao aterro, forma de operação do aterro e, principalmente, da dinâmica dos processos de decomposição que ocorre no interior das células do aterro sanitário (KJELSEN et al., 2002). A Tabela 3 apresenta os principais fatores que influenciam a composição de chorume gerado em aterro sanitário.

Tabela 3- Principais fatores que influenciam a composição do chorume em células de aterros sanitários.

PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM A COMPOSIÇÃO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	
Características do Lixo	Composição; Granulometria; Umidade; Idade do Resíduo; Pré-tratamento;
Condições Ambientais	Geologia; Regime Pluviométrico; Temperatura; Clima.
Características do Aterro	Aspectos construtivos das células; Balanço Hídrico; Grau de Compactação dos Resíduos; Propriedades do Terreno; Codisposição de Resíduos Líquidos; Irrigação; Recirculação.
Processos Internos	Hidrólises; Adsorção; Biodegradação; Especiação; Dissolução; Diluição; Redução; Troca Iônica; Tempo de Contato; Partição; Geração e Transporte de Gás.

Fonte: El Fadel et al., 2002; Kjeldsen et al., 2002; Cintra; Hamada; Castilho Filho., 2002.

A variabilidade da composição dos resíduos aterrados pode produzir um percolado com elevados teores de metais tóxicos, xenobióticos (substâncias estranhas ao organismo vivo) e perigosos para a saúde (SILVA, 2002; BAUN et al., 2004). Os chorumes são

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

A Tabela 4 mostra os íons encontrados nos aterros sanitários, especificamente, no lixiviado e suas possíveis fontes.

Tabela 4- Íons que podem ser encontrados no chorume e possíveis fontes

Íons	Fontes
Na, K, Ca, Mg	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
P, N, C	Material orgânico
Al	Latas descartáveis, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cu, Fe, Sn	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas
Hg, Mn	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
Ni, Cd, Pb	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
As, Sb, Cr	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos
Cl, Br, Ag	Tubos de PVC, negativos de filmes e raio-X

Fonte: RODRIGUES (2007)

Embora a origem dos resíduos seja fundamental e a composição do chorume varie de acordo com sucessivos estágios de estabilização (aeróbio, acetogênese, metanogênese), suas características podem ser definidas em função da idade do aterro. A existência da relação entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica do chorume pode ser de grande importância na escolha do processo de tratamento adequado para o efluente.

Segundo Moraiva (2007), os lixiviados característicos de um aterro novo apresentam disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis, de fácil remoção pelos micro-organismos envolvidos no tratamento biológico, baixa concentração de nitrogênio amoniacal, tóxico à biomassa ativa em altas concentrações, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, sendo o tratamento biológico, neste caso, mais adequado. Quando o lixiviado não apresenta características de proveniência de um aterro novo, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua

fração orgânica biodegradável. Desta forma, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que tanto o tratamento aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção da matéria orgânica. Este problema pode ser amenizado com associações de tratamentos biológicos e físico-químicos. Porém, para remoção do nitrogênio amoniacal, o tratamento aeróbio pode ser indicado, auxiliando inclusive na remoção da DQO remanescente (residual).

A Tabela 5 exhibe a variação da composição do chorume em função da idade do aterro. Em geral, observa-se o decréscimo dos valores dos parâmetros analisados para o chorume de aterro velho quando comparados aos dados do chorume de aterro novo, com exceção do pH. Oportunamente é importante ressaltar que, mesmo quando o aterro cessa suas atividades (após a vida útil), a geração do chorume não se extingue.

Tabela 5- Composição típica de lixiviados de aterros jovens e velhos

Constituinte	Aterro jovem (menos que 2 anos)		Aterro velho (mais que 10 anos)
	Valor médio	Valor típico	
DBO ₅ (mg/L)	2000 – 30000	10000	100 – 200
DQO (mg/L)	3000 – 60000	18000	100 – 500
Sólidos suspensos totais (mg/L)	200 – 2000	500	100 – 400
N-orgânico (mg/L)	10 – 800	200	80 – 120
N-amoniacal (mg/L)	10 – 800	200	20 – 40
Nitrato (mg/L)	5 – 40	25	5 – 10
P-total (mg/L)	5 – 100	30	5 – 10
Ortofosfato (mg/L)	4 – 80	20	4 – 8
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	1000 – 10000	3000	200 – 1000
PH	4,5 – 7,5	6	6,6 – 7,5
Cálcio (mg/L)	200 – 3000	1000	100 – 400
Magnésio (mg/L)	50 – 1500	250	50 – 200
Potássio (mg/L)	200 – 1000	300	50 – 400
Sódio (mg/L)	200 – 2500	500	100 – 200
Ferro total (mg/L)	50 – 1200	60	20 – 200

Fonte: Adaptado de TCHOBANOGLOUS; THEISEN; VIGIL, 1993

A biodegradabilidade do lixiviado varia com a idade do aterro e pode ser verificada pela relação DBO_5/DQO . Inicialmente esta relação é igual ou maior a 0,5 e valores entre 0,4 e 0,6 é indicativo que a matéria orgânica presente no lixiviado é altamente biodegradável. Em aterros “velhos” a razão se mostra na faixa de 0,05 a 0,2, a taxa diminui devido a presença de ácidos fúlvicos e húmicos que são produzidos nos aterros velhos e que são de difíceis biodegradação (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

Nos aterros de países tropicais, a transição entre “lixiviado novo” e “lixiviado velho” pode acontecer dentro de um período de um a dois anos após o início de operação, sendo este período inferior aos cinco anos como acontece em países com clima temperado. Isto pode ser atribuído tanto a decomposição que é acelerada em função das temperaturas mais elevadas quanto a maior incidência de precipitações pluviométricas. Em alguns casos os sistemas de drenagens com brita na forma de colchões drenantes funcionam como filtros anaeróbios incorporados nos aterros, removendo a carga orgânica biodegradável e colaborando para que o lixiviado adquira características recalcitrantes. A dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza associa-se o termo recalcitrância. Como são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indício de sua recalcitrância ou persistência no meio ambiente (SOUTO; POVINELLI, 2007).

Um lixiviado coletado durante a fase ácida de decomposição do aterro apresentará valores baixos de pH e altas concentrações de DBO, COT, DQO, nutrientes e metais pesados. Enquanto que o lixiviado da fase metanogênica apresentará pH ente 6,5 e 7,5 e menores valores de DBO, DQO, COT e nutrientes. As concentrações de metais pesados também serão menores, uma vez que a maioria dos metais é menos solúvel em pH neutro ou alcalino (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

Souto (2009) utilizou apenas dados brasileiros, de lixiviados de aterros reais e sem nenhum tipo de tratamento para compilar características de aterros sanitários brasileiros, em fase ácida e fase metanogênica. Os dados encontrados pelo autor estão reunidos na Tabela 6.

Tabela 6- Características de aterros sanitários brasileiros.

Parâmetro	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
PH	4,4	8,4	5,9	9,5
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	170	32000	125	20200
Turbidez (UNT)	100	540	0,02	6200
Condutividade (uS/cm)	230	45000	100	45000
DBO (mg/L)	1	55000	3	17200
DQO (mg/L)	90	100000	20	35000
NTK (mg/L)	1,7	3000	0,6	5000
NAT (mg/L)	0,07	2000	0,03	3000
N-NO ₂ (mg/L)	-	-	nd	70
N-N ₃ (mg/L)	nd	45	nd	270
P-total (mg/L)	nd	270	nd	80
Cloreto (mg/L)	275	4700	20	6900
ST (mg/L)	400	45000	200	29000
STV (mg/L)	78	26700	75	20000
STF (mg/L)	40	28400	100	17000
SST (mg/L)	10	7000	7	12400
Fe total (mg/L)	nd	1400	0,01	720
Cd total (mg/L)	nd	0,1	nd	0,6
Cu total (mg/L)	nd	0,8	nd	2,9
Cr (mg/L)	nd	1,2	nd	1,0
Mn total	nd	115	nd	30
Ni	nd	6,5	nd	1,4
Zn (mg/L)	nd	27	nd	35
Pb total (mg/L)	nd	1,5	nd	6,7
Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	200	5 x 10 ⁷	nd	2 x 10 ⁸

Nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes; NAT = nitrogênio amoniacal total. NMP= número mais provável. Fonte: Souto (2009)

3.2.3.2 Características físico-químicas e microbiológicas

De acordo com Kjeldsen e Christensen (2001), os constituintes dos líquidos percolados podem ser divididos em quatro grupos:

a) **Matéria Orgânica Dissolvida (MOD):** correspondem a macromoléculas como ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. Na fase ácida de decomposição quase a totalidade desses compostos têm massa molecular menor que 500 daltons, enquanto na fase metanogênica esse número sobe para 1000 daltons. 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, 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).

b) **Macronutrientes Inorgânicos:** constituem-se de hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácido carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente 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. cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), amônio (NH_4^+), ferro (Fe), manganês (Mn), cloretos (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e fósforo (P);

c) **Metais potencialmente tóxicos:** cádmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e zinco (Zn^{2+});

d) **Compostos Orgânicos Xenobióticos:** que incluem uma variedade de hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente tóxicas.

Outros compostos podem ser encontrados em menor concentração, 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, sendo mais comuns: bactérias acetogênicas, metanogênicas, e desnitrificantes, além de coliformes (CHRISTENSEN et al., 2001; BOOTHE et al., 2001).

Devido à considerável complexidade do chorume, sua composição global é mais frequentemente determinada graças às análises físico-químicas e biológicas, com destaque para os parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total

(COT), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Nitrogênio Kjeldhal Total (NKT), Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃), alcalinidade e toxicidade (CLEMENT; COLIN; ANNE, 1997; KJELDSSEN et al., 2002; BAUN et al., 2004).

Alguns constituintes e características dos lixiviados são apresentados a seguir:

➤ **Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é normalmente considerada como o total de contaminantes no lixiviado, e o entendimento da subdivisão da DQO é um importante pré-requisito na decisão do processo de tratamento do lixiviado (ZIYANG et al., 2009).

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 (CO₂) e água (H₂O). Ela baseia-se no fato de que toda matéria orgânica, com poucas exceções, pode ser oxidada por meio da ação de um forte agente oxidante sob condições ácidas. 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. 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). De acordo com Apha, Awwa e Wef (2005), espécies inorgânicas reduzidas tais como íons ferrosos, manganosos, sulfetos, entre outros, também são oxidados na análise de DQO e amônia e seus derivados não são oxidados.

Como mencionado, a DQO varia em função da idade do aterro. Maiores valores de DQO são encontrados em lixiviados “novos”, enquanto valores menores são observados em lixiviados “velhos”.

A composição da DQO em lixiviados de aterros sanitários pode variar de acordo com o tempo de disposição dos resíduos. A porcentagem de matéria orgânica no lixiviado decresce quanto maior for o tempo de disposição (ZIYANG et al., 2009).

Os componentes inorgânicos que podem contribuir para a DQO são os íons Fe²⁺, Mn²⁺, sulfetos e cloretos.

➤ **Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

Segundo Metcalf; Eddy (2003) a DBO_5 é o parâmetro mais extensamente utilizado para medida de poluição orgânica tanto de águas residuárias quanto de águas superficiais. A determinação da DBO é baseada na medição do oxigênio dissolvido consumido por micro-organismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica. Apesar de ser extensamente utilizado o teste de DBO apresenta uma série de limitações que vão desde os preparativos iniciais, o tempo mínimo de cinco dias requerido, os possíveis interferentes, a preparação de um inóculo adequado, até a precisão do teste.

Nos lixiviados de aterros sanitários, segundo Andreotolla e Cannas (1992), a DBO_5 pode variar entre 100 mg.L^{-1} e 90.000 mg.L^{-1} .

➤ **Carbono Orgânico Total (COT)**

Segundo Metcalf e Eddy (2003) a análise de COT é um teste instrumental usado para determinar 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 concentração de COT em águas residuárias pode ser utilizada como uma medida do potencial de poluição desta água e em muitos casos pode ser possível se relacionar COT com os valores de DBO e DQO. Uma das vantagens da análise de COT é que ela precisa de cerca de 5 a 10 minutos para ser realizada, o que a coloca em vantagem com relação à DQO que demora cerca de três horas e com relação à DBO, que demora pelo menos cinco dias. Uma outra vantagem desta análise é que hoje em dia existem analisadores online de COT, com precisão da ordem de ppb (partes por bilhão).

Um cuidado necessário com relação à análise de COT é quanto à eliminação da interferência do CIT (carbono inorgânico total) presente na amostra, seja na forma de dióxido de carbono dissolvido, íons carbonato, bicarbonato, etc. Uma forma de eliminar a interferência do CIT na análise de COT é através da acidificação da amostra até pH igual ou inferior a 2,0 com posterior borbulhamento de ar sintético por cerca de 10 minutos. Um dos únicos problemas que pode ocorrer com a acidificação das amostras até pH igual ou inferior a 2,0, é que algumas substâncias orgânicas costumam sedimentar próximo a esse pH como é o caso dos ácidos húmicos, o que levaria a medidas menores que as reais. As

águas residuárias que podem apresentar maiores quantidades de CIT são as que apresentam maior alcalinidade a bicarbonato, como é o caso dos lixiviados de aterros sanitários.

Segundo Kjeldsen et al. (2002), as concentrações de COT em lixiviados de aterros sanitários podem variar entre 30 mg.L⁻¹ e 29.000 mg.L⁻¹.

➤ Ácidos Voláteis Totais – AVT

Correspondem à fração dos ácidos graxos de cadeia curta e pequeno peso molecular, ou seja, com menos de 6 carbonos em sua cadeia. Podem ser destilados à pressão atmosférica. A Tabela 7 apresenta os ácidos voláteis e algumas de suas características:

Tabela 7- Ácidos Voláteis e suas principais características

Ácido	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Pressão de vapor a 100°C (atm)	Ponto de ebulição (°C)	pK _a	Solubilidade em água (g/L)
Metanóico (fórmico)	CH ₂ O ₂	46,03	1,220 ^(20°C)	0,99	101	3,75 ^(25°C)	Muito solúvel
Etanóico (acético)	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	1,045 ^(25°C)	0,55	117,9	4,76 ^(25°C)	Muito solúvel
Propanóico (propiónico)	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	0,988 ^(25°C)	0,24	141,15	4,87 ^(25°C)	Muito solúvel
Butanóico (butírico)	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	0,953 ^(25°C)	0,092	163,75	4,83 ^(25°C)	Muito solúvel
Isobutanóico (isobutírico)	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	0,953 ^(20°C)	-	154,45	4,84 ^(20°C)	Muito solúvel
Pentanóico (valérico)	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,13	0,934 ^(25°C)	0,037	186,1	4,83 ^(20°C)	25 ^(20°C)
Isopentanóico (isovalérico)	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,13	0,931 ^(20°C)	-	176,5	4,77 ^(25°C)	43 ^(20°C)
Hexanóico (capróico)	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	0,921 ^(25°C)	0,014	205,2	4,85 ^(25°C)	9,67 ^(20°C)

Fonte: SAWYER et al. (2003); CONTRERA (2008).

Estes ácidos são produtos finais de processos fermentativos e hidrolíticos de gorduras, proteínas e carboidratos que constituem a matéria orgânica. As concentrações de AVT nos lixiviados podem variar de acordo com a idade do aterro. Os lixiviados de aterros “jovens” costumam apresentar elevadas concentrações de AVT, porém a concentração desses ácidos pode ser muito baixa ou mesmo até inexistir em lixiviados de aterros mais “velhos” (CONTRERA, 2008).

A determinação e o acompanhamento das concentrações de ácidos voláteis são de extrema importância em processos de digestão ou tratamento anaeróbio, pois acúmulos de ácidos voláteis podem indicar um desequilíbrio do sistema. Além de causar a diminuição de toda a alcalinidade do sistema, fazendo com que os valores de pH diminuam e não atendam a faixa ótima para os sistemas anaeróbios (MORAIS, 2005).

➤ **Ácidos Húmicos e Fúlvicos**

De acordo com VanLoon e Duffy (2004) os ácidos húmicos e fúlvicos tem como origem a matéria orgânica vegetal ou microbiana e compõem a fração do húmus que é solúvel em água. Os ácidos fúlvicos possuem coloração clara e compõem a fração da matéria orgânica solúvel em água, em todas as faixas de pH (alcalino a ácido), já os ácidos húmicos possuem coloração escura e são insolúveis em condições ácidas (pH = 2), mas muito solúveis em pH elevado. Os ácidos húmicos são os principais responsáveis por conferir aos lixiviados de aterros sanitários a sua coloração escura.

As substâncias húmicas são formadas através de uma complexa sequência de reações, onde somente uma pequena parte delas é atualmente compreendida. Uma série de hipóteses já foi proposta para descrever a síntese das substâncias húmicas na natureza.

Substâncias húmicas podem ser encontradas em ambientes aquáticos e terrestres em uma grande variedade de formas:

- Livre: solúvel ou insolúvel em água;
- Complexada: quimicamente ligada a metais, ou espécies inorgânicas, tais como fosfato, ou ainda, moléculas orgânicas;
- Aderida: fisicamente aderida a superfícies de sólidos, tais como partículas minerais de argila, ou óxido de ferro e alumínio.

Apesar do nome “ácido húmico” induzir que a forma livre dessas substâncias possui características ácidas, a acidez característica está largamente associada aos grupos

carboxílicos e fenólicos presentes. A formação possui valores de pKa na faixa de 2,5 a 5,0 dependendo da proximidade dos átomos eletronegativos com os grupos carboxílicos, enquanto os hidrogênios fenólicos possuem valores de pKa em torno de 9 ou 10. Os grupos carboxílicos são, entretanto, ácidos suficientemente fortes que permanecem substancialmente desprotonados quando dissolvidos em água a baixas concentrações. Assim, quando um corpo d'água possui uma capacidade tampão muito baixa devido à falta de outros aceptores de prótons como hidrogenocarbonatos, os ácidos húmicos dissolvidos acidificarão a água a uma faixa de pH que varia tipicamente de 5,5 a 6,5.

Segundo Sparks (2003) os pesos moleculares médios das substâncias húmicas variam de 500 a 5.000 Da para os ácidos fúlvicos e de 3.000 a 1.000.000 Da para os ácidos húmicos. A Tabela 8 apresenta a composição elementar média para os ácidos húmicos e fúlvicos e baseado nesses dados pode chegar nas fórmulas médias de $C_{10}H_{12}O_5N$, para os ácidos húmicos e $C_{12}H_{12}O_9N$, para os ácidos fúlvicos.

Tabela 8- Composição elementar média para os 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).

Quanto às concentrações dos ácidos húmicos e fúlvicos em lixiviados de aterros sanitários, a literatura não apresenta as faixas de variação das concentrações desses ácidos, porém Qasim e Chiang (1994) relatam que proporções entre ácidos voláteis, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos podem ser um fator indicativo da idade do aterro, pois em aterros jovem, aproximadamente 90% da matéria orgânica solúvel é composta por ácidos voláteis, que são ácidos de cadeia curta como apresentado no item anterior. Conforme o aterro sanitário vai ficando mais velho, os ácidos fúlvicos começam a predominar em relação aos ácidos voláteis de cadeia curta e em aterros muito velhos, os ácidos húmicos prevalecem em relação aos demais. As características tensoativas dos ácidos húmicos,

quando em concentração de micelas, induzem a formação de espumas sendo prejudicial aos processos de tratamento via hidroxilas (processos oxidativos avançados).

➤ **Potencial hidrogeniônico (pH)**

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma medida da concentração de íons hidrogênio presentes na fase líquida. É o resultado da interação entre as diversas substâncias dissolvidas na massa líquida. Como muitas dessas substâncias são produzidas ou consumidas pelos micro-organismos, a biota presente no meio também age sobre o pH. 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 que serão usadas pelos micro-organismos, bem como, quais micro-organismos podem estar predominando. Logo, o pH pode ser usado como um indicativo das condições predominantes do meio em estudo (SOUTO, 2009).

O pH afeta a atividade das enzimas e a toxicidade de muitos compostos. As formas não ionizadas costumam ser muito mais tóxicas que as formas ionizadas, pois atravessam com mais facilidade a membrana celular. O exemplo mais típico é a amônia (SOUTO, 2009).

Em aterros “velhos” ou com elevadas concentrações de N-amoniaco, o tamponamento devido à amônia que possui pK aproximadamente de 9,25, tende a levar os valores de pH para faixas alcalinas.

Um meio ácido aumenta a solubilidade de muitos constituintes, diminui a adsorção e aumenta a troca iônica entre o lixiviado e a matéria orgânica. Porém, valores de pH menores que 5,5 causam inibição total da produção de todos os gases no aterro devido à inibição total da atividade biológica (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

➤ **Alcalinidade**

Segundo Metcalf e Eddy (2003) a alcalinidade em águas residuárias é resultado da presença de hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-) de elementos como cálcio, magnésio, sódio, potássio e amônia. Boratos, silicatos, fosfatos e ácidos fracos, com pKa superiores a 4,3 também contribuem com a alcalinidade. Contrera (2008),

afirma que no caso específico dos lixiviados de aterros sanitários, a alcalinidade total está intimamente ligada às concentrações de N-amoniacal, pois nos lixiviados a amônia aparece predominantemente na forma de bicarbonato de amônio.

Pohland e Harper (1985) estudaram o comportamento da alcalinidade através do levantamento de dados da sua variação e sugerem que se possa associar as fases do aterro de acordo com a medida de alcalinidade:

- Transição: 200-2500 mg. L⁻¹CaCO₃
- Formação de ácidos: 140-9650 mg.L⁻¹CaCO₃ (aumento esperado para formação de ácido volátil e dissolução de bicarbonato).
- Fermentação metanogênica: 760-5050 mg.L⁻¹CaCO₃ (diminuição esperada para remoção de ácido volátil).
- Maturação final: 200-3520 mg.L⁻¹CaCO₃
- Variação total das fases: 140-9650 mg.L⁻¹CaCO₃

➤ Nitrogênio

Segundo Metcalf e Eddy (2003) as principais fontes dos compostos de nitrogênio são:

- a) compostos nitrogenados de origem animal e vegetal;
- b) nitrato de sódio de depósitos minerais;
- c) nitrogênio atmosférico.

De acordo com Sawyer et al. (2003) a química do nitrogênio é complexa devido aos diversos estados de oxidação que o nitrogênio pode assumir na natureza e pelo fato de que essas mudanças podem ser produzidas por micro-organismos. Para complicar a situação, os estados de oxidação do nitrogênio podem ser modificados positivamente ou negativamente por bactérias dependendo das condições ambientais que prevalecem, sejam elas, anaeróbias, aeróbias ou anóxicas. Os estados de oxidação do nitrogênio segundo Sawyer et al. (2003) são apresentados a seguir:

Estado de oxidação: -III	0	I	II	III	IV	V
Forma: NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅

As formas mais comuns e importantes de nitrogênio em águas residuárias e seus correspondentes estados de oxidação no meio ambiente são: amônia (NH₃, -III), amônio

(NH_4^+ , -IV), gás nitrogênio (N_2 , 0), íon nitrito (NO_2^- , +III) e íon nitrato (NO_3^- , +V). O estado de oxidação do nitrogênio na maioria dos compostos orgânicos é -III.

O nitrogênio total, como sumarizado na Tabela 9, é composto por nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. A fração orgânica consiste de uma mistura complexa de compostos que incluem aminoácidos, aminoaçúcares e proteínas. O nitrogênio orgânico é obtido analiticamente utilizando-se o método Kjeldhal.

Tabela 9- Definição dos vários termos das espécies de nitrogênio.

Forma do Nitrogênio	Abreviatura	Definição
Gás amônia, ou amônia livre	NH_3 ou NAL	NH_3
Íon amônia	NH_4^+	NH_4^+
Nitrogênio amônia total	NAT ^a	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Nitrito	NO_2^-	NO_2^-
Nitrato	NO_3^-	NO_3^-
Nitrogênio inorgânico total	NIT ^a	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
Nitrogênio total Kjeldhal	NTK ^a	N-orgânico + $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Nitrogênio orgânico	N-orgânico ^a	$\text{NTK} - (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$
Nitrogênio total	NT ^a	$\text{N-orgânico} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$

^a Todas espécies expressas como N.

Em lixiviados de aterros sanitários, na grande maioria dos casos, a forma predominante de nitrogênio é a do N-amoniacal ou NAT, na forma de bicarbonato de amônio e N-amônia livre. O bicarbonato de amônio se forma no interior do aterro em meio anaeróbico quando a amônia formada pela decomposição da matéria orgânica é neutralizada pelo ácido carbônico formado pela reação entre a unidade do lixo e o dióxido de carbono também resultante da decomposição da matéria orgânica.

Segundo Andreotolla e Cannas (1992), a concentração de N-amoniacal pode variar entre 1 mg.L^{-1} e 1.500 mg.L^{-1} e segundo Kjeldsen et al. (2002), pode variar entre 50 mg.L^{-1} e 2.200 mg.L^{-1} .

As concentrações de N-orgânico, segundo Andreotolla e Cannas (1992), podem

variar entre 1 mg.L⁻¹ e 2.000 mg.L⁻¹ e segundo Kjeldsen et al. (2002), pode variar entre 14 mg.L⁻¹ e 2.500 mg.L⁻¹. E, por fim, segundo Andreotolla e Cannas (1992), a concentração de NT pode variar entre 50 mg.L⁻¹ e 5.000 mg.L⁻¹.

Com relação ao tratamento de águas residuárias contendo elevadas concentrações de N-amoniacoal, segundo Calli et al. (2005), Clément e Merlin (1995) a forma tóxica da amônia é a amônia livre, ou seja, no estado não dissociado (NH₃). Segundo esses mesmos autores, a concentração de amônia livre pode ser calculada por meio das equações (1) e (2).

(1)

$$NAL = \frac{NAT}{1 + 10^{(pKa - pH)}}$$

(2)

$$pKa = 0,09018 + \frac{2729,92}{T + 273,15}$$

Em que:

NAL= Concentração de Nitrogênio Amoniacoal Livre [mg NH₃-N.L⁻¹];

NAT= Concentração de Nitrogênio Amoniacoal Total [mg NH₃-N.L⁻¹];

pKa= Constante de dissociação do íon amônio; e

T= Temperatura [°C].

➤ **Fósforo**

Lixiviados de aterros sanitários, em geral, costumam apresentar baixas concentrações de fósforo, que tem como origem a decomposição da matéria orgânica do resíduo. Segundo Andreotolla e Cannas (1992), as concentrações de fósforo podem variar de 0,3 mg.L⁻¹ a 25 mg.L⁻¹ e segundo Kjeldsen et al. (2002), as concentrações de fósforo total podem variar entre 0,1 mg.L⁻¹ e 23 mg.L⁻¹.

➤ **Metais**

A concentração de metais em chorume depende do tipo de lixo depositado no aterro, sendo relativamente baixa para o lixo doméstico, podendo aumentar para os despejos industriais e variar de acordo com o estágio de decomposição do lixo, sendo maiores durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estão mais solúveis e menores nas últimas fases de estabilização, quando o pH normalmente é mais alcalino (CHRISTENSEN et al., 2001; SILVA, 2002).

➤ **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 encontra-se totalmente dissolvida.

Elevadas concentrações de STF em lixiviados de aterros sanitários podem ser um indicativo da elevada salinidade do lixiviado, o que em concentrações muito elevadas pode até causar efeito inibitório para micro-organismos. 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 mg.L⁻¹ e 60.000 mg.L⁻¹.

➤ **Condutividade**

Contribui para uma melhor compreensão das fases de estabilização da matéria orgânica em um aterro sanitário. Varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas em um meio aquoso, com a temperatura, com a mobilidade e a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon (SCHALCH, 1992).

Estudos de Pohland e Harper (1985) sugerem que se possam associar as fases do aterro sanitário de acordo com a medida de condutividade:

-Transição: 2450-3310 $\mu\text{mho/cm}$

-Formação de ácidos: 1600-17100 $\mu\text{mho/cm}$ (aumento esperado para mobilização de metais).

-Fermentação metanogênica: 2900-7700 $\mu\text{mho/cm}$ (diminuição esperada para complexação de metais com sulfetos)

-Maturação final: 1400-4500 $\mu\text{mho/cm}$

-Variação total das fases: 1400-17100 $\mu\text{mho/cm}$

➤ **Óleos e Graxas**

Concentrações relativamente elevadas de surfactantes não são incomuns de serem encontradas nos lixiviados de aterros sanitários. A literatura oferece duas hipóteses para isso. Giordano et al.(2002) acreditam que eles sejam oriundos do descarte de embalagens de detergentes domésticos que são comuns no aterros domésticos. Lins, Purificação e Jucá (2004) dizem 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 maciço.

3.2.3.3 Biodegradabilidade do lixiviado

A biodegradabilidade inerente (ou potencial) do lixiviado deve ser verificada sob condições ideais – microbiota adaptada, inibição do crescimento microbiano (por compostos tóxicos), falta de micro-organismos, condições ambientais inadequadas, recalcitrância (resistentes à ação microbiana) (SOUTO, 2009).

➤ **Razão DBO/DQO**

A razão Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO/DQO) muitas vezes é usada como um indicativo da biodegradabilidade do lixiviado. Isto, porém, é uma abordagem simplista. Quando o valor desta razão é alto, significa que a maior parte da matéria oxidável pode sê-lo por ação microbiana. Assim, razões DBO/DQO altas são de fato sinônimos de elevada biodegradabilidade do efluente em questão. Por outro lado, uma razão DBO/DQO baixa não necessariamente significa que os compostos que estão presentes são pouco biodegradáveis, mas apenas que os micro-organismos que atuaram no ensaio não foram capazes de consumi-los. Dentro desse quadro, é importante

que sejam feitas análises complementares quando um efluente apresenta baixas razões DBO/DQO (SOUTO, 2009).

A estabilização da taxa DBO/DQO depende da degradação do resíduo e não do processo de lixiviação (KJELDEN; CHRISTOPHERSEN, 2001).

➤ **Razão STV/ST**

Baixas razões de Sólidos Totais Voláteis por Sólidos Totais (STV/ST) não são indicativas de dificuldade de biodegradação. Uma vez que a matéria orgânica corresponde exatamente aos sólidos voláteis, a biodegradabilidade corresponde à fração dos sólidos voláteis que é consumida, independentemente da concentração de sólidos fixos. Além disso, não há necessariamente relação direta entre sólidos voláteis, DQO e DBO. A DBO será alta se os sólidos voláteis forem facilmente biodegradáveis, mas será baixa se eles forem recalcitrantes. Se não houver substâncias inorgânicas que conferem DQO, como metais reduzidos e cloretos, o valor da DQO estará ligado quase que unicamente aos sólidos voláteis e sua remoção implicará na remoção quase total da DQO (SOUTO, 2009).

➤ **Razão SSV/SST**

Alguns autores usam a razão Sólidos Suspensos Voláteis/Sólidos Suspensos Totais (SSV/SST) para estimar o potencial de degradação biológica de um efluente. Esta ideia está baseada em um conceito advindo dos sistemas de lodos ativados, em que os flocos (biológicos) são suficientemente grandes para entrar na categoria de sólidos suspensos, ao passo que o material a ser degradado está predominantemente na forma dissolvida. Nesse caso, a medida de sólidos suspensos voláteis serve como uma boa estimativa da biomassa presente no reator. Entretanto, quando se faz a caracterização de um efluente isto não é adequado. Como (em tese) ele ainda não passou por nenhum processo ou operação de tratamento, ele pode conter matéria orgânica na forma suspensa que não corresponde à biomassa. Caso haja micro-organismos, eles dificilmente estarão agregados em flocos ou grânulos, pois não tiveram condições para tal. Estarão, na prática, numa condição de crescimento disperso. Quando o crescimento é disperso, as bactérias não são quantificadas como sólidos suspensos. Para reter bactérias é preciso usar membranas de 0,22 μm . A membrana para sólidos suspensos deve ter poros com abertura inferior a 2

µm. Na prática usa-se membranas com aberturas de 0,45 ou 1,2 µm, que permitem a passagem das bactérias.

Assim sendo, não é correto estimar a biomassa presente no lixiviado com o uso da análise de sólidos suspensos (SOUTO, 2009).

➤ **Razão AVT/DQO**

A relação Ácidos Voláteis Totais/Demanda Química de Oxigênio (AVT/DQO) talvez seja a melhor relação para representar a biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterros sanitários. Contrera (2008) apresentou a relação entre biodegradabilidade obtida através de DQO e a relação à AVT/DQO do lixiviado do aterro de São Carlos, que resultou numa fiel distribuição dos pontos ao longo de uma reta, não deixando dúvidas de que além da relação AVT/DQO ser uma boa relação para estimar a biodegradabilidade, esta relação pode ser linear com a biodegradabilidade, o que é mais um ponto positivo do ponto de vista prático.

A relação AVT/DQO tem a vantagem de ser obtida em um período de tempo menor em relação à DBO/DQO e STV/ST. Enquanto a DBO/DQO demora cerca de 5 dias e a STV/ST 26 horas para ser concluída, a AVT/DQO pode ser obtida em 3 horas (CONTRERA, 2008).

3.3 – Métodos convencionais de tratamento do chorume

3.3.1. Tratamento biológico

Tratamentos biológicos são os processos mais utilizados, não só para o tratamento do chorume, mas também para outros efluentes em geral. Esses processos permitem tratar grandes volumes de efluentes, transformando compostos tóxicos em CO₂ e H₂O ou CH₄ e CO₂, com custos relativamente baixos.

Esses processos de tratamento são baseados na nutrição dos micro-organismos com substrato poluente, podendo ser divididos em aeróbios e anaeróbios, dependendo do aceptor de elétrons utilizado. A principal aplicação desse processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de DBO, DQO ou COT (KUNZ et al., 2002).

3.3.1.1 Recirculação do Chorume no aterro

Este tipo de tratamento está associado ao retorno do chorume para o interior do aterro, feito, em geral, através do processo de aspersão (SILVA, 2002).

No processo, ocorre distribuição de umidade, matéria orgânica e micro-organismos ao longo das células de aterro, o que acelera a decomposição dos resíduos ali depositados (SAM; ONAY, 2001). O volume de chorume também é reduzido, principalmente devido às perdas por evaporação durante o processo de recirculação.

Segundo Chan, Chu e Wong (2002), o processo de recirculação é relativamente controlado e para maximizar a estabilização do aterro o volume e a frequência de recirculação de chorume deve ser rigorosamente controlada. O excesso de volume nas células de aterro pode resultar na imposição de condições ácidas, as quais vão reduzir a atividade metanogênica, alterando a cinética dos processos de decomposição mediados por micro-organismos. Há ainda o aumento de risco de rompimento dos taludes (muros) de proteção do aterro e das geomembranas (KOERNER; SOONG, 2000).

Nos últimos anos, tem havido um maior interesse no aproveitamento do gás produzido em aterros sanitários, isto tem incentivado a aplicação do processo de recirculação (CHAN; CHU; WONG., 2002).

3.3.1.2 Lodos Ativados

O sistema de lodos ativados é bastante utilizado, em nível mundial, principalmente em situações em que se deseja uma elevada qualidade do efluente com baixos requisitos de área. No entanto, a complexidade operacional, o nível de mecanização e o consumo energético são mais elevados (SPERLING, 2005).

Os lodos ativados são formados por numerosos constituintes como: bactérias, substâncias poliméricas extracelulares, partículas orgânicas e inorgânicas, que junto com outros fatores, como o turbilhonamento nos tanques de aeração, são responsáveis pela estrutura e propriedades dos flocos que determinam a sua capacidade de floculação e de sedimentação (BARROS et al., 2007). Neste processo, os sólidos (biomassa aglutinada) são recirculados do fundo da unidade de decantação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração. Esse processo de recirculação de sólidos constitui-se no princípio

básico do sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, garantindo a elevada eficiência do processo em questão. Vale ressaltar que o tempo de detenção hidráulico do líquido é da ordem de 6 a 8 horas no sistema de lodos ativados convencional, implicando no volume reduzido do tanque de aeração (reator biológico). O tempo de retenção dos sólidos no sistema é denominado de idade do lodo, sendo da ordem de 4 a 10 dias no sistema convencional de lodos ativados (SPERLING, 2005).

3.3.1.3 Filtros Biológicos

O filtro biológico configura-se em um reator denominado de leito fixo ou de filme fixo. Nestes reatores os micro-organismos são mantidos aderidos a um material suporte (pedra brita, cascalhos, suportes plásticos, concreto triturado, cascas de árvore) que constitui o recheio da unidade.

O filtro biológico aeróbio mais simples é composto por um leito de pedras ou de materiais inertes, com forma, tamanho e interstícios adequados, que permitem a livre circulação natural do ar. Sobre este leito, dispositivos de distribuição lançam as águas residuárias que percolam entre as peças que constituem o referido recheio. Quando o líquido percola através do leito ocorre o contato direto do substrato e do oxigênio presentes no ar com os micro-organismos que se encontram aderidos à superfície do suporte (METCALF; EDDY, 2003).

3.3.1.4 Lagoas de aeração

As lagoas aeradas são normalmente construídas com taludes de terra e funcionam como reatores biológicos de crescimento suspenso, sem recirculação do lodo, tendo profundidade de 2,5 a 5,0 m. São normalmente usados aeradores mecânicos para a mistura e aeração da massa líquida (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000). Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcio de organismo, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a variação de carga e algum grau de toxicidade efluente podem ser atenuados graças ao grande volume da lagoa (METCALF; EDDY, 2003).

No entanto, os parâmetros de descarga (DQO, DBO, por exemplo) nem sempre são atendidos e também existem os problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração). Outra

dificuldade desse processo é a necessidade da retirada periódica do lodo do fundo da lagoa ou ainda a instalação de um decantador secundário para melhorar a clarificação do efluente final.

3.3.1.5 Lagoas de estabilização

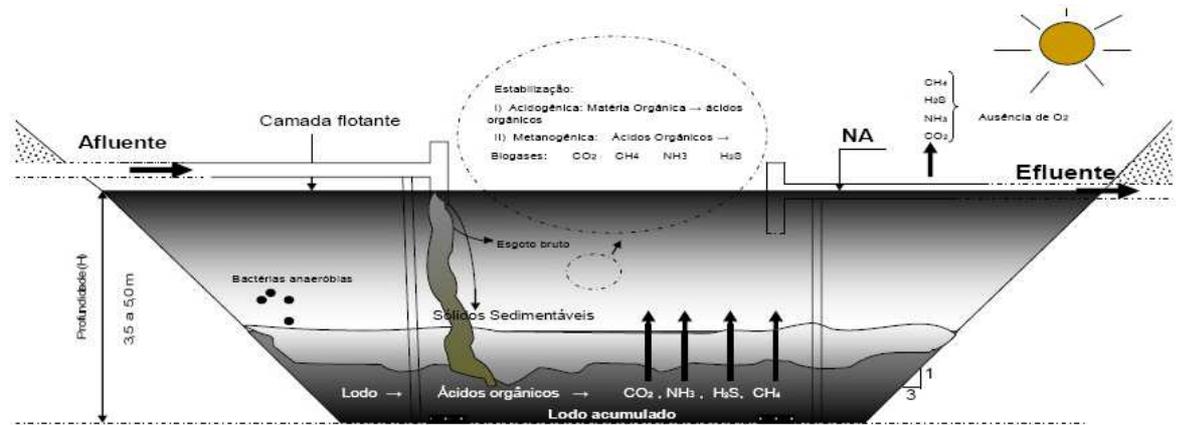
Essas lagoas são basicamente bacias terrestres, de águas lânticas, relativamente rasas, construídas para armazenar resíduos específicos, como os domésticos e industriais, e devem resultar na estabilização da matéria orgânica através de processos biológicos. O tratamento biológico pode ocorrer em condições anaeróbias, facultativas ou aeróbias, de acordo com a disponibilidade de oxigênio dissolvido, da atividade biológica predominante, da carga orgânica afluenta, das características físicas de cada unidade destinadas a tratar águas residuárias brutas ou efluentes pré-tratados, por processos naturais e artificiais. As lagoas de estabilização são classificadas de acordo com a atividade metabólica predominante na degradação da matéria orgânica, tais como: anaeróbias, facultativas e de maturação ou aeróbias (SANTOS, 2010).

a) Lagoas Anaeróbias

Na lagoa anaeróbia, a matéria orgânica é submetida a um processo de degradação na ausência de oxigênio com produção de gás metano e gás carbônico.

Lagoas anaeróbias são tanques com profundidade de 3,5 a 5,0 m, a profundidade tem a finalidade de impedir que o oxigênio produzido pela camada superficial seja transmitido às camadas inferiores. Para garantir as condições de anaerobiose é lançada uma grande quantidade de efluente por unidade de volume da lagoa. Com isto o consumo de oxigênio será superior ao repostado pelas camadas superficiais. Como a superfície da lagoa é pequena comparada com sua profundidade, o oxigênio produzido pelas algas e o proveniente da reaeração atmosférica são considerados desprezíveis. No processo anaeróbio a decomposição da matéria orgânica gera subprodutos de alto poder energético (biogás) e, desta forma, a disponibilidade de energia para a reprodução e metabolismo das bactérias é menor que no processo aeróbio (MEIRA, 2003). O efluente das lagoas anaeróbias, em geral, necessita de tratamento posterior. A Figura 14 ilustra de modo simplificado, o funcionamento do sistema de lagoa anaeróbia.

FIGURA 14- Esquema simplificado de uma lagoa anaeróbia.



Fonte: SILVA FILHO et al., 2007

b) Lagoas Facultativas

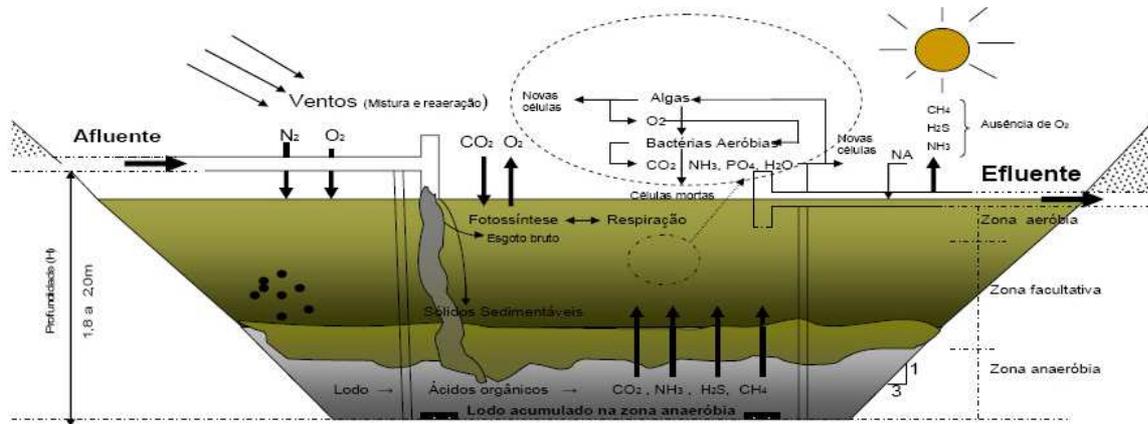
Dentre os processos biológicos de tratamento, o processo de lagoas facultativas é considerado o mais simples uma vez que depende unicamente de fenômenos puramente naturais (VON SPERLING, 1996).

Lagoas facultativas são tanques de menor profundidade (1,5 a 3,0 m). Nesses locais a matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel), conjuntamente com a matéria orgânica de pequenas dimensões (DBO finamente particulada) não sedimenta, permanecendo dispersa na massa líquida.

Na camada mais superficial a matéria orgânica é oxidada por meio da respiração aeróbia. Abaixo da zona de penetração da energia solar, forma-se a zona facultativa composta de grupos de bactérias que são capazes de sobreviver e proliferar tanto na presença como na ausência de oxigênio. Na camada de maior profundidade forma-se uma zona anaeróbia, onde os sedimentos sofrem o processo de decomposição por micro-organismos anaeróbios, sendo convertidos lentamente em gás carbônico, água, metano e outros (MEIRA, 2003).

A Figura 15 ilustra de modo simplificado, o funcionamento do sistema de lagoa facultativa.

FIGURA 15- Esquema simplificado de uma lagoa facultativa.



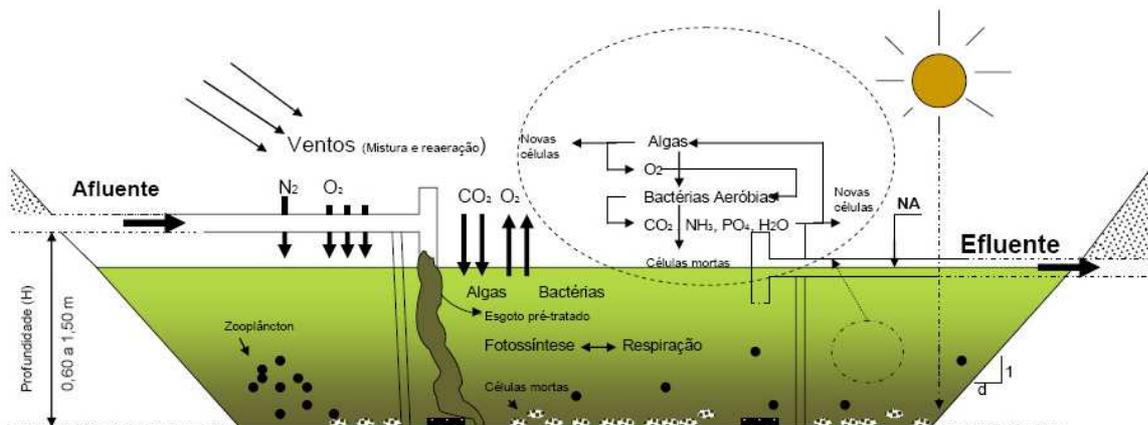
Fonte: SILVA FILHO et al., 2007

c) Lagoa de Maturação

São tanques que recebem o efluente de estações de tratamento convencionais ou de outras lagoas com a finalidade de clarificar este efluente reduzindo, principalmente, a concentração de sólidos sedimentáveis e de organismos patogênicos. Lagoas de maturação são, portanto, dispositivos de tratamento terciário, e não se destinam à estabilização da matéria orgânica, mas sim, a propiciar uma melhoria na qualidade do efluente de instalações de tratamento secundário. Podem ser usadas para eliminar diversos poluentes e contaminantes.

A Figura 16 ilustra de modo simplificado, o funcionamento do sistema de lagoa de maturação.

FIGURA 16- Esquema simplificado de uma lagoa de maturação.



Fonte: SILVA FILHO et al., 2007

3.3.1.6 Reator Anaeróbio

O emprego do processo oferece várias vantagens em relação ao sistema aeróbio, destacando o menor consumo de energia, a menor produção de lodo e, além disso, requer menor área para a implantação e oferece potencialidade do uso do metano produzido como combustível (MENDONÇA, 2002).

No entanto, é um tratamento que exige um tempo de retenção hidráulico maior, apresenta maior sensibilidade a choques de carga, e, principalmente menor eficiência que o sistema aeróbio, tanto na remoção de matéria orgânica quanto na remoção de nutrientes (METCALF; EDDY, 2003).

3.3.1.7 Processos aeróbios/anaeróbios

A mais moderna tendência para o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência (FREIRE et al., 2000).

Nestas combinações, o pré-tratamento anaeróbio é empregado para redução da carga orgânica na entrada do reator aeróbio, reduzindo, no sistema, o consumo de energia e a produção de lodo, além de promover a remoção de nutrientes (MENDONÇA, 2002).

3.3.1.8 Tratamento de Chorume com Processos Biológicos

Estudos realizados por Diamadopoulos (1994); Amokrane, Comel e Veron (1997); Tatsi et al. (2003) demonstram que, quando em fase jovem, o chorume apresenta uma composição caracterizada por substâncias de baixa massa molar ($MM < 120 \text{ g mol}^{-1}$), incluindo um grande número de ácidos graxos voláteis. Nestas condições, a matriz pode ser adequadamente tratada por processos biológicos convencionais, especialmente sistemas aeróbios/anaeróbios.

Entretanto, é importante salientar que a variabilidade sazonal da quantidade e composição do chorume não compatibiliza com a extrema sensibilidade dos sistemas biológicos às cargas de choque. Desta forma, estudos sistemáticos que permitam prever e absorver variações desta natureza são essenciais.

Por sua vez, o chorume maduro apresenta uma reduzida fração biodegradável, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$). Trata-se de características que normalmente inviabilizam a aplicação de tratamentos de fundamentação biológica (AMOKRANE, COMEL; VERON, 1997; LI; ZHAO; HAO., 1999; TATSI et al., 2003).

Zouboulis, Chai e Katsoyiannis (2004) caracterizaram amostras de chorume submetidas a tratamento biológico. Neste estudo, constatou-se que grande parte da DQO residual (cerca de 1000 mg.L^{-1}) era formada por substâncias orgânicas não biodegradáveis.

Frascari et al. (2004) analisaram especificamente amostras de chorume tratadas por sistema de lagoas (tratados por 32 dias) e atestam que, embora tenha havido redução de concentração de alguns inorgânicos, principalmente ferro, as amostras de chorume permaneciam com coloração amarela-amarronzada, indicativo de presença de substâncias húmicas.

Em outro estudo realizado por Nanny e Ratasuk (2002), durante a caracterização de chorume tratado por sistema biológico, foi constatado que o carbono orgânico dissolvido era constituído em grande parte por substâncias húmicas, principalmente na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Outra dificuldade dos processos biológicos está relacionada com a formação de lodos. Devido à elevada capacidade de adsorção, a biomassa acaba agindo como sistema físico-químico de tratamento, concentrando substratos não degradados (CHRISTENSEN et al., 2001; TATSI et al., 2003). Trata-se de um inconveniente, que envolve a necessidade de operações complementares.

3.3.2. Tratamento físico e físico-químico

O tratamento do lixiviado através de sistemas biológicos e aeróbios é bastante efetivo quando o lixiviado é novo. Porém, o tratamento biológico isoladamente pode ser ineficiente quando o lixiviado é originário de aterros de meia-idade e velho. Neste caso, o efluente apresenta alta concentração de compostos recalcitrantes e necessita de um tratamento prévio que diminua a sua recalcitrância (FERREIRA; ANJOS, 2001).

Vários métodos físicos e físico-químicos, incluindo adsorção, precipitação, oxidação, arraste com ar “air stripping”, evaporação e filtração por membranas, têm sido

aplicados para remover carga orgânica e nitrogênio do chorume. Segundo Manahan (1999) os tratamentos físico-químicos são aqueles que envolvem, principalmente, a remoção de sólidos e espumas proporcionando uma clarificação dos resíduos.

A Tabela 10 apresenta alguns processos físicos e físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 10- Processos físicos e físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Tecnologia de Tratamento	Vantagens	Desvantagens	Resíduos
Sedimentação	baixo custo; rebaixamento da carga efluente; geralmente combinada com Precipitação química.	Residual de sólidos	Lodo (se o processo for combinado com precipitação química pode haver grande residual de metais).
Flotação	remoção de sólidos pouco sedimentáveis; remoção de óleos e graxas.	alta demanda energética; geração de odores.	Lodo
Filtração	boa remoção de sólidos suspensos.	custo elevado; requer retrolavagem.	Filtrado
Adsorção com Carvão Ativado	remoção da maioria dos compostos orgânicos; carvão atomizado pode suplementar sistema de lodos ativados; utilizado principalmente para polimento do efluente.	alto custo; manuseio do carvão; processo não seletivo que em geral requer pré-filtração.	Carvão usado; Lodo.
Argilas Adsorptivas	tratamento em um estágio; remoção de óleos e graxas.	manuseio de argilas; elevado custo; Manuseio de lodo.	Lodo.
Ajuste de pH	Fácil Operação Remoção dos metais Custo baixo	Manuseio de Lodo Geração de Odores	Lodo
Coagulação	Fácil Operação Remoção de Coloidais	Impacto devido a erro operacional Manuseio de Lodo	Lodo
Troca iônica	Remoção Seletiva de íons	Dificuldade na regeneração da resina	Efluente da retrolavagem
Oxidação Química	Não seletivo Remoção da Amônia	Elevado custo	Lodo

Fonte: FLECK (2003); SILVA (2007)

O tratamento de lixiviados por processos físicos – químicos constitui-se em uma etapa primordial na busca de diminuição da carga poluente destes efluentes, porém este método envolve a transferência de fase, sem que de fato o contaminante seja destruído (CARROCCI, 2009).

3.3.2.1 Coagulação/floculação/sedimentação

Trata-se de um conjunto de processos muito utilizado para promover a clarificação de efluentes contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. O princípio do processo consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão, por adição de agentes de floculação (por exemplo, sulfato de alumínio). Após a neutralização das cargas superficiais a mistura é deixada em repouso, o que facilita a aglutinação das partículas por adsorção (SILVA, 2002).

Os agentes empregados para os processos de coagulação/floculação são geralmente classificados em dois grandes grupos: Agentes Inorgânicos: como sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), clorosulfato férrico, cloreto de polialumínio (PAC); e Polímeros Orgânicos: derivados de poliácridamida (ou polietileno), biopolímeros (polímeros produzidos por organismos biológicos) (ZOUBOULIS; CHAI; KATSOYIANNIS, 2004). Entretanto, polímeros orgânicos sintéticos usados podem causar problemas ambientais e de saúde, pois muitos deles além de não serem suficientemente biodegradáveis podem, por degradação, liberar monômeros. Um exemplo é a liberação de acrilamida, que é considerada como um agente neurotóxico e carcinogênico (LOUKIDOU et al., 1992; ZOUBOULIS et al., 2004).

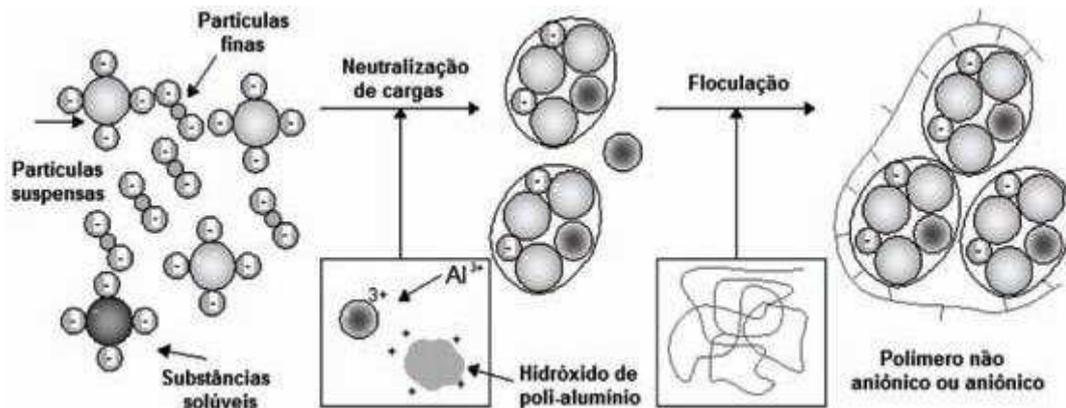
O hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é responsável pela formação dos flocos enquanto que o CO_2 contribui para o aumento da acidez no meio (MORAVIA, 2007). O processo simplificado de produção do floco pelo agente coagulante sulfato de alumínio ocorre conforme a reação mostrada na Equação 3. O coagulante mais utilizado no tratamento de lixiviados é o sulfato de alumínio de forma individual ou combinado aos demais agentes de coagulação/flotação.

(3)



O processo de coagulação/floculação (Figura 17) depende de alguns diversos fatores envolvidos na reação e devem ser determinados empiricamente. Os principais fatores relacionados ao processo são: a natureza química e a quantidade do coagulante, pH, temperatura e condições (velocidade e tempo de mistura) de coagulação e floculação.

FIGURA 17- Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação.



Fonte: DEZOTTI *et al.* 2008.

O aumento da concentração de coagulante leva a maiores eficiências de remoção, este fato pode ser atribuído a re-estabilização das partículas coloidais na presença de excesso de coagulante (RODRIGUES, 2007). Em contrapartida, muito excesso pode implicar na contaminação, além do custo do tratamento.

O pH é um fator fundamental no desempenho do coagulante e nas condições de precipitação de uma solução. Existe uma faixa de pH ótima, normalmente, pH=6 que favorece o processo de floculação, e que dependerá das características do efluente.

A velocidade de mistura interfere principalmente na formação dos flocos, onde para baixas velocidades de mistura (agitação lenta), a formação dos flocos diminui dificultando a decantação, enquanto que, para velocidades de mistura muito altas (agitação violenta), haverá formação dos flocos e depois a quebra dos mesmos em partículas menores, podendo retardar a decantação (RODRIGUES, 2007).

Guo *et al.* (2010) utilizaram o processo de coagulação/floculação como última etapa no tratamento de lixiviado para a remoção de sólidos em suspensão. Os autores obtiveram uma eficiência de 36% na remoção de DQO em pH= 5 e utilizando 800 mg.L^{-1} de FeCl_3 .

Castrillón *et al.* (2010) avaliaram o sistema de coagulação/floculação utilizando os

coagulantes FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e PAX (policloreto de alumínio) em diferentes dosagens e pH. Esses autores obtiveram uma eficiência de remoção da DQO de 34% usando 4 g L^{-1} de PAX em pH 6,5, para amostra coletada da nova área do aterro de Gramacho, que iniciou a operação em 2005 (lixiviado novo), e uma eficiência de remoção de 73% de DQO em pH = 5 usando $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ de FeCl_3 , em amostra coletada do aterro que opera desde 1986 (lixiviado velho). Deve-se observar que para uma remoção de DQO de 34% os autores utilizaram uma dosagem muito alta de PAX (4 g L^{-1}).

Estudos de coagulação/floculação após o processo de remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar, utilizado como pré-tratamento de lixiviado, foram realizados por Pi et al. (2009) para remoção de DQO e aumento da biodegradabilidade. Os autores utilizaram os coagulantes PFC (policloreto férrico), FeCl_3 , PFS (polissulfato férrico) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ variando a concentração na faixa de 100 a 1100 mg.L^{-1} em pH= 9. A melhor eficiência de remoção da DQO foi alcançada utilizando os coagulantes PFC e FeCl_3 , 43,6% e 37%, respectivamente, na concentração de 600 mg.L^{-1} . Utilizando esses dois coagulantes em concentrações variadas e com o pH na faixa de 5 a 12, alcançaram um aumento da biodegradabilidade de 0,046 para 0,132 com o uso de 570 mg.L^{-1} de FeCl_3 em pH igual a 7.

3.3.2.2 Processos empregando membranas

Os processos de separação por membranas são, na realidade, uma variação dos processos convencionais de filtração clássica, nos quais os meios filtrantes (membranas) apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. Os processos utilizando membranas são conhecidos como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, onde, o que varia é o tamanho da partícula retida em cada um dos processos (SILVA, 2002; METCALF; EDDY, 2003).

Os processos de separação por membranas, para tratamento de chorume, têm sido muito estudados nas últimas décadas. De acordo com Trebouet et al. (2001) a tecnologia de membranas, especialmente Osmose Reversa, tem sido amplamente usada nos países europeus. O emprego de nanofiltração tem ganhado popularidade nos últimos anos,

principalmente pela sua capacidade de remoção de DQO, o que muitas vezes permite que o efluente atinja os limites de descarga impostos pela legislação desses países.

Silva, Dezotti e Sant'anna Jr (2004) realizaram estudos visando a remediação de chorume velho (Aterro Sanitário de Gramacho, RJ), com grande quantidade de compostos orgânicos recalcitrantes e alta toxicidade. Foi observada apreciável remoção de matéria orgânica para o efluente permeado, obtendo-se, em termos de DQO, reduções na faixa de 27 a 52%, com tendência crescente para membranas de menor tamanho de corte. A remoção de cor foi bastante efetiva (80%) para membrana de corte de 5000 g mol^{-1} .

Marttinen et al. (2002) empregaram a combinação de pré-tratamento biológico com nanofiltração e obtiveram remoção de 90% para DQO total e 27-50% para nitrogênio amoniacal. No entanto, a remoção da condutividade foi baixa, uma vez que a maior parte dos íons solúveis no chorume permeou a membrana.

Amokrane, Comel e Veron (1997) relatam que em seus estudos o processo de osmose reversa removeu 95% da DQO e sólidos dissolvidos totais, para um chorume pré-tratado por microfiltração e ultrafiltração.

3.3.2.3. Adsorção

Diversas espécies químicas presentes no chorume (iônicas ou orgânicas) são passíveis de serem adsorvidas ou absorvidas em matrizes sólidas. Diversos materiais têm sido testados como adsorventes (zeolitas, vermiculite, caolinite, alumina ativada), no entanto, o carvão ativado continua sendo considerado o que apresenta melhores resultados.

Amokrane; Comel; Veron (1997) e Kargi e Pamukoglu (2004) relatam que a adsorção por carbono ativado permitiu remoção de 50 a 70% de DQO além de 20 a 35% de nitrogênio amoniacal quando empregaram amostras de chorume estabilizado.

3.3.2.4. Evaporação

Esta técnica consiste na utilização de tanques abertos para evaporação do lixiviado. Em lugares com alto índice pluviométrico empregam-se instalações cobertas para que o processo não sofra grandes alterações durante o período chuvoso (SILVA, 2002).

O processo de evaporação também ocorre de forma secundária durante outros processos, como por exemplo, quando do emprego de tratamento por lagoas e do emprego de processos de recirculação de chorume (SILVA, 2002).

As maiores dificuldades e desvantagens da aplicação desta técnica são o mau cheiro, o aumento da concentração de sais solúveis (cloreto de sódio, por exemplo). E quando os resíduos formados são depositados nas células do aterro sanitário, ocorrendo aumento da concentração dos sais, com conseqüente alteração da força iônica, podem inibir a ação de micro-organismos característicos, impedindo a degradação dos resíduos depositados (TYRREL; HARRISON L.; HARRISON K., 2002; BAUN et al., 2004).

3.3.2.5 Remoção de poluente por arraste com ar (*air stripping*)

Substâncias voláteis podem ser removidas das águas residuárias por volatilização, através de processo físico de arraste com ar. No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no chorume, é necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre.

Recentes estudos atestam a eliminação de aproximadamente 90% do teor de amônia presente no chorume, utilizando-se a técnica de *air stripping* em meio alcalino (CHEUNG; CHU; WONG, 1997; MARTTINEN et al., 2002; KARGI; PAMUKOGLU, 2004).

O processo de arraste com ar, quando empregado para remoção de amônia, apresenta diversas dificuldades para ser utilizado: elevado custo de operação (devido ao alto consumo de energia elétrica), liberação de amônia para a atmosfera e, em casos onde a cal é utilizada para aumentar o pH, entupimento de tubulações pela formação de carbonato de cálcio.

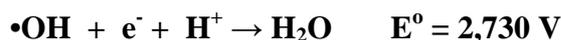
Embora este tipo de tratamento esteja entre os métodos físico-químicos mais citados na literatura (BOHDZIEWICZ; BODZEK; GORSKA, 2001; TREBOUET et al., 2001; MARTTINEN et al., 2002), este tipo de processo só deveria ser utilizado com o adequado tratamento do NH₃ liberado.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível, vem se tornando constante; devido às imposições legais cada vez mais rigorosas de qualidade de descarte de efluentes líquidos (DANTAS, 2005). Neste cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma técnica alternativa para o tratamento de efluentes tóxicos e/ou recalcitrantes e têm atraído grande interesse das comunidades científica e industrial.

São definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante, conforme mostrado na Equação 4. Devido ao seu alto potencial padrão de redução, este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA et al., 2007).

(4)



Os radicais hidroxila correspondem a espécies químicas de extraordinária capacidade reativa, não seletiva, com potencial padrão de redução de 2,8 V, atacando a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ANDREOZZI et al., 1999). A Tabela 11 mostra o potencial de redução de algumas espécies e pode-se verificar que o radical hidroxila figura entre as espécies de maior potencial.

Tabela 11- Potenciais de redução de algumas espécies

ESPÉCIE	POTENCIAL DE REDUÇÃO (V, 25°C) Referência Eletrodo Normal de Hidrogênio.
F	3,06
$\cdot\text{OH}$	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
KMnO_4	1,67
Cl_2	1,36

Fonte: DOMÉNECH et al., 2001

Na presença de compostos orgânicos, as radicais hidroxila podem atacar a carga orgânica por meio de quatro vias, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição

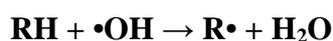
eletrolítica às substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical, como descritas a seguir.

3.4.1 Vias de reação do radical hidroxila com a carga orgânica

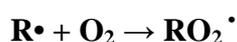
3.4.1.1 Abstração de Átomo de Hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 5). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 6), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

(5)



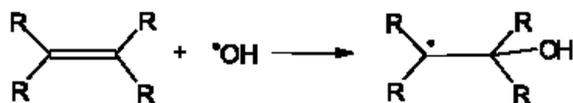
(6)



3.4.1.2 Adição Eletrofílica

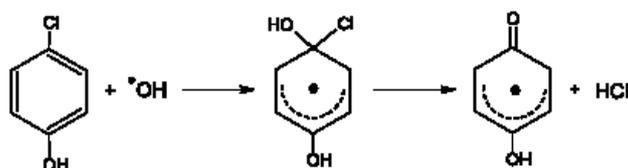
Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 7. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

(7)



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 8).

(8)



3.4.1.3 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 9) (NOGUEIRA et al., 2007).

(9)



3.4.1.4 Reações radical-radical

Outras reações radicalares também podem ocorrer (Equações 10 e 11), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.

(10)



(11)



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração de compostos orgânicos, bem como sua recalcitrância.

Os vários POAS encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, H_2O_2 ou reagente de Fenton (mistura de H_2O_2 com sal de Fe^{2+}) como geradores de radicais hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco etc.) (TOBALDI et al., 2008). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a

consequente oxidação do efluente. A Tabela 12 mostra os sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila.

Tabela 12- Tipos de Processos Oxidativos Avançados (MORAIS, 2005)

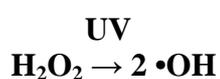
	Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Com Irradiação	O ₃ /UV	*Sc/O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV	*Sc/H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV	*Sc/UV*S
Sem Irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂	
	O ₃ /OH ⁻	Eletro -Fenton
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	

*Sc: semicondutor (por exemplo: ZnO, TiO₂)

Baseando-se nas características dos efluentes ou lixiviados, se a sua toxicidade e recalcitrância for alta, não consegue-se ter êxito apenas com o tratamento biológico, exigindo assim, um pré-tratamento para degradar e mineralizar a carga orgânica suficientemente para que o resto da mesma seja degradada biologicamente.

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar, assim, as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída peróxido de hidrogênio, H₂O₂, que é irradiado na solução com ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a radiação ultravioleta (mais especialmente próxima a 200 nm do que a 300 nm), e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O–O, o que resulta na formação de dois radicais •OH, conforme mostrado na Equação 12.

(12)



3.4.2 Processos Oxidativos Avançados: Sistema Homogêneo

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por desenvolver numa fase única. Nestes processos, tem-se a utilização de peróxido de

hidrogênio e/ou ozônio (de acordo com a Tabela 12) e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

3.4.2.1 Sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é por meio do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com potencial de oxidação de 1,8 V. A produção envolve a cisão hemolítica da molécula do peróxido, com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (O-O; $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

A energia requerida corresponde a radiação ultravioleta, com comprimento de onda da ordem de 254 nm (LEAHY; SHREVE, 2000; CHAN; CHU; WONG, 2002). Segundo Carneiro (2007), o resultado dessa fotólise de H_2O_2 com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxilas, com rendimento de 2 mols $\cdot\text{OH}$ para cada mol de H_2O_2 (Equação 13). Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H_2O_2 (Equação 14).

(13)



(14)



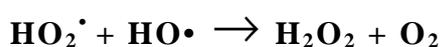
Ressalte-se que em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio possui a capacidade de retirar os radicais hidroxilas, diminuindo, assim, a possibilidade de oxidação (Equação 15), pois em muitos processos, a oxidação ocorre rapidamente no início da reação e, em outros, a degradação é lenta. No caso do peróxido para obter uma oxidação eficiente a sua adição deve ser efetuada lentamente durante todo o experimento para garantir maior eficiência do processo.

(15)



A eficiência na utilização do peróxido de hidrogênio depende da concentração e do tipo de poluentes contido no efluente, da constante cinética da reação entre os radicais hidroxila e da própria constante cinética da reação de recombinação (Equação 16).

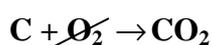
(16)



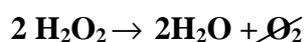
A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório através da caracterização preliminar ou, utilizar dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (PEIXOTO, 2008; CARROCCI, 2009). Evidentemente, a concentração de peróxido para que a cinética seja favorável, deve ser no mínimo a equivalente à estequiometria, segundo a degradação do carbono no efluente, nunca menor.

Esta relação estequiométrica entre a concentração do carbono (que pode ser dado pela medida do Carbono Orgânico Total – COT) e a concentração de peróxido de hidrogênio é expressa segundo as equações 17 a 19.

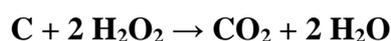
(17)



(18)



(19)



De acordo com as Equações (17), (18) e a equação global (19), para cada 1 mol de C (carbono) tem-se 2 mols de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio). Baseado nessa relação pode-se calcular o número de mols de H₂O₂ estequiométrico, capaz de degradar a quantidade de carbono presente no efluente.

KOH e colaboradores (2004) estudaram a degradação de percolados, de três aterros diferentes (contendo resíduos domésticos e industriais), localizados no norte da Alemanha. O chorume apresentavam DQO de 790 a 920 mg.L⁻¹ e DBO₅/DQO inferior a 0,01. Quando o processo UV/H₂O₂ foi usado como etapa inicial, promoveu uma degradação de 58 a 64 % da DQO, aumentando a razão de biodegradabilidade para valores entre 0,15 e 0,16.

Também Pacheco e Peralta-Zamora (2004) empregaram chorume provenientes do aterro sanitário de Cachimba, localizado na cidade de Curitiba – PR, onde a aplicação de POA´s promoveu uma degradação de 75% da DQO utilizando UV/H₂O₂.

Este sistema homogêneo é de simples implementação, tendo como único limitante à alta energia associada à decomposição do peróxido. Apesar disto, já existem aplicações em escala piloto e industrial (EPA, 1998; SHEN; WANG, 2002).

3.4.2.2 Sistemas H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)

Em 1894, Fenton publicou um estudo descrevendo como o íon ferroso, na presença de certos agentes oxidantes, produzia uma solução com uma extraordinária capacidade oxidante, sendo esta mistura tipicamente conhecida como Reagente de Fenton. Especificamente, corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo, representado pela Equação 20, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila (•OH) para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante $k = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à 30 °C e pH 3,0 (GOZZO, 2001; PACHECO, 2004).

(20)



O estudo do processo Fenton tem obtido grande projeção no tratamento de lixiviado maduro dos aterros sanitários nas últimas duas décadas, através deste processo oxidativo avançado, interligando a otimização do pH, reação do Peróxido de Hidrogênio com íons ferrosos para gerar radicais hidroxilas. Desta forma, com o processo otimizado tem-se menor custo, facilidade operacional, eficiência na remoção da carga orgânica e aumento da biodegradabilidade do lixiviado. Normalmente trabalha-se em pH ótimo variando entre 2,0 e 4,5 para os valores empregados ao processo Fenton convencional no tratamento de lixiviados de aterros (DENG; ENGELHARDT, 2006). A degradação de poluentes através do processo Fenton é mais eficaz em meio ácido, devido à maior produção de radicais livres hidroxila (.OH) na faixa mais baixa de pH (KOCHANY, 2009).

Deng e Engelhardt (2006), estudou a aplicação dos reagentes Fenton em vários intervalos de pH, obtendo a maior remoção da carga orgânica com o pH próximo de 3. No pH abaixo de 3, a eficiência de remoção de DQO diminuiu, principalmente devido à menor taxa de reação de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e H_2O_2 , sendo que o excesso de radicais livres de hidroxila podem gerar subprodutos tóxicos e a inibição da reação entre Fe^{2+} , H_2O_2 . Por outro lado, a eficiência de remoção de DQO diminuiu principalmente com o valor de pH superior a 5, devido ao aumento da taxa de decomposição do H_2O_2 , que leva a desativação de íons de ferro em hidróxidos de ferro.

O sistema Fenton requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e certa quantidade de ácido, usualmente H_2SO_4 , para chegar ao pH ótimo (em torno de 3). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Na neutralização é formada uma quantidade significativa de lodo, que é uma importante variável para o custo operacional à retirada do resíduo ativo. Entretanto, não se caracteriza como limitação do processo, uma vez que o volume gerado é bem menor comparado ao efluente como um todo, e que há aplicações para alguns tipos deste resíduo, como por exemplo, em composição de argilas para tijolos similares gerando subproduto do próprio processo, pela NBR 10004 (2004) qualquer subproduto gerado no processo, não é mais classificado como resíduo, sendo este lodo uma fonte de renda extra para a empresa, viabilizando o processo.

A coagulação química pode ocorrer associada ao reagente de Fenton, e é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que, ao reagirem com íons hidróxido, dão origem a complexos hidróxidos-férricos (NEYENS; BAEYENS, 2003; AMORIM, 2007).

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} (Equação 21).

(21)



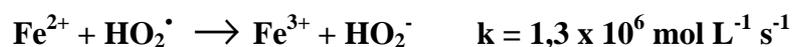
Onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente. A Equação 21 é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram nos sistemas Fenton, a formação do radical hidroxila é a etapa principal da reação de Fenton, pois o radical hidroxila é um oxidante muito forte e não seletivo, capaz de degradar uma grande variedade de poluentes. Vários estudos têm relatado a aplicabilidade do reagente de Fenton na degradação de poluentes e remediação de ambientes contaminados (AMORIM, 2007).

Como pode ser visto na Equação 22, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que $\bullet\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de degradação, diminuindo a concentração de Fe^{2+} (Equação 23). Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação a de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 24) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 20). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado por diversos autores (OLIVEIRA, 2009; PEIXOTO, 2008), o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada.

(22)



(23)



(24)



Estas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente no forma de Fe^{3+} (CARDEÑA, 2009).

O reagente Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não respondem aos tratamentos biológicos. Pode ser aplicado a uma grande variedade de águas residuais ou mesmo na remediação de solos contaminados, sendo vários os seus efeitos (OLIVEIRA, 2009).

Lopez et al. (2004) estudaram a efetividade do reagente de Fenton para o pré-tratamento do chorume proveniente de um aterro sanitário municipal localizado no sul da Itália (pH 8,2; DQO=10540 mg.L⁻¹; DBO=2300 mg.L⁻¹; COT=3900 mg.L⁻¹; NH₄-N=5210 mg.L⁻¹). A avaliação do processo foi realizada em termos do incremento da razão DBO₅/DQO (biodegradabilidade), até um valor compatível com tratamento biológico. Com concentração de 275 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, 3300 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e pH igual a três, houve um incremento na biodegradabilidade do efluente que passou a apresentar a razão DBO₅/ DQO igual a 0,5, em 2 h de reação.

Yoon et al. (1998) descreveram um estudo comparativo empregando processo de coagulação e processo Fenton para amostras de chorume. O fracionamento da matéria orgânica foi realizado por ultrafiltração. Os resultados demonstraram que o padrão de remoção de matéria orgânica da reação de Fenton era bastante semelhante ao da coagulação. Ambas as reações removeram compostos orgânicos de elevada massa molar de forma mais seletiva.

Gotjavn et al. (2009) estudaram a aplicação do reagente de Fenton no chorume gerado na cidade de Ljubljama na Eslovênia, onde conseguiram remoção de DQO acima de 80% num período de 30 minutos, numa relação H₂O₂/Fe²⁺ próxima a 3,0.

Hermosilia (2009) estudou a aplicação do reagente de Fenton no lixiviado gerado na cidade de Colmenar Viejo em Madri na Espanha, obtendo uma remoção de carga orgânica de 65% em COT e 75 % em DQO através do processo Fenton.

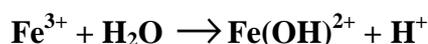
Lange et al. (2006) analisaram a viabilidade técnica do tratamento de lixiviado de aterro sanitário empregando reagente de Fenton. Os ensaios foram executados no Aterro Sanitário de Belo Horizonte, onde o processo foi realizado em batelada, com capacidade de produção de 1000 L, usando um reator de mistura simples. Os resultados mostraram elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos, onde as remoções de DQO foram, em média, em torno de 61 %, sendo a maior remoção alcançada de 75 %, a qual demandou a menor quantidade de reagente e menor tempo de agitação e, conseqüentemente, menor custo de operação.

3.4.2.3 Sistemas Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet\text{OH}$, responsável pelas reações de oxidação (NOGUEIRA et al., 2007).

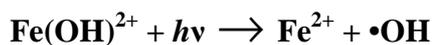
Segundo Nogueira et al. (2007), a geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe^{3+} foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em $\text{pH} = 0$, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A Equação 25 mostra o primeiro equilíbrio de hidrólise, que para simplificar, foram omitidas as águas de hidratação.

(25)



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante (Equação 26), formando radical hidroxila (NOGUEIRA, 2007).

(26)



O Fe^{2+} gerado durante a irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton. Assim, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado.

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois este influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior

absorção no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton (CARDEÑA, 2009).

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos, mas sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (PARSONS, 2005).

Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe^{3+} em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, consequentemente, a produção de $\bullet\text{OH}$. Também com íons de ferro insolúveis há aumento da turbidez da solução, diminuindo, assim, a incidência de luz.

Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 27 (LOURES, 2011).

(27)



Além disso, a menor absorvância de íons $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em relação a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, forma de hidroferrosos que formam durante a reação em função do pH, limita a absorção da irradiação. Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento durante todo o processo, além da necessidade de neutralização após o tratamento químico antes do descarte em corpos d'água (LOURES, 2011).

Vilar, Moreira e Boaventura (2011) estudou a aplicação do processo foto-Fenton no chorume gerado no aterro sanitário Planalto Beirão na cidade de Porto em Portugal, numa planta piloto com capacidade de 30L na Universidade de Porto, operando em batelada e contendo uma antena parabólica ($0,59 \text{ m}^2$) para a captação da luz solar, obtendo assim, uma remoção de 40% de COT, 82% na redução de polifenóis e 83% de aromáticos contidos no lixiviado depois de 2 horas de reação.

Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) estudou a aplicação do processo foto-Fenton no chorume gerado na cidade de Colmenar Viejo em Madri na Espanha, onde obteve a remoção de carga orgânica de 75% de COT e 80 % de DQO, através do processo foto-Fenton com a utilização de uma lâmpada artificial de 400W. Em função das características intrínsecas do processo reacional que envolveu a irradiação de luz, há poucos trabalhos na literatura com amostras que contém alta concentração de sólidos solúveis e alto valor de turbidez e coloração. Este Consenso científico, embora pragmático, está sendo mudado com as publicações, mesmo que ainda em números pequenos, com amostras que se constituem com tais características físico-químicas.

Loures (2011) realizou o estudo no efluente lácteo da Danone em Guaratinguetá/SP, utilizou a reação foto-Fenton com uma lâmpada artificial para auxiliar na degradação dos componentes orgânicos, obtendo a remoção de carga orgânica de 90% de COT e 92% de DQO.

3.4.2.4 Ozonização

3.4.2.4.1 Características do ozônio (O₃)

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio, e dez vezes mais solúvel em água que o mesmo. Sua solubilidade é inversamente proporcional à temperatura.

É um gás que, em temperatura ambiente, é azulado e possui odor detectável em baixas concentrações (0,02 a 0,05 ppm), além de ser altamente corrosivo e tóxico. Este gás foi utilizado inicialmente para o tratamento de água de abastecimento, como oxidante e desinfetante, na Holanda, em 1983 (USEPA, 1999).

O ozônio possui dois mecanismos de reação, podendo ser de forma direta pelo próprio ozônio molecular e indireta na qual ocorre pelo radical hidroxila produzido em sua decomposição. Em meios alcalinos elevados (pH > 10) a reação indireta é favorecida, em meio ácido (pH < 4) a reação por meio do ozônio molecular é predominante. Em meio neutro (pH ~ 7) ocorre as duas vias de reação, direta e indireta.

Para a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio têm-se uma reação seletiva que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas quando comparadas as reações indiretas, com valores típicos entre 10^{-1} e 10^3 L mol⁻¹ s⁻¹, dependendo das espécies envolvidas (PEIXOTO, 2008). Quando a reação molecular é

favorecida, há formação considerável de produtos intermediários parcialmente oxidados. A molécula de ozônio reage especialmente com as duplas ligações (sítio eletrofílico) (reações de oxidação-redução, de cicloadição e de substituição eletrofílica, conforme Béltran; Rivas; Montero-de-Espinosa, 2004). A taxa de reação do radical hidroxila é bem maior e sua meia-vida em meio aquoso é curta, na faixa de microssegundos. Além disso, o radical é muito menos seletivo que o ozônio molecular (HUANG; DIYAMANDOGLU; FILLOS, 1993; LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

A reação indireta do ozônio pode ser dividida em três etapas: iniciação, propagação e inibição (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

A iniciação ocorre quando o ozônio reage com as chamadas substâncias iniciadoras, formando o íon superóxido (O_2^-). Este íon mantém a decomposição do ozônio. São substâncias iniciadoras, tais como, íons hidroxila (OH^-), íons hidroperóxidos (HO_2^-), substâncias húmicas, radiação UV e alguns outros compostos orgânicos (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Na propagação, o radical hidroxila, subproduto da decomposição do ozônio, regenera os íons O_2^- . Dessa maneira, o processo mantém-se, desde que haja concentração suficiente de propagadores na solução (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

A etapa de inibição ocorre justamente quando os radicais hidroxila são consumidos, interrompendo a regeneração do O_2^- . São inibidores íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-). Altas concentrações podem inibir completamente as reações em cadeia dos radicais livres, favorecendo a forma de reação molecular do ozônio (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991). Carbonatos e bicarbonatos são medidos na forma de alcalinidade e representam uma demanda significativa de oxidante. Além disso, representam uma demanda de ozônio no tratamento de efluentes: matéria orgânica, subprodutos orgânicos da oxidação, compostos orgânicos sintéticos e íons brometo (USEPA, 1999).

Em condições ácidas, a reação mais importante do ozônio é a molecular. Em pH elevado, na presença de radiação ultravioleta ou de peróxido de hidrogênio, a reação pelo radical livre hidroxila é favorecida (HOEGNÉ; BADER, 1977).

O ozônio pode oxidar parcialmente compostos orgânicos de maneira a torná-los biodegradáveis, podendo ser removidos por filtração biológica posterior. Quando há presença de ferro, manganês no afluente, o ozônio pode formar óxidos insolúveis, que podem ser removidos por sedimentação ou filtração (USEPA, 1999).

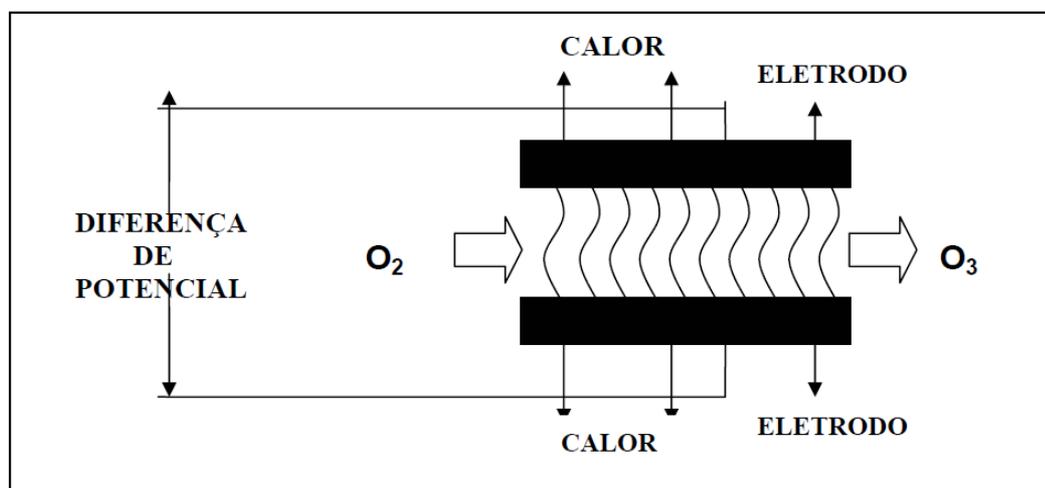
Após a ozonização, é de fundamental importância a destruição do ozônio remanescente, porque é um gás extremamente irritante e tóxico. Além disso, a presença de ozônio na fase líquida pode aumentar a corrosão de um sistema de distribuição de água (METCALF; EDDY, 2003). A Tabela 13 apresenta as principais propriedades do ozônio.

Tabela 13 – Propriedades do ozônio. Fonte: Metcalf; Eddy (2003)

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	G	48
Ponto de ebulição	°C	-111,9 ± 0,3
Ponto de fusão	°C	-192,5 ± 0,4
Densidade a 0°C e 1 atm	g/mL	2,154
Solubilidade em água a 20°C	mg/L	12,07

O Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica, que é conhecido por efeito corona, é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de fornecer maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA et al., 2004). A Figura 18 mostra a representação esquemática do efeito corona.

FIGURA 18- Esquema que representa a geração de ozônio por Efeito Corona.



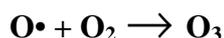
Fonte: MORAIS, 2005.

Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), conforme Equações 28 e 29.

(28)



(29)



A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,08 \text{ V}$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes como o H_2O_2 ($E^\circ = 1,78 \text{ V}$). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como o KMnO_4 ($E^\circ = 1,68 \text{ V}$) e Cl_2 ($E^\circ = 1,36\text{V}$), costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente), que podem ser, inclusive, mais tóxicos, que os compostos poluentes originais (OLIVEIRA, 2009).

Em geral, processos baseados em ozônio apresentam excelentes resultados para redução de cor dos efluentes, principalmente devido ao ataque direto aos grupamentos cromóforos. A alta eficiência de remoção de cor pela oxidação com ozônio é relatada por vários autores, sobretudo em efluentes de indústria têxtil (EPA, 1998; Kunz et al., 2002) e efluentes provenientes da indústria de produção de polpa e papel (FREIRE et al., 2000).

Derco et al. (2010) utilizaram o processo de ozonização como pré-tratamento em amostras de lixiviados de um aterro sanitário. Os autores coletaram amostras do lixiviado do aterro que está fechada desde 1987, mas o lixiviado que ainda é produzido é armazenado em bacias de equalização e amostras da “parte nova” do aterro que está ativo. Os pesquisadores obtiveram em torno de 70% de remoção de DQO do lixiviado proveniente da parte velha do aterro, e em torno de 42% de remoção de DQO da parte nova do aterro, utilizando a dosagem de 5 g h^{-1} de ozônio, após 2 horas de reação.

Estudos realizados por Goi, Veressinina e Trapido (2009) avaliaram o processo de ozonização em três diferentes valores de pH em um tempo de 3 horas de reação aplicado em lixiviado com uma concentração inicial de DQO de 14.000 mg.L^{-1} . Os autores obtiveram eficiências de remoção de DQO de 24% em pH 4,5, 29% em pH 8 e 41% em pH 11, com o consumo de 12, 14 e 18 g L^{-1} de ozônio, respectivamente.

Embora o uso do ozônio apresente uma série de vantagens, também possui desvantagens, a qual limita sua aplicação na tecnologia de tratamento de água (PEIXOTO, 2008). Na Tabela 14 estão apresentadas algumas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

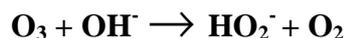
Tabela 14 -Algumas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

Vantagens	Desvantagens
Alto potencial de oxidação	Alto custo
Adiciona O ₂ na água – ação oxidante	Instável O ₃ deve ser gerado “ <i>in situ</i> ”
Alta eficiência combinado com outras técnicas	Alta reatividade e baixa seletividade

Fonte: adaptado de DEZOTTI (2008).

De acordo com Peixoto (2008), a baixa solubilidade e estabilidade do ozônio em água, aliada ao seu alto custo de produção e a oxidação parcial de compostos orgânicos presentes na água, fazem com que a aplicação da ozonização possa não ser viável do ponto de vista econômico. Além disso, a estabilidade do ozônio no meio reacional depende de diversos fatores, dentre eles, o pH que merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, conforme as Equações 30 e 31 (VON GURTEN, 2003). A decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio alcalino), porém na prática ocorre a contribuição dos dois mecanismos (VON GURTEN, 2003).

(30)



(31)



As limitações cinéticas, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas, usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso, sendo que a interação entre O_3 e OH^\cdot desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila. Essa sequência de reação é complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes (PEIXOTO, 2008).

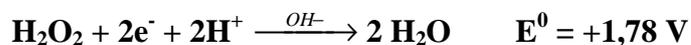
3.4.2.4.2 Sistemas O_3/H_2O_2

O H_2O_2 é um ácido fraco, um poderoso oxidante e é um composto instável, que se desfaz com máxima velocidade em pH igual a seu pKa (DOMÈNECH et al., 2001; SALAZAR, 2009), conforme as Equações 32 a 34.

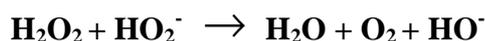
(32)



(33)



(34)



O uso de dois ou mais oxidantes combinados permite aproveitar os possíveis efeitos de sinergia entre eles, o que produz uma carga adicional de carga orgânica (GABARDO FILHO, 2005). O H_2O_2 pode iniciar a decomposição de O_3 por transferência de elétrons.

Embora seja um processo caro, ele é rápido e pode tratar contaminantes orgânicos que estejam presentes em concentrações muito baixas (ppb), em pH entre 7 e 8; a relação molar ótima de O_3/H_2O_2 é aproximadamente de 2,1 (SALAZAR, 2009).

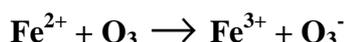
3.4.2.4.3 Ozonização catalítica homogênea (Tema Central)

A ozonização catalítica pode ser considerada como um processo homogêneo, que é baseado na ativação do ozônio por íons metálicos presentes em solução aquosa, ou como um processo heterogêneo se na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. Ozonização catalítica é um método efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em água e em efluentes aquosos. Contudo, esse método é empregado principalmente em escala laboratorial (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

Os catalisadores propostos para o processo homogêneo de ozonização catalítica são metais de transição como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} . A natureza do metal de transição aplicado determina não somente a taxa de reação, mas, também, a seletividade e o consumo do ozônio (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

São reportadas na literatura reações do ozônio molecular com grande número de compostos inorgânicos (mais de 50 espécies), apresentando constantes cinéticas de segunda ordem. Alguns destes são muito reativos, independente do pH (como sulfito, sulfeto e nitrito), enquanto outros exibem constante cinética baixa em meio ácido e um aumento significativo na reatividade com o aumento do pH (como ácido hipocloroso, ácido hipobromoso e amônia). Fe(II) e Mn(II) , que estão presentes em águas naturais, podem ser prontamente oxidados por ozônio gerando óxidos insolúveis facilmente removíveis por filtração. As Equações 35 a 42 ilustram propostas de mecanismos de reação do Fe^{2+} com ozônio (LEGUBE; LEITNER, 1999). Vale ressaltar que a utilização de íons Fe^{2+} em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos, uma vez que em valores de pH superiores ocorre a precipitação desses íons (ASSALIN; DURÁN, 2007).

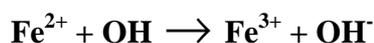
(35)



(36)



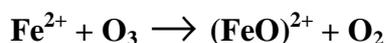
(37)



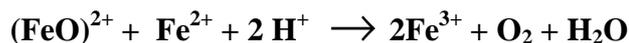
(38)



(39)



(40)

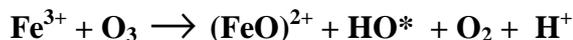


(41)



Béltran, Rivas, Montero-de-Espinosa (2005) propuseram mecanismo de reação entre Fe(III) e ozônio com subsequente formação de radical hidroxila, conforme Equação 42.

(42)



Conforme as Equações 35 a 37, o mecanismo de reação consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe^{3+} e o íon radicalar O_3^- , e a partir deste o radical hidroxila. Na presença de excesso do Fe^{2+} , o radical hidroxila pode oxidar um segundo Fe^{2+} , proporcionando uma razão estequiométrica de 0,5 mol de ozônio por mol de íon ferroso (LEGUBE; LEITNER, 1999).

De uma maneira geral, a aplicação da ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico de determinados metais pode restringir a aplicação deste tipo de processo. Além disso, a presença de íons, menos preocupantes do ponto de vista toxicológico, como o ferro, pode estar associada com efeitos indesejáveis, como por exemplo, o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água etc. (ASSALIN; DURÁN, 2007).

A ozonização catalítica homogênea constitui uma importante tecnologia de tratamento para a remoção de compostos refratários ao processo de ozonização, seja pelo processo direto ou indireto. É capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários. Além disso,

compostos sequestradores de radicais hidroxila não interferem no processo de ozonização catalítica, provavelmente devido à formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio. Como resultado, os processos catalíticos apresentam maior eficiência de remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio reacional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Arslan (2001) estudou os processos de coagulação com íon ferroso, ozonização e ozonização catalítica com íon ferroso de um efluente sintético recalcitrante preparado a partir de dois corantes artificiais (*Serilene Black SBN* e *Foron Red S-WF*), um agente dispersante (*Breviol A69*), um equalizador (*Rucogal SBM*) e tampão de ácido acético. Os processos de ozonização e de ozonização catalítica foram realizados em um reator de 300 mL, contendo difusor de vidro sinterizado para introdução da mistura gasosa O_2+O_3 , com introdução de ozônio a uma dose de $3,5 \text{ g L}^{-1}$. Ambos os processos foram operados em 10 min de reação, variando o pH de 3 a 11 e a concentração de Fe^{2+} de 0,09 a $3,6 \text{ mmol L}^{-1}$ por meio de um solução-estoque de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. No processo de ozonização, o autor obteve redução máxima de cor aparente (77,0 % - valor inicial de $824,9 \text{ m}^{-1}$ a 566 nm) e de DQO (11,4 % - valor inicial de 3.791 mg.L^{-1}). No processo de ozonização catalítica, conseguiu-se obter redução máxima de cor aparente (94,6 %) e de DQO (47,8 %), por meio dos seguintes parâmetros: i) concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ igual a 1.000 mg.L^{-1} ; ii) razão molar $Fe:O_3$ igual a 1:14 e iii) pH 3 (valor inicial do efluente). Com isso, o autor verificou que melhores resultados foram alcançados por meio da ozonização catalítica com íon ferroso.

Zhu e Xu (2004) estudaram o processo de ozonização catalisado pelo íon Fe^{3+} visando à degradação do fenol. Os autores optaram pela DQO como variável resposta do estudo, visto que este parâmetro engloba compostos intermediários da degradação e não somente o fenol. Neste trabalho, verificou-se a influência do pH do meio (2,8 e 3,9), da concentração do íon metálico (0, 5, 10 e 25 mg.L^{-1}) e do tempo do processo (10 e 20 min) na eficiência da remoção da DQO. Zhu e Xu (2004) conseguiram eficiência máxima de redução da DQO de 55,36 % com tempo de ozonização de 20 min, pH igual a 2,8 e concentração de ferro igual a 10 mg.L^{-1} .

Béltran, Rivas e Montero-de-Espinosa (2005) estudaram o uso da catálise homogênea com solução de Fe^{3+} e catálise heterogênea, com uso do Fe_2O_3 suportado em alumina, tendo como objetivo a degradação do ácido oxálico. Esse ácido orgânico teve como porcentagem de redução para os processos não catalíticos, processos catalíticos homogêneos (Fe^{3+}) e heterogêneos ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), respectivamente os valores de 1,8 %, 7 % e 30 %. Na ozonização catalítica heterogênea foi verificado a degradação do lixiviado do ferro até 90 min de reação, obtendo, assim, uma redução do metal da ordem de 5,4 % nas condições operacionais: 20 °C, 1,25 g L⁻¹ do catalisador, concentração inicial de ácido oxálico igual a $8,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, pH 2,5, agitação do meio reacional igual a 200 rpm e tamanho da partícula de 1,6 - 2,0 mm.

Peixoto (2008) estudou o efeito dos metais Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , na ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro sanitário da cidade de Guaratinguetá-SP. Além das concentrações dos metais Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , o pH do meio reacional, vazão de ozônio, presença e ausência de fonte de radiação UV(254 nm) também foram os fatores estudados. Obteve uma degradação máxima da demanda química de oxigênio (DQO) da ordem de 50 %. Neste Processo os fatores que melhor se apresentaram foram uma vazão de O_3 igual a (589,9 mg.L⁻¹ O_3), concentração de Fe^{2+} igual a 10 mg.L⁻¹ e Fe^{3+} igual a 5 mg.L⁻¹ e pH 5.

Souza (2011) estudou o efeito do íon férrico na catálise do processo de ozonização do chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista – SP. Avaliou a potência do ozonizador, a vazão do ozônio e a concentração do íon férrico no processo. Obteve uma degradação máxima da demanda química de oxigênio (DQO) da ordem de 62% e carbono orgânico total (COT) de 77%. As condições otimizadas do processo foram vazão da corrente de O_2 alimentada ao gerador em 2 L h⁻¹, Potência do ozonizador em 50 W e a concentração do íon férrico igual a 100 mg.L⁻¹.

Telles (2010) estudou a atuação de várias tecnologias de processo avançado e obteve uma degradação global de (DQO) da ordem de 75%, entretanto, utilizando apenas a ozonização atingiu remoção somente da ordem de 13% e um discreto aumento na biodegradabilidade do lixiviado.

3.4.3 Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAS heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua capacidade de degradação, estabilidade, toxicidade e insolubilidade em água.

A fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como uma das formas mais promissoras no tratamento de resíduos recalcitrantes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), sendo a região entre eles chamada de “band gap” (energia para remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor) na região do UV-A, podendo também ser utilizada à temperatura ambiente. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O mecanismo de ação baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons com energia suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo radicais hidroxila, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador, gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio ou água a radicais superóxidos (SILVA, 2007).

Apesar dos ótimos resultados alcançados, a implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas, isso porque o uso da luz ultravioleta encareceria muito o tratamento e, construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), assim como a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar.

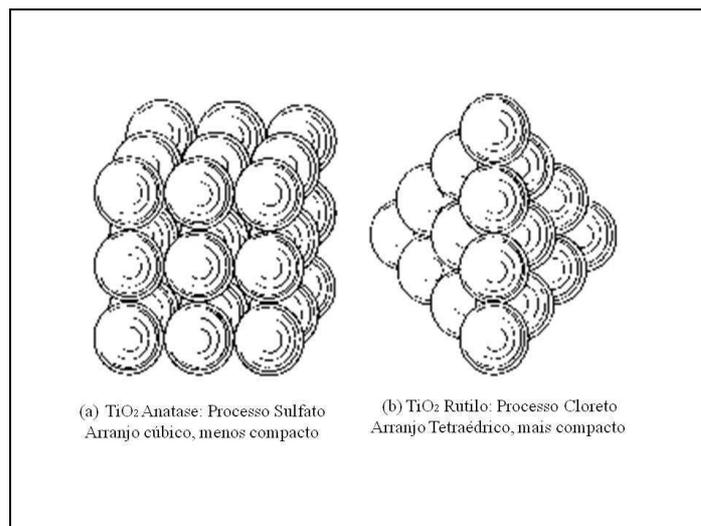
O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

3.4.3.1 Sistema UV / TiO₂

O dióxido de titânio, TiO₂, é o semicondutor mais usado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas e estabilidade química. É barato e não-tóxico e pode ser excitado, com energia relativamente baixa de 3,2 eV, correspondendo à luz UV-A ($\lambda < 390$ nm). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a luz solar pode ser usada no processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), ou seja, o TiO₂ possui um “bandgap” (energia para remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor) na região do UV-A, podendo também ser utilizado à temperatura ambiente.

Os estudos relacionam a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO₂, partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (ZIOLLI; JARDIM, 1998) (Figura 19).

FIGURA 19- Cella unitária de TiO₂. (a) Anatase (b) Rutilo.



Fonte: ZIOLLI; JARDIM, 1998.

Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem

uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

As características dos dióxidos de titânio, anatase e rutilo, variam segundo o tamanho da partícula, área superficial, processo de fabricação, custo, pureza entre outros (Tabela 15).

Tabela 15- Características do TiO₂ - Anatase e Rutilo.

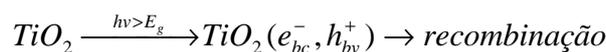
Características	Anatase	Rutilo
Aparência	Pó Branco Brilhante	Pó Branco Brilhante
Índice de Refração (% TiO ₂)	2,55	2,71
Densidade (g/cm ³)	3,70 – 3,85	3,75 – 4,15
Tamanho Médio da Partícula (micra)	0,14 – 0,15	0,17 – 0,24
Área Superficial	10 – 14	7 – 30
Fabricação	Sulfato	Cloreto
Custo	Mais barato	Mais caro
Pureza	-	Mais Puro

Fonte : Tintas & Vernizes, DuPont do Brasil S.A (2008).

O preparado do TiO₂ a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) podem deixar sobre a superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam as propriedades do óxido. O comportamento de adsorção de uma superfície de TiO₂ livre de defeitos é bem diferente da superfície real, na qual a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Este processo fotocatalítico consiste na reação entre o redutor *D* (exemplo: material orgânico) e o oxidante *A*, como pode ser esquematizado pelo processo observado nas equações (43) a (47) (SALAZAR, 2009).

(43)



(44)



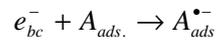
(45)



(46)

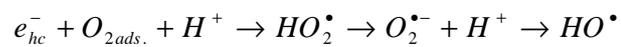


(47)



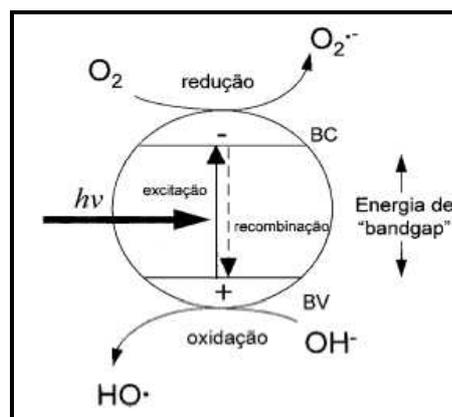
Geralmente, A é dissolvido por O₂, que pela condução de elétron da banda de valência pode ser transformado em ânion superóxido ($\bullet O_2^-$), conduzindo a formação adicional de $\bullet OH$, como observado na equação (48).

(48)



A Figura 20 ilustra esquematicamente o comportamento de um semicondutor quando irradiado por luz UV.

FIGURA 20- Esquema eletrônico do processo fotoquímico da partícula de TiO₂ durante a fotocatalise heterogênea.



Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida e limitada, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente às taxas de degradação, sendo as mais reportadas:

- Tipo de Semicondutor: a escolha do tipo de catalisador envolve questões relacionadas a custos e eficiência. O semicondutor mais empregado é o TiO_2 (P-25 da Degussa), seguido pelo ZnO . Sendo que o ZnO além de ter menor área superficial que o TiO_2 ainda apresenta importante grau de solubilização no meio ácido (PARRA; MALATO; PULGARIN, 2002), sendo este uma grande desvantagem e objeto de novas pesquisas na área.
- pH, temperatura e força iônica, pois os processos de fotodegradação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor (CHO; HONG; HONG, 2002).
- Inorgânicos: a presença de ânions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- e de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , exerce influência sobre a taxa de degradação. O tipo de efeito e a magnitude de sua influência dependem de vários fatores, inclusive do efluente (WANG et al., 2005). Os íons carbonatos e cloretos retardam o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila (CARROCCI, 2009).
- Fornecimento de radiação: cada semicondutor tem energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da BC para a BV, e essa energia está associada a um comprimento de onda. Por exemplo: para o semicondutor TiO_2 , que absorve no ultravioleta próximo, o comprimento de onda deve ser menor que 387 nm;
- Geração de produtos característicos de reação: algumas matrizes submetidas ao processo fotocatalítico acabam formando produtos resistentes ao tratamento, impedindo, assim, a mineralização completa do efluente. Cho et al. (2002) evidenciaram a presença, em chorume de aterro sanitário, de substâncias resistentes a fotodegradação como as substâncias húmicas e fúvicas com alta carga molecular.

Ressalta-se um obstáculo no tratamento fotocatalítico em larga escala ao usar fotocatalisadores na forma de suspensão, pois este exige, ao final do processo, separação dos produtos da reação e o óxido. Logo para viabilizar e resolver esta limitação do processo, estudos estão em andamento, principalmente baseados na imobilização dos fotocatalisadores em suportes diversos (vidro, sílica e metais) (MORAIS, 2005). No entanto, a imobilização tem o inconveniente de reduzir a área de contato do fotocatalisador, reduzindo sua eficiência e dificultando a sua viabilidade no processo.

A literatura apresenta um número reduzido de estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como alternativa para o tratamento do chorume.

Na Tabela 16 são apresentados alguns estudos de degradação de chorume ou ácidos húmicos por fotocatalise heterogênea.

Tabela 16- Degradação do Chorume através de processo de fotocatalise heterogênea.

Referência	Matriz	Fotocatalisador	Observações
Bekbölet et al., 1996	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 imobilizado	Remoção de COT 70 % após 5 h de irradiação (Chorume diluído 5 vezes)
Cho et al., 2002	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 em suspensão	Redução de 80 % de DQO com 12 h de irradiação
Cho et al., 2004	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 em suspensão	Redução de 88 % de DQO para 10 h de irradiação, respectivamente

Fonte: (MORAIS, 2005).

Salazar (2009) estudou a aplicação da fotoirradiação na placa de TiO_2 tipo anatase no pré-tratamento do efluente lácteo da DANONE em Guaratinguetá-SP, onde atingiu em 3 horas de reação em pH igual a 5,0, uma degradação na ordem de 55% em DQO e 38% de COT .

Também Carroci (2009) estudou a aplicação de fotoirradiação da placa de TiO_2 tipo anatase no pré-tratamento da vinhaça de destilarias de álcool em Guaratinguetá-SP, atingiu em 3 horas de reação e pH igual a 7,0, uma degradação na ordem de 45,4% em DQO e 32,5% de COT.

3.4.3.2 Sistema UV / ZnO

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

Estão sendo desenvolvidos ZnO em aplicações cosméticas para uso em protetores solares que evitam o dano da radiação solar na pele (SERMONE; DONDI; ALBINI, 2007). Esses novos refletores nanométricos têm uma ampla faixa de absorção de UV e são mais aceitáveis do ponto de vista cosmético porque quando aplicados tornam-se invisíveis.

O ZnO é um semicondutor eficiente, barato e não tóxico que está sendo utilizado na degradação de compostos ou substâncias químicas orgânicas (LAMMA SAMANAMUD, 2011).

A maior vantagem do ZnO quando comparado ao TiO₂ é que o ZnO absorve mais numa fração maior de espectro de UV (BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; HAMZAV, 2006). Estes estudos revelaram também que o mecanismo de fotodegradação do ZnO é semelhante ao de TiO₂ (DANESHVAR; SORKHABI; KASIRI, 2004) e, quando são usadas partículas nanométricas, são inclusive mais eficientes.

A maioria dos estudos utilizaram os fotocatalisadores em suspensão, tornando a separação de partículas do fotocatalisador de suas suspensões aquosas um agravante do processo. Uma técnica fundamental seria a preparação de camadas de fotocatalisador imobilizadas em substâncias diferentes sem perda de atividade fotocatalítica.

Similarmente aos trabalhos de Salazar (2009) e de Carrocci (2009), a imobilização do semicondutor ocorreu por meio da aplicação de tinta contendo o fotocatalisador. Usualmente o esmalte branco, base da tinta aplicada nas placas metálicas é comercializado tendo o TiO₂ como pigmento. Este tipo de esmalte tem a vantagem de revestir na sua totalidade qualquer tipo de superfície. Essa vantagem o torna mais atraente no mercado de tintas (DuPONT do Brasil S.A., 2008).

O ZnO também é um pigmento branco, no entanto, ele não tem grande interesse comercial, visto que ele não reveste todo tipo de superfície e requer que sejam da mesma tonalidade. É, portanto, menos nobre na aplicação de tintas. No entanto, do ponto de vista ambiental e do uso do pigmento no POA, o ZnO quando aplicado permanece rente a superfície após a sua aplicação e total evaporação do solvente. Essa característica é a ideal para que um líquido, como o efluente, percole a superfície que contém ZnO, e através da incidência de luz UV desencadeie a série de reações características do POA. Industrialmente, o interesse em utilizar o ZnO não é o revestimento de uma superfície, mas sim aproveitar-se do fato de que este catalisador absorve uma fração maior de UV (LAMMA SAMANAMUD, 2011).

Morais (2005) estudou a aplicação de catalisadores (TiO_2 , ZnO) em solução para a degradação do Chorume do Aterro Sanitário da Caximba (Curitiba-PR) e obteve resultados com a utilização de ZnO bastante similares ao TiO_2 , ou seja, atingiu um patamar na degradação de DQO na ordem de 38%. O ZnO apresentou uma elevada solubilidade em meio alcalino, o que pode levar à formação de zinco, os quais, em função da sua toxicidade, poderiam influenciar negativamente o processo biológico posterior.

Lamma Samanamud (2011) empregou a foto-catálise heterogênea e verificou um percentual de degradação de COT de 31,5% em pH 8,0, utilizando uma chapa metálica imobilizada com a tinta baseada de ZnO , que após aplicada formou uma camada com espessura de 100 micrômetros (μm), para degradar um efluente lácteo e com tempo total de reação de 3 h.

3.4.4 Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

3.4.4.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; MORAIS, 2005):

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados como pré-tratamento para os tratamentos biológicos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- Dosagem correta do oxidante (H_2O_2) degrada o contaminante sem formar subprodutos tóxicos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia;
- Possibilitam tratamento *in situ*;
- Eliminam efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro;

3.4.4.2 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAS não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições e certos cuidados que limitam a sua aplicabilidade, dentre as quais é possível destacar (DOMÉNECH; JARDIM; LITTER, 2001; MORAIS, 2005):

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia e ao custo de reagentes, no caso, o Ozônio;
- Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;

3.5 Planejamento de Experimentos

Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros, permitindo o aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, tempo de análises e custos envolvidos (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003; PEIXOTO et al., 2008).

Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (MONTEGOMERY, 2001).

A validação de processos consiste em estabelecer evidências documentadas que assegurem que um processo específico irá consistentemente fabricar um produto de acordo com especificações e características de qualidade pré-determinadas. A estrutura do Planejamento de Experimentos atende plenamente a estas condições. Basta documentar a execução de todas as etapas previstas e comparar o nível de qualidade atingido na composição de parâmetros recomendada ao final do experimento com aquele que se deseja alcançar. Esta comparação pode utilizar um ou mais dos indicadores de qualidade conhecidos (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003).

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma ideia clara do objetivo do estudo, de forma a realizar uma coleta de dados apropriados para posterior análise. O cumprimento de 4 etapas é de fundamental importância: planejamento; execução dos experimentos; análise dos dados e conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo das variáveis resposta específicas num processo analítico, e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis consideradas mais importantes.

- Escolha dos fatores e dos níveis.

- Seleção da Variável Resposta.

À medida que cresce o número de fatores, torna-se mais difícil realizar um número de observações. Uma forma de planejar experimentos capazes de lidar com essas situações envolvem a formação de blocos, caracterizados por conjuntos de condições idênticas, nas quais se observam todas as 2^k diferentes réplicas do experimento em níveis dos fatores diferentes. A estimação do efeito dos blocos permite conjugar os resultados obtidos nos diferentes blocos.

Algumas vezes não é possível rodar nenhuma replicação completa de um experimento fatorial sob condições experimentais homogêneas. O confundimento é a forma de lidar com experimentos fatoriais em blocos, onde se necessita verificar um fator que interfere no processo, porém de difícil controle.

3.5.1 Planejamento Fatorial Fracionado 2^{k-p}

A técnica de planejamento fatorial fracionado 2^{k-p} (k é o número de fatores de controle do experimento e p é o número de colunas inseridas na matriz experimental) tem grande potencial de aplicação em problemas industriais, já que, com essa técnica e com uma pequena quantidade de ensaios, consegue-se analisar a influência de um número grande de fatores (CAVALCANTI, 2013).

A utilização da técnica de fracionamento de experimentos permite que as respostas para as questões investigadas sejam obtidas com a realização de apenas uma fração do experimento, explorando-se a redundância existente quando são considerados muitos

fatores em um experimento. Essa redundância origina-se em efeitos desprezíveis, tanto principais como de interação entre os fatores.

O planejamento fatorial fracionário baseia -se na exploração dessa redundância, fazendo uso do sistema de confundimento (“confounding”) para diminuir o número de ensaios em um experimento. Nesse sistema, os efeitos das variáveis de entrada ou fatores encontram-se acoplados, podendo-se realizar apenas uma fração do experimento, com base na consideração de que interações de alta ordem podem ser desconsideradas (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003).

4 – MATERIAL E MÉTODO

Para realização deste projeto utilizou-se chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista/SP fornecido pela empresa Vale Soluções Ambientais (VSA). Os experimentos, bem como as análises, foram desenvolvidos nos laboratórios da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), especificamente nos laboratórios LOB (Departamento Básico e Ciências Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química).

4.1 Amostragem e preservação

O chorume foi coletado manualmente da lagoa junto ao aterro sanitário, por meio da utilização de um balde e transferido para “bombonas” de 50 L para disposição final, num total de 400 L. A coleta foi realizada em 12 de julho de 2012, dia seco e temperatura próximo a 25 °C. As amostras foram acondicionadas em câmara fria a 4 °C, instalada no LOT (Departamento de Biotecnologia) da EEL-USP.

4.2 Reagentes e equipamentos

4.2.1 Reagentes

- Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau P.A.:
 - Ácido Clorídrico (HCl) concentrado (36% m/v)
 - Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (98% m/m);
 - Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃);
 - Biftalato de Potássio (HOOC₆H₄COOK)
 - Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇);
 - Goma de amido;
 - Hidróxido de Sódio (NaOH);
 - Iodeto de Potássio (KI);
 - Sulfato Ácido de Prata (H₂SO₄/Ag₂SO₄);
 - Tiosulfato de Sódio (Na₂SO₃);
- Catalisadores
 - Íon Fe³⁺: Sulfato Férrico Líquido 17% m/m em Fe₂O₃ (Bauminas);
 - Íon Fe²⁺: Sulfato Ferroso heptahidratado PA (Vetec);
- Padrões metálicos utilizados, com concentração de 1 mg mL⁻¹, foram da marca SpecSol com rastreabilidade NIST.

4.2.2 Equipamentos básicos

- Balança Analítica - marca Shimadzu, modelo AY220;
- Bomba compressora – marca Quimis, modelo Q355-B;
- Incubadora – marca MARCONI BOD, modelo MA 415/5;
- Gerador de ozônio (Ozonizador) - marca Ozone&Life, modelo O&L 3.0 RM.

4.3 Análises físico-químicas empregadas na caracterização do chorume *in natura*

Para a caracterização físico-química do efluente “in natura” utilizou-se os parâmetros descritos no Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 430/11,

descritos, respectivamente, nos ANEXOS A e B. Utilizou-se métodos do Standard Methods e APHA- AWWA.

Nesta etapa do projeto, foram realizadas as análises de metais, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), teor de Sólidos (ST, STF, STV) e pH.

Complementarmente, foram realizadas análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), óleos e graxas, nitrogênio (amoniacoal e orgânico), turbidez e Cor.

4.3.1 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, pela medida direta em um aparelho modelo PH21 pH/mV HANNA.

4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseia-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 (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é aquecida por 2 horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde.

O bloco digestor para aquecimento utilizado para digestão das amostras (DQO) foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR- EEL/USP) à partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura por termômetro de mercúrio. A Figura 21 mostra o bloco digestor utilizado para análise de DQO.

Figura 21 - Bloco digestor utilizado na análise de DQO.



Fonte: PEIXOTO, 2008.

Os reagentes utilizados também continham íons prata e mercúrio. Prata é um catalisador, e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Para determinar a linearidade, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg.L^{-1} , que deve apresentar um resultado de $1065 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ (SALAZAR, 2009). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são apresentados no ANEXO D.

4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

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

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

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO₅ nas amostras de chorume foram adaptados do trabalho desenvolvido por Lima, Izário e Chaves (2006), baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotou-se os procedimentos reportados no ANEXO E.

4.3.3.1 Razão de Biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2002; REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004):

DBO₅/DQO < 0,2 - Não Biodegradável

0,2 < DBO₅/DQO < 0,4 – Passível de Biodegradação

DBO₅/DQO > 0,4 – Biodegradável

4.3.4 Determinação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV)

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. Metodologia descrita no ANEXO F.

4.3.4.1 Sólidos Totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 49.

(49)

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V}$$

Em que:

S.T.: sólidos fixos (mg.L^{-1});

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (g);

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

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

V: volume de amostra (mL).

Para este ensaio utilizou-se estufa de secagem e esterilização SPLabor, modelo 100/150-A.

4.3.4.2 Sólidos Totais Fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos.

Para a determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 50.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (50)$$

Em que:

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg.L^{-1});

M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

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

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

V: volume de amostra (mL).

Para este ensaio utilizou-se uma forno mufla microprocessada SPLabor modelo SP 1200DM.

4.3.4.3 Sólidos Totais Voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 51 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

(51)

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V$$

Em que:

S.T.V.: sólidos totais voláteis (mg.L^{-1});

S.T.: sólidos totais (mg.L^{-1});

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg.L^{-1});

4.3.5 Determinação de Nitrogênio

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito, conforme mencionado. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se hidróxido de sódio para a elevação do pH. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, o balão contendo a amostra é colocado em manta de aquecimento (ou chapa de aquecimento) para provocar o seu desprendimento. Após condensação, a amônia destilada é recolhida em solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal é determinada na amostra.

Para nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio é convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrio. O produto digerido é, em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada. Ambas as formas originais presentes na amostra serão convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada ($\lambda = 420 \text{ nm}$) (APHA-AWWA, 1998). Os procedimentos adotados estão no ANEXO G.

4.3.6 Determinação de Fósforo Total

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.

Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macro-nutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. Nesta qualidade, torna-se um parâmetro

imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico. Os procedimentos adotados estão no ANEXO H.

4.3.7 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura 22), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas.

Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 500 mg.L⁻¹.

Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 0 e 500 mg.L⁻¹. O limite de detecção do método é de 2 mg.L⁻¹ e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 5 mL, previamente filtrada em membrana (porosidade de 0,45 μ) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO₂ foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 52):

Equação 52

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

Figura 22- Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3.8 Determinação de Cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Visível (modelo Bel Photonics), fazendo-se a medida de absorvância no comprimento de onda de máxima absorvidade, em função da espessura da célula.

As análises de cor foram determinadas pela interpolação de uma curva analítica em função da medida de absorvância, no comprimento de onda de 400 nm, e as respectivas concentrações dos padrões platina-cobalto, expressa em mg.L^{-1} Pt-Co (APHA, 1998).

4.3.9 Óleos e Graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é a de 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, sob 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 destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel, em n-hexano, da amostra. Para o cálculo da concentração de O&G's no chorume utilizou-se a Equação 53.

Equação 53

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}}$$

4.3.10 Medida de Turbidez

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. Para a análise do efluente bruto foi necessária uma diluição de 10 vezes com água deionizada, tomando-se 20 mL da amostra para a realização da medida.

4.3.11 Espectrometria de Absorção Atômica – Determinação de Elementos Metálicos (APHA-AWWA, 1998)

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 residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998).

Adaptações da metodologia do Standard Methods (3000 - Metals) foram feitas para a determinação dos elementos alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As). Para Al, Ca, Fe e Mg as análises foram realizadas via atomização por chama [*Flame atomic absorption spectrometry* (FAAS)],

enquanto que para o As, Cd e Pb (APHA-AWWA, 1998) as análises foram via atomização eletrotérmica [*Electrothermal atomic absorption spectrometry* (ETAAS)].

Preliminarmente, 5,0 mL da amostra do chorume foram digeridas com 6,0 mL de uma mistura ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ ou $\text{HClO}_4 / \text{HNO}_3$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta mistura foi levada para aquecimento em chapa (Figura 23).

Figura 23- Digestão Ácida da Amostra *in natura*.



Fonte: PEIXOTO, 2008.

Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Analyst 800 (Figura 24), 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 selecionamento automático do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. 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 *steps* 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 24- Espectrômetro de Absorção Atômica

Fonte: Arquivo Pessoal.

4.4 Tratamento do Choro *in natura* do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP por ozonização catalítica homogênea em sistema contínuo

4.4.1 Aferição do Ozonizador

Para verificar a estabilidade da corrente de O_2 alimentada ao gerador, foi montado um sistema com duas provetas: uma de 2000 mL e outra de 1000 mL. Colocou-se na proveta de 2000 mL 90 g de KI. Adicionou-se à mesma 100 mL de H_2SO_4 a 10 % v/v, e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL. Repetiu-se o mesmo procedimento para a proveta de 1000 mL, porém usando-se a metade dos reagentes utilizados na proveta de 2000 mL. Após adaptação dos tubos de polipropileno (mangueiras) e vedação das provetas, deu-se início às medidas (Figura 25). Primeiramente, ajustou-se a vazão de entrada de oxigênio, sendo realizadas as aferições sob duas condições:

I – Com o uso de gás de oxigênio puro: o fluxo de oxigênio foi controlado por uma válvula adaptada ao cilindro de oxigênio, com vazão regulada em $1/2 \text{ L.h}^{-1}$.

II – Com o uso de ar comprimido: foi utilizado uma bomba compressora (Marca Quimis, modelo Q 355-B), cuja pressão de trabalho foi 2 kgf/cm^2 .

Durante um determinado período, borbulhou-se na solução de KI a mistura gasosa $O_2 + O_3$, verificando que a solução de KI era oxidada, ou seja, sua coloração mudava-se continuamente, sendo inicialmente de amarelo para castanho, e à medida que a oxidação se processava, a coloração castanha se intensificava.

FIGURA 25- Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de oxigênio e potência do ozonizador.



Fonte: PEIXOTO, 2008.

Foram utilizadas duas provetas para garantir a medida quantitativa, ou seja, caso a solução de KI da primeira saturasse, o ozônio passaria para a segunda proveta de (1000 mL).

Utilizando-se de gás de oxigênio (puro) como fonte de oxigênio, coletou-se uma alíquota de 25 mL a cada 15 min do processo de oxidação-redução (tempo estipulado para cada medida). Cada alíquota foi titulada (dosada) contra uma solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a $0,1 \text{ eq.L}^{-1}$, empregando a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981). Utilizou-se a vazão de oxigênio em $\frac{1}{2} \text{ L h}^{-1}$ e foram investigadas a geração de ozônio com a posição do dosador em 5 e 10, sendo a potência, respectivamente, 40 W e 80 W. O experimento foi realizado em duplicatas.

O procedimento de aferição foi repetido, alterando-se a fonte de oxigênio, de gás puro para ar comprimido. Para esta condição, foram coletadas alíquotas de 100,0 mL, sendo estas, tituladas contra uma solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,025 \text{ eq.L}^{-1}$,

empregando a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981). A pressão de trabalho da bomba compressora (gerador de ar comprimido) foi de 2 kgf/cm² e foram investigadas as potências de 32 W, 56 W e 80 W.

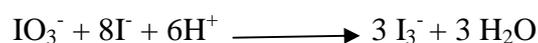
4.4.1.1 Quantificação da concentração de O₃

Para quantificação da vazão mássica de O₃ borbulhado em uma solução de KI em meio ácido, a metodologia aplicada na determinação de ozônio gerado foi a iodometria clássica (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

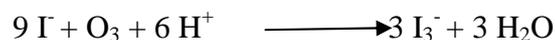
O íon triiodeto (I₃⁻), produto reacional estável e solúvel, que possui mesmo número de equivalentes do Ozônio, é obtido conforme mostram as equações 54, 55 e 56.



Equação 54



Equação 55



Equação 56

Como pode ser observado na equação 54, o Ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto (equação 55). A equação 56 mostra 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 pelo padrão de Tiosulfato de Sódio, segundo a reação da Equação 57.

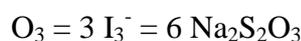


Equação 57

O cálculo teórico da vazão mássica de Ozônio, em cada potência do Ozonizador, foi realizado da seguinte forma:

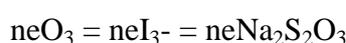
Pela estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o ozônio tem-se a seguinte relação (Equação 58):

Equação 58



Pela equivalência química entre estes compostos pode-se mostrar a seguinte igualdade (Equação 59):

Equação 59



Como o número de equivalência (ne) é função da massa reagida de Ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama com o volume do padrão de Tiosulfato de Sódio, pode substituir na Equação 59 as seguintes variáveis (Equação 60):

Equação 60



Substituindo-se o valor de cada variável obtida nas titulações de cada alíquota (25,0 mL), e considerando o volume final na proveta após a retirada de cada alíquota.

Para realizar a Aferição do Ozonizador, foi necessário padronizar a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $0,1 \text{ Eq.L}^{-1}$, (ANEXO I).

4.4.2 Desenvolvimento do reator (delineamento do reator adequado)

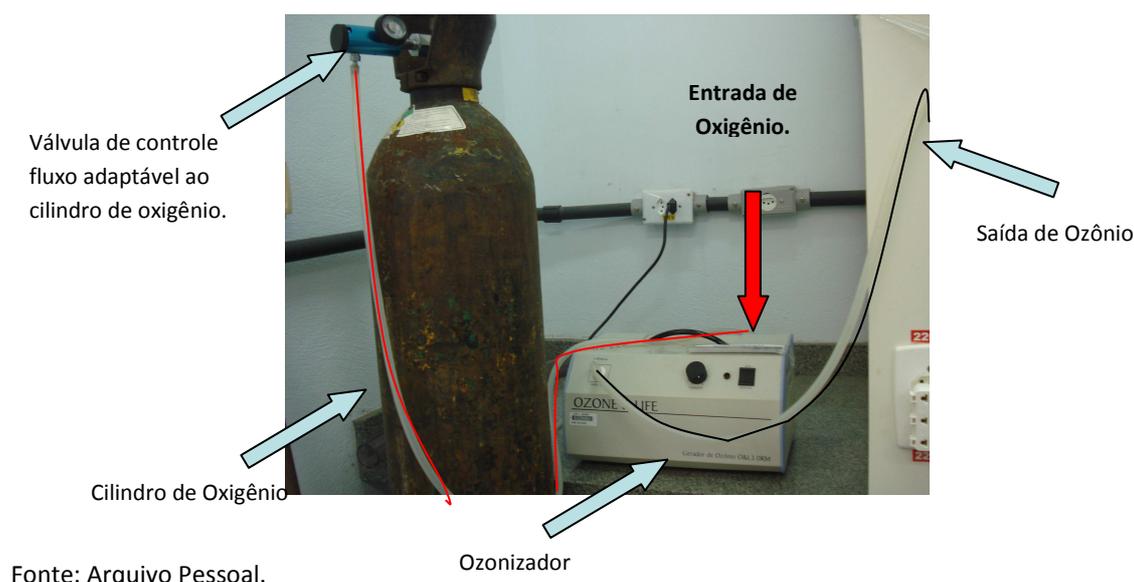
O delineamento do reator, bem como, dos parâmetros significativos no tratamento por ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP em sistema contínuo, foi realizado por meio de protótipos de reatores construídos com emprego de materiais de baixo custo e de uma forma rudimentar, na qual iniciou-se com um tubo de poli(cloreto de vinila) (PVC). Visou-se a utilização desses protótipos na realização de experimentos exploratórios, uma vez que, não encontrou-se artigos específicos nas literaturas consultadas desse processo em sistema contínuo. Desta

forma, foram-se necessários diversos ajustes operacionais e reacionais, que, de certa forma, foram facilmente realizados e com baixos valores comerciais. Faz-se necessário ratificar que a simplicidade dos materiais utilizados não comprometeram a funcionalidade do equipamento e a qualidade dos dados experimentais obtidos.

Foram realizados diversos experimentos exploratórios visando adequação do reator. Deste modo, foram realizadas as evoluções construtivas dos reatores, partindo-se do primeiro protótipo, baseando-se em experimentos preliminares, tendo-se como parâmetros a funcionalidade operacional e reacional do reator. O desempenho operacional, foi verificado por meio do atendimento da condição de operar em sistema contínuo, já o atendimento reacional foi evidenciado pela redução de COT.

Em todos os ensaios realizados o ozônio utilizado foi gerado pela conversão de gás puro de O_2 em O_3 por meio do equipamento marca Ozone&Life, Modelo O&L 3.0 RM, pelo método de descarga elétrica por barreiras dielétricas (efeito Corona), com as seguintes características: 110/220 V, de 80 W de potência. A alimentação do gerador de ozônio foi feita por gás oxigênio puro por meio de válvula adaptada ao cilindro com ajuste de 0 a 2 L min^{-1} (Figura 26).

Figura 26 - Cilindro de Oxigênio, válvula de regulagem de fluxo de oxigênio e gerador de ozônio (ozonizador) Ozone&Life, modelo 3.0RM.



A vazão mássica de ozônio é composta pela vazão de oxigênio empregada combinada à potência do gerador de ozônio. Com base nas vazões mássicas nominais, quanto maior a vazão de oxigênio e maior potência do ozonizador, maior será a vazão de ozônio.

Na Tabela 17 são apresentadas as condições que foram utilizadas em cada reator para a realização dos ensaios, sendo elas, a vazão do gás oxigênio ($1/32 \text{ L h}^{-1}$, $1/16 \text{ L h}^{-1}$ e $1/2 \text{ L h}^{-1}$), potência do ozonizador (8 W, 24W, 40W e 80W), o catalisador utilizado (ferro metálico, íon férrico ou íon ferroso), proporção do catalisador sobre o volume de efluente, condição de adição da solução catalítica ácida (batelada ou contínuo) e a vazão de entrada/saída do efluente do reator após o processo entrar em regime contínuo ($1,31 \text{ L.h}^{-1}$, $1,5 \text{ L.h}^{-1}$, $1,65 \text{ L.h}^{-1}$ e $2,6 \text{ L.h}^{-1}$).

Tabela 17- Condições experimentais utilizadas em cada reator nos experimentos exploratórios

	<i>Protótipo A</i>	<i>Protótipo B</i>	<i>Reator 1</i>	<i>Reator 2</i>
Vazão de O ₂ (Lmin ⁻¹)	1/32 e 1/16	1/2	1/2	1/2
Potência do Ozonizador (W)	8; 24; 40; 80	40 e 80	80	80
Catalisador	Fe ⁰ e Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Concentração do Catalisador/litro de efluente (mg.L ⁻¹)	148,36	185,45; 222,54; 278,18	278,18	500 g
Condição de adição do catalisador	Batelada	Contínua	Contínua	Contínua
Vazão de entrada/saída do efluente no tratamento (L.h ⁻¹)	1,5 L.h ⁻¹ e 2,6 L.h ⁻¹	1,31; 1,65	1,31	1,31

As condições experimentais utilizadas nos reatores foram determinadas em decorrência das limitações operacionais e os resultados reacionais obtidos em cada reator. E ainda, com base nos trabalhos prévios realizados pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório do Departamento de Química (LOQ) da EEL/USP, a cerca do tratamento de efluentes, especialmente, chorumes.

Na Tabela 18 estão apresentadas as condições experimentais utilizadas em cada reator, na realização dos ensaios exploratórios.

Tabela 18- Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório.

Reator	Ensaio	Vazão de O_2 ($L \cdot min^{-1}$)	Potência do Ozonizador (W)	Catalisador		Adição catal. batelada/con tínuo)	Vazão de saída do reator ($L \cdot h^{-1}$)
				Tipo	Conc. no meio ($mg \cdot L^{-1}$)		
PROTOTIPO A	01	1/32	8	Fe^0	----	-----	2,6
	02	1/32	8	Fe^{3+}	148,36	Batelada	1,5
	03	1/16	24	Fe^{3+}	148,36	Batelada	1,5
	04	1/16	40	Fe^{3+}	148,36	Batelada	1,5
	05	1/16	80	Fe^{3+}	146,36	Batelada	1,5
PROTOTIPO B	06	$\frac{1}{2}$	40	Fe^{3+}	185,45	Contínua	1,65
	07	$\frac{1}{2}$	80	Fe^{3+}	185,45	Contínua	1,65
	08	$\frac{1}{2}$	40	Fe^{3+}	185,45	Contínua	1,31
	09	$\frac{1}{2}$	80	Fe^{3+}	222,54	Contínua	1,31
	10	$\frac{1}{2}$	40	Fe^{3+}	278,18	Contínua	1,31
REATOR 1	11	$\frac{1}{2}$	80	Fe^{3+}	278,18	Contínua	1,31
REATOR 2	12	$\frac{1}{2}$	80	Fe^{2+}	500	Contínua	1,31

As preparações das soluções catalíticas ácidas ou não, a partir da solução original de Sulfato Férrico líquido com 17% m/m (expresso em Fe_2O_3), estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19- Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio.

<i>Ensaio</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Concentração do catalisador em relação ao chorume (mg.L^{-1})</i>	<i>Descrição da preparação da solução catalítica e acerto do pH (~2)</i>
Ensaio 01	Ferro metálico	-----	Uso de palha de aço suportada; adição de 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por Litro de chorume (acerto prévio de pH)
Ensaio 02 ao 05	Íon Férrico (Fe^{3+})	148,36	0,8 mL da solução original de Sulfato Férrico Líquido (tal qual fornecido pela Bauminas) e 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por litro de chorume (ambas adições realizadas previamente ao processo).
Ensaio 06 e 07	Íon Férrico (Fe^{3+})	185,45	6,0 mL da solução original de Sulfato Férrico Líquido (tal qual fornecido pela Bauminas) qsp 250 mL com H_2O . E adição de 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por Litro de chorume (acerto prévio de pH).
Ensaio 08 ao 11	Íon Férrico (Fe^{3+})	185,45	(6 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4 (98%,m/m)) qsp 410 mL com H_2O .
		222,54	(7,2 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4) qsp 410 mL com H_2O .
		278,175	(9 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4) qsp 410 mL com H_2O .
Ensaio 12	Íon Ferroso (Fe^{2+})	500	(36,6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 147 mL de H_2SO_4 conc.) qsp 1000 mL com H_2O .

A seguir serão detalhados os reatores utilizados nos ensaios preliminares de desenvolvimento de um reator para o tratamento do chorume *in natura*, em sistema contínuo na presença de ferro.

4.4.2.1 Reator de poli(cloreto de vinila) (PVC) de 2” – Protótipo A

O reator denominado como “Protótipo A” (Figura 27), foi construído a partir de um cano tubular de poli(cloreto de vinila) (PVC) de 2” de diâmetro e 1 m de comprimento, com volume nominal de 2,0 L. A alimentação do reator foi realizada por meio de uma bomba peristáltica, com pulsos constante, com vazão média de $2,6 \text{ L h}^{-1}$, pela parte superior do reator. Enquanto que o ozônio foi introduzido pela base do mesmo (em sistema contracorrente) e a vazão do efluente tratado, foi controlada por uma válvula, na saída do reator. Retirou-se as amostras a 20 min, 40 min e 60 min de ozonização. Para alimentação do reator, previamente foi ajustado o pH em $2 \pm 0,1$ para um volume de aproximadamente 12 L de chorume *in natura*, acondicionado à temperatura ambiente. Neste ajuste, foi utilizado H_2SO_4 concentrado (98 % m/m), adicionando-o com constante agitação e o pH verificado com pHmetro, previamente calibrado com soluções tampão. Ao longo do reator foram instaladas 3 válvulas de coleta de amostra.

Figura 27- Reator de poli(cloreto de vinila) de 2" de diâmetro, "Protótipo A".



Fonte: Arquivo Pessoal.

No capilar da entrada do ozônio no reator, foi acoplado um difusor (pedra de oxigenação de aquário), para geração de microbolhas e melhor dispersão do gás ao longo do reator. A proposta inicial, foi de realizar a ozonização catalítica com ferro metálico, para tal, utilizou-se 22,5 g (3 unidades) de palha de aço (marca "Bom Bril") localizada acima da entrada de ozônio no interior do reator. No entanto, ao longo dos ensaios verificou-se que a palha de aço era degradada pelo ozônio e isso poderia influenciar na disponibilidade do ferro (catalisador) ao meio reacional. Desta forma, a utilização de palha de aço como catalisador foi substituída pela solução de sulfato férrico líquida 17 %m/m em Fe_2O_3 , fornecida pela empresa Bauminas. Observou-se ainda, a formação de grande

volume de espuma arrastada pelo ozônio que não reagiu. O gás de ozônio não reagido foi enviado a um frasco coletor contendo solução de iodeto de potássio (KI).

Os níveis de cada variável (vazão do gás oxigênio, potência do ozonizador, o catalisador utilizado, proporção do catalisador sobre o volume de efluente, condição de adição da solução catalítica ácida e a vazão de entrada/saída do efluente após o processo entrar em regime contínuo), e as condições experimentais utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo A” estão apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator “Protótipo A”.

<i>Variável</i> <i>Ensaio</i>	<i>Vazão de</i> <i>O₂</i> <i>(L.min⁻¹)</i>	<i>Potência do</i> <i>Ozonizador</i> <i>(W)</i>	<i>Catalisador</i>		<i>Adição catal.</i> <i>batelada/con</i> <i>tínuo)</i>	<i>Vazão de</i> <i>saída do</i> <i>reator</i> <i>(L.h⁻¹)</i>
			<i>Tipo</i>	<i>Conc. no meio</i> <i>(mg.L⁻¹)</i>		
01	1/32	8	Fe ⁰	----	-----	2,6
02	1/32	8	Fe ³⁺	148,36	Batelada	1,5
03	1/16	24	Fe ³⁺	148,36	Batelada	1,5
04	1/16	40	Fe ³⁺	148,36	Batelada	1,5
05	1/16	80	Fe ³⁺	146,36	Batelada	1,5

A solução catalítica foi preparada conforme Tabela 21, sendo específica a cada ensaio.

Tabela 21 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo A”.

Ensaio	Catalisador	Concentração do catalisador em relação ao chorume (mg.L^{-1})	Descrição da preparação da solução catalítica e acerto do pH (~2)
Ensaio 01	Ferro metálico	-----	Uso de palha de aço suportada; adição de 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por Litro de chorume (acerto prévio de pH)
Ensaio 02 ao 05	Íon Férrico (Fe^{3+})	148,36	0,8 mL da solução original de Sulfato Férrico Líquido (tal qual fornecido pela Bauminas) e 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por litro de chorume (ambas adições realizadas previamente ao processo)

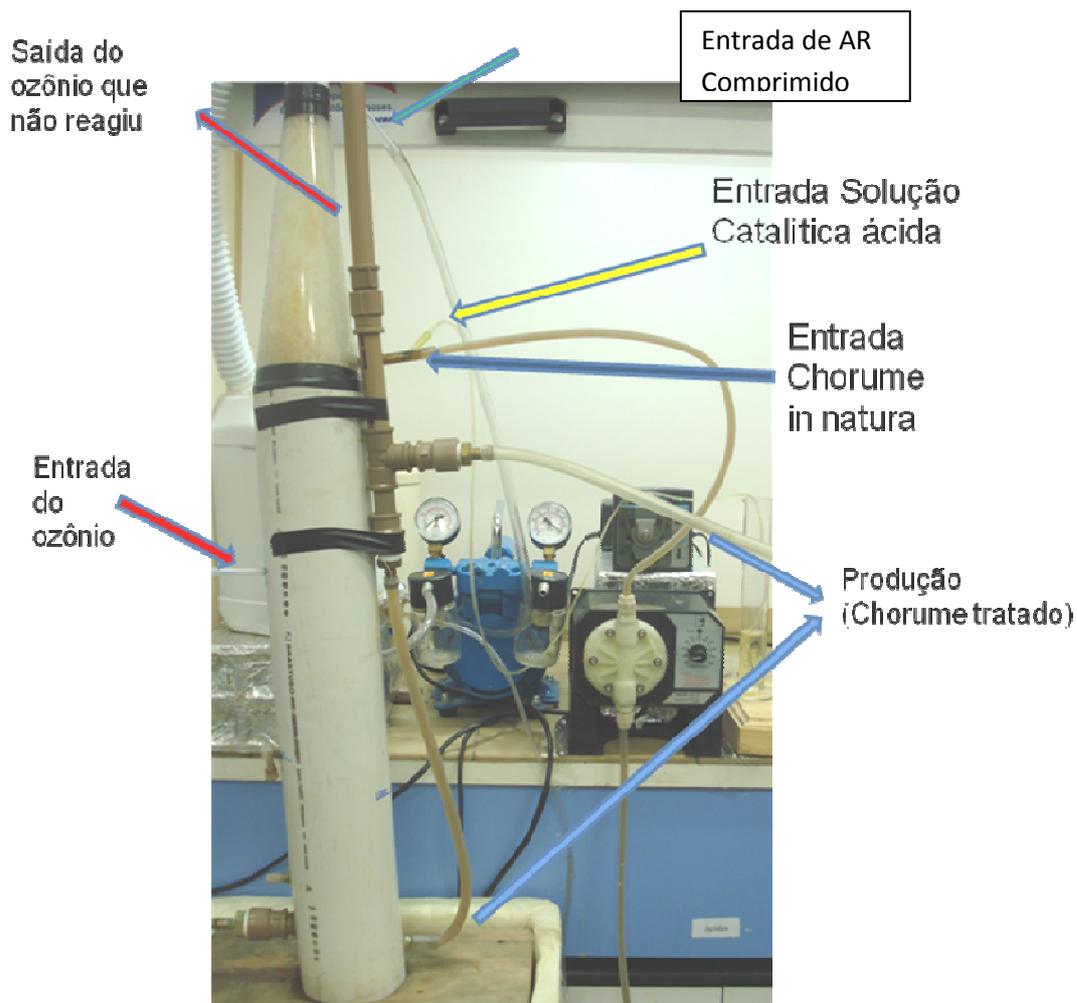
4.4.2.2 Reator de poli(cloreto de vinila) (PVC) de 3” – Protótipo B

Com base nos experimentos realizados no Protótipo A, verificou-se a necessidade de algumas modificações, desta forma, confeccionou-se o Protótipo B de modo a sanar as dificuldades encontradas com o primeiro reator.

Esse reator Protótipo B (Figura 28), foi confeccionado de cano tubular, também de PVC, com 3” de diâmetro e 1 m de comprimento, com volume útil de 4,0 L (válvula de saída ajustada a 0,88 m da base). Assim, aumentou-se o volume do reator e, para uma mesma vazão, aumentou-se também o tempo de residência do efluente dentro do reator, tendendo a favorecer o tratamento do mesmo pelo ozônio. Para esse reator, adotou-se o sistema de válvula para controle de saída do reator, sendo esta em nível T.

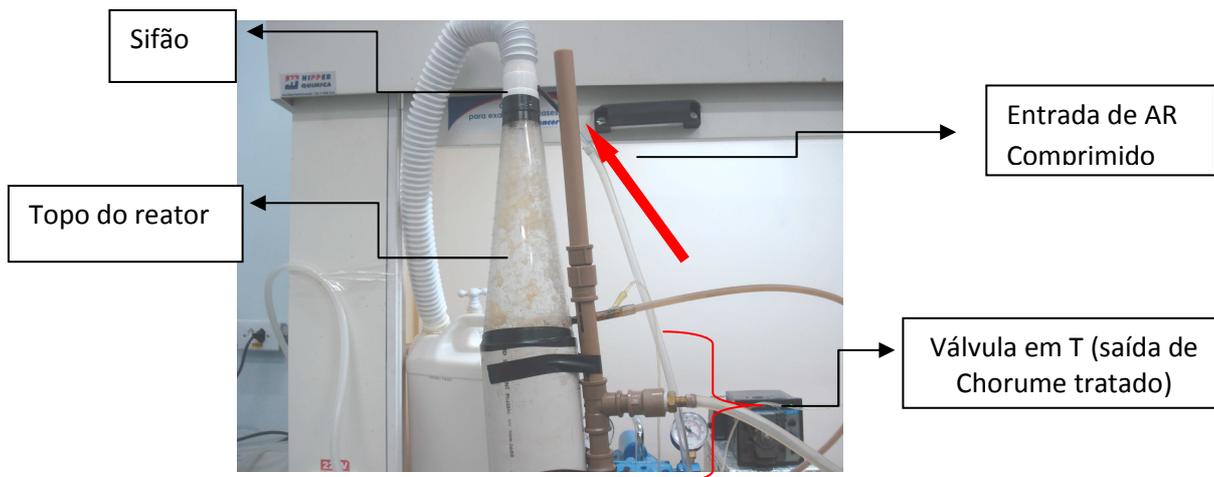
Devido à grande quantidade de espuma formada nos ensaios realizados no reator anterior, nesta nova configuração, no topo do reator, acoplou-se uma espécie de sifão, no qual a espuma se quebrava e retornava ao estado líquido, para auxiliar a quebra da espuma formada e arrastada pelo gás ozônio não reagido (Figura 29).

Figura 28- Reator de poli(cloreto de vinila) de 3" de diâmetro, "Protótipo B".



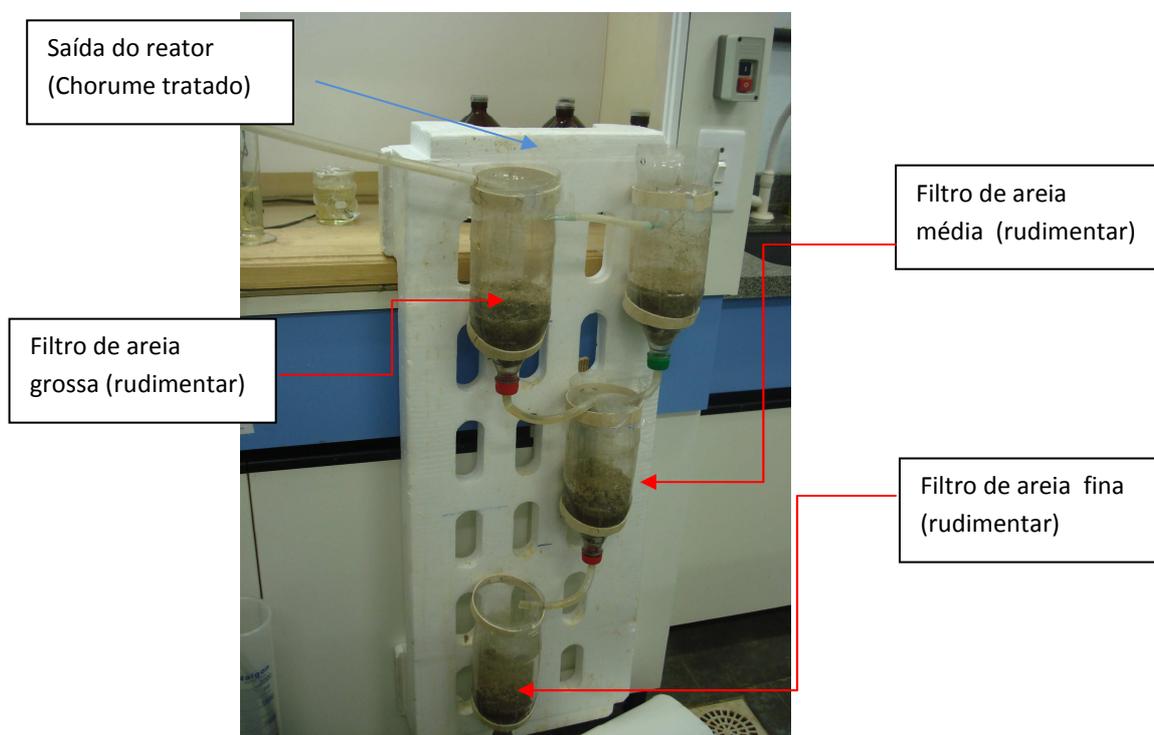
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 29- Topo do Reator de poli(cloreto de vinila) de 3” de diâmetro, “Protótipo B”.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Introduziu-se ainda, mais um capilar paralelo a entrada do efluente, para alimentação do ácido (para acerto do pH do efluente) e da solução catalítica (íons ferro e/ou férrico), desta forma, eliminou-se, respectivamente, o acerto prévio do pH (em termos industriais, constitui-se em uma operação unitária) e a utilização da palha de aço. Para que a solução catalítica (contendo íons férrico) e a solução de ácido sulfúrico (para acerto do pH do meio) pudessem ser adicionados por uma única entrada, realizou-se a preparação em conjunto dessas duas soluções, denominando esta de “solução catalítica ácida”. Desta forma, o reator passou a ser alimentado por chorume *in natura* de forma direta em vazão proporcional ao da solução catalítica ácida, de modo a manter o meio reacional com pH igual a 2 e com a quantidade do íon férrico dentro das condições determinadas. Observou-se a formação de precipitado na saída do reator, fazendo-se necessária a utilização de filtros de areia, de diferentes granulometrias (Figura 30).

Figura 30- Filtros de areia utilizado para remoção do precipitado.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Para alimentar o reator, utilizou-se de duas bombas, uma para alimentar com chorume *in natura*, previamente ambientado, e outra para a solução catalítica ácida. As vazões de alimentação de preenchimento do reator para o efluente bruto foi mantida em 3103 mL h^{-1} e para a solução catalítica ácida 212 mL h^{-1} . Quando o carregamento do reator atingiu 800 mL do meio (volume do efluente somado ao volume de solução catalítica ácida), foi iniciada a ozonização (nas condições do fluxo de oxigênio e potência do ozonizador, determinadas para cada ensaio). Após o preenchimento total do volume útil do reator (volume total de 4000 mL) e início da produção, as vazões foram diminuídas para 1230 mL h^{-1} para o chorume e de 84 mL h^{-1} para a solução catalítica ácida, visando-se assim, favorecer o tratamento com o ozônio aumentando o tempo de residência no reator. Com o sistema operando de forma contínua, coletou-se amostras a cada hora de tratamento, inclusive do tempo inicial, para monitoramento do processo. Os cálculos das vazões foram realizados visando manter constante a relação entre a corrente de chorume e da solução catalítica ácida, e atender ao interesse de ajustar o pH para $2 \pm 0,1$ do meio reacional e ainda atingir a concentração desejada para o íon catalítico, para tanto manteve-

se constante as correntes de alimentação das soluções tanto no preenchimento do reator quanto no tratamento. As amostras foram coletadas e intituladas da seguinte maneira:

Sem tratamento: Chorume *in natura*

T₀: amostra do início da operação em sistema contínuo. Essa amostra representa o efluente tratado sob forma de semi-batelada, com ozonização ocorrida durante o carregamento do reator.

T₁: amostra que representa 1 hora de tratamento após o início do regime contínuo.

T_n: amostra que representa índice n (horas) de tratamento após o início do regime contínuo, sendo este, o tempo mínimo necessário para que o volume de entrada e saída do efluente tratado seja igual ao volume do reator.

Os níveis de cada variável (vazão do gás oxigênio, potência do ozonizador, o catalisador utilizado, proporção do catalisador sobre o volume de efluente, condição de adição da solução catalítica ácida e a vazão de entrada/saída do efluente após o processo entrar em regime contínuo), e as condições experimentais utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo B” estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator “Protótipo B”.

<i>Variável</i> <i>Ensaio</i>	<i>Vazão de</i> <i>O₂</i> <i>(L.min⁻¹)</i>	<i>Potência do</i> <i>Ozonizador</i> <i>(W)</i>	<i>Catalisador</i>		<i>Adição catal.</i> <i>batelada/con</i> <i>tínuo)</i>	<i>Vazão de</i> <i>saída do</i> <i>reator</i> <i>(L.h⁻¹)</i>
			<i>Tipo</i>	<i>Conc. no meio</i> <i>(mg.L⁻¹)</i>		
06	½	40	Fe ³⁺	185,45	Contínua	1,65
07	½	80	Fe ³⁺	185,45	Contínua	1,65
08	½	40	Fe ³⁺	185,45	Contínua	1,31
09	½	80	Fe ³⁺	222,54	Contínua	1,31
10	½	40	Fe ³⁺	278,18	Contínua	1,31

A solução catalítica foi preparada conforme Tabela 23, sendo específica a cada ensaio.

Tabela 23 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator “Protótipo B”.

Ensaio	Catalisador	Concentração do catalisador em relação ao chorume (mg.L^{-1})	Descrição da preparação da solução catalítica e acerto do pH (~2)
Ensaio 06 e 07	Íon Férrico (Fe^{3+})	185,45	6,0 mL da solução original de Sulfato Férrico Líquido (tal qual fornecida pela Bauminas) qsp 250 mL com H_2O . E adição de 6,67 mL de H_2SO_4 (98%,m/m) por litro de chorume (acerto prévio de pH)
Ensaio 08 ao 10	Íon Férrico (Fe^{3+})	185,45	(6 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4 (98%,m/m)) qsp 410 mL com H_2O .
		222,54	(7,2 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4) qsp 410 mL com H_2O .
		278,175	(9 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H_2SO_4) qsp 410 mL com H_2O .

4.4.2.3 Reator de Borossilicato de 3” – Reator 1

Após diversas observações e correções realizadas com os dois reatores anteriores, um terceiro tipo de reator foi construído para a degradação do chorume *in natura*. Para uma melhor observação durante a reação, esse reator foi confeccionado em vidro borossilicato, com volume nominal de aproximadamente 4,0 L.

Esse reator foi construído com bases dimensionais do Protótipo B, no entanto, houve o emprego de conceitos de engenharia em sua confecção. O reator foi construído em

três módulos: reacional, corpo (alimentação efluente e solução catalítica) e para quebra de espuma, conforme evidencia a Figura 31.

Figura 31- Reator 1 de borosilicato de 3" de diâmetro, sendo utilizado no tratamento do chorume de aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Os níveis de cada variável (vazão do gás oxigênio, potência do ozonizador, o catalisador utilizado, proporção do catalisador sobre o volume de efluente, condição de adição da solução catalítica ácida e a vazão de entrada/saída do efluente após o processo entrar em regime contínuo), e as condições experimentais utilizada em cada ensaio realizado no reator 1 estão apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24 -- Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator 1.

<i>Variável</i> <i>Ensaio</i>	<i>Vazão de</i> <i>O₂</i> <i>(L.min⁻¹)</i>	<i>Potência do</i> <i>Ozonizador</i> <i>(W)</i>	<i>Catalisador</i>		<i>Adição catal.</i> <i>batelada/con</i> <i>tínuo)</i>	<i>Vazão de</i> <i>saída do</i> <i>reator</i> <i>(L.h⁻¹)</i>
			<i>Tipo</i>	<i>Conc. no meio</i> <i>(mg.L⁻¹)</i>		
11	½	80	Fe ³⁺	278,18	Contínua	1,31

A solução catalítica foi preparada conforme Tabela 25, sendo específica a cada ensaio.

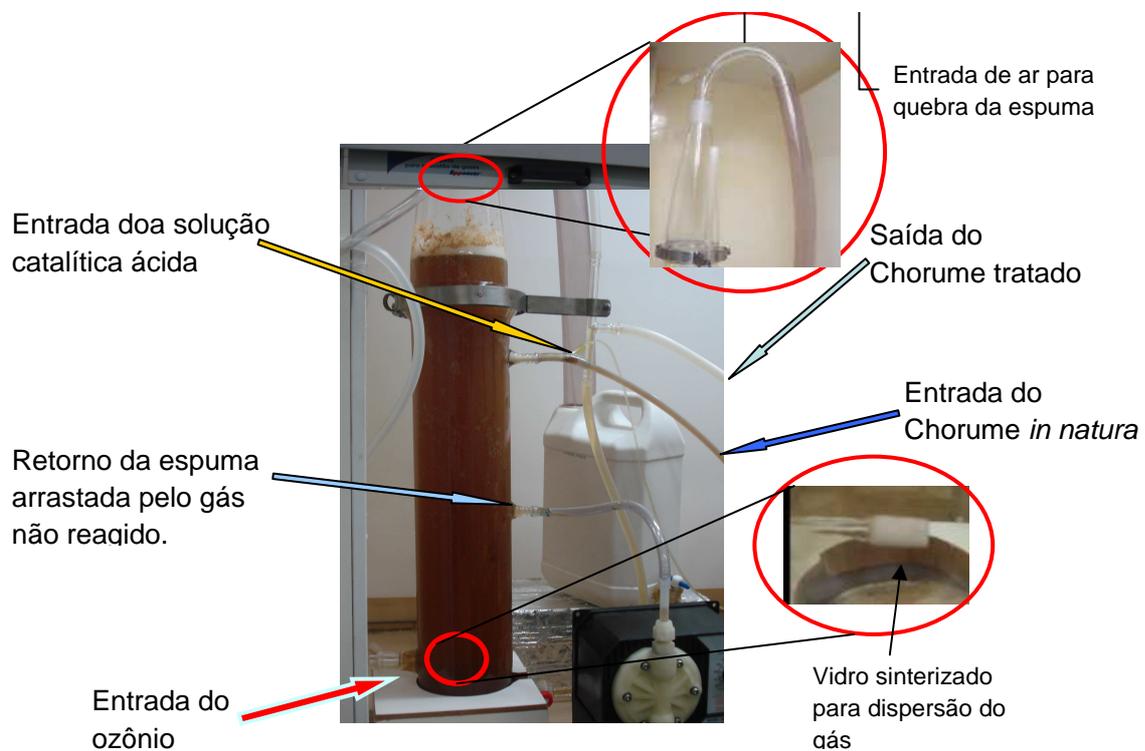
Tabela 25 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator 1.

Ensaio	Catalisador	Concentração do catalisador em relação ao chorume (mg.L⁻¹)	Descrição da preparação da solução catalítica e acerto do pH (~2)
Ensaio 11	Íon Férrico (Fe ³⁺)	278,175	(9 mL de Sulfato Férrico + 6mL de H ₂ SO ₄) qsp 410 mL com H ₂ O.

4.4.2.4 Reator de Borosilicato de 3” – Reator 2

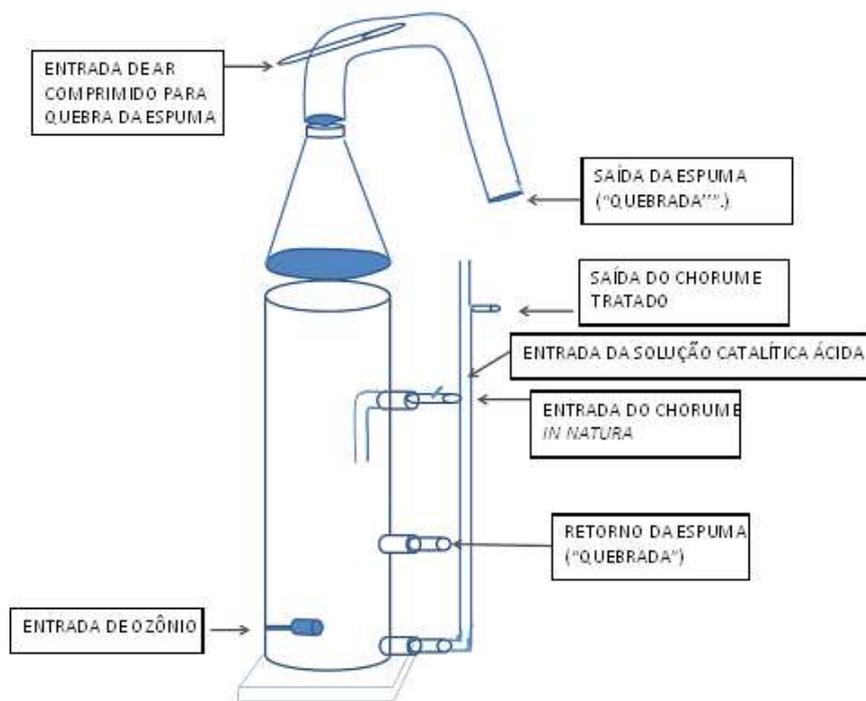
Ao Reator 1 foi adicionada uma saída extra para retorno da espuma que sai pelo topo do reator arrastada pelo gás, após essa modificação, constitui-se o “Reator 2”, que é apresentado na Figura 32 em operação no tratamento do chorume in natura do aterro sanitário de Cachoeira Paulista/SP, bem como, o esquemático (Figura 33).

Figura 32- Reator de borosilicato de 3", Reator 2. Tratamento de chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista/SP.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 33- Esquemático do Reator de borosilicato de 3", Reator 2.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Os níveis de cada variável (vazão do gás oxigênio, potência do ozonizador, o catalisador utilizado, proporção do catalisador sobre o volume de efluente, condição de adição da solução catalítica ácida e a vazão de entrada/saída do efluente após o processo entrar em regime contínuo), e as condições experimentais utilizada em cada ensaio realizado no reator 2 estão apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Condições experimentais utilizadas em cada ensaio exploratório realizado no reator 2.

Variável Ensaio	Vazão de O_2 ($L \cdot \text{min}^{-1}$)	Potência do Ozonizador (W)	Catalisador		Adição catal. batelada/con tínuo)	Vazão de saída do reator ($L \cdot h^{-1}$)
			Tipo	Conc. no meio ($\text{mg} \cdot L^{-1}$)		
12	½	80	Fe^{2+}	500	Contínua	1,31

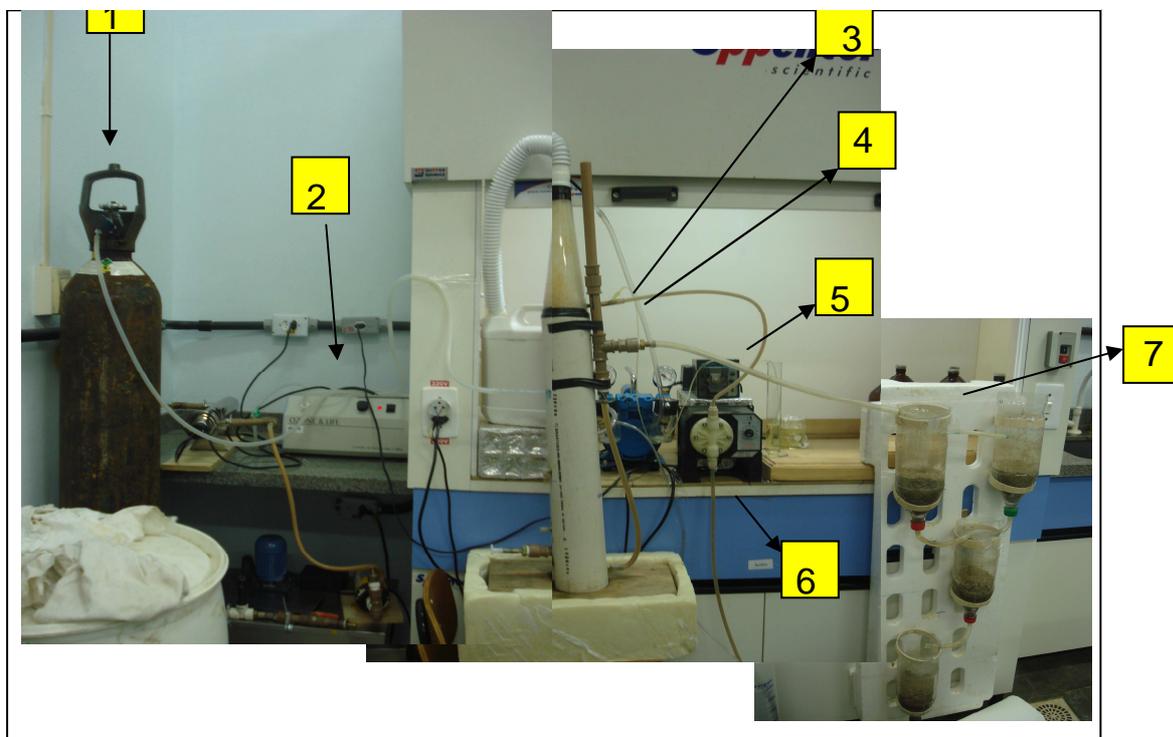
A solução catalítica foi preparada conforme Tabela 27, sendo específica a cada ensaio.

Tabela 27 - Preparação da solução catalítica (ácida ou não) utilizada em cada ensaio realizado no reator 2.

Ensaio	Catalisador	Concentração do catalisador em relação ao chorume ($\text{mg} \cdot L^{-1}$)	Descrição da preparação da solução catalítica e acerto do pH (~2)
Ensaio 12	Íon Ferroso (Fe^{2+})	500	(36,6 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 147 mL de H_2SO_4 conc.) qsp 1000 mL com H_2O .

A Figura 34 ilustra o *layout* do processo utilizado com o Protótipo B. Os equipamentos identificados numericamente são o cilindro do gás oxigênio (1), ozonizador (2), entrada da solução catalítica ácida (3), entrada chorume *in natura* (4), bomba de alimentação da solução catalítica ácida (5), bomba de alimentação chorume *in natura* (6), Saída de efluente tratado – sistema de filtros (7). A mesma configuração foi utilizado para os demais reatores.

Figura 34 – Ilustração do *layout* do processo de tratamento de chorume por ozonização catalítica, em sistema contínuo.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados obtidos após a ozonização catalítica do chorume, foram avaliados em relação à eficiência de redução de COT, avaliou-se ainda o pH. A preparação da amostra para análise de COT, foi precedida da elevação do pH a 9,0-10,0 com $\text{NaOH } 5 \text{ eq.L}^{-1}$ para precipitar todo ferro adicionado à amostra. Depois de realizada a precipitação, filtrou-se a amostra com algodão e papel de filtro qualitativo. Em seguida, acertou-se o pH para $2,0 \pm 0,1$ com $\text{H}_2\text{SO}_4 5 \text{ eq. L}^{-1}$ e prosseguiu a preparação conforme descrito no item 4.3.7.

4.5. Planejamento Experimental

4.5.1 Aplicação do método fatorial fracionado (2^{4-1})

Após a realização dos ensaios exploratórios, pode-se determinar que o “Reator 2” (reator de borossilicato de 3”) apresenta melhores condições operacionais, e ainda, que o pH do meio, a concentração do íon ferroso, potência do ozonizador e tempo de residência são fatores que influenciam no tratamento do chorume por ozonização catalítica. Para melhor avaliação e otimização das variáveis, foi elaborado um planejamento fatorial fracionado com replicata e triplicata no ponto central, onde as variáveis de entrada foram: Potência do ozonizador (32W, 56W e 80W), vazão de saída do reator ($1,31 \text{ L.h}^{-1}$; $1,97 \text{ L.h}^{-1}$; $2,63 \text{ L.h}^{-1}$) concentração do íon ferroso (100 mg.L^{-1} ; 300 mg.L^{-1} ; 500 mg.L^{-1}) e pH (2, 3 e 4), sendo utilizada como variável-reposta, a redução do carbono orgânico total (COT), em porcentagem. As Tabelas 28 e 29 apresentam as variáveis de entrada com os respectivos níveis e a matriz experimental com o delineamento do processo de tratamento de chorume por ozonização catalítica, respectivamente. Para as análises estatísticas foram utilizados os *softwares* MINITAB 17 e planilha EXCEL (RIBEIRO; FERREIRA, 2008).

Tabela 28 - Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório e otimização do tratamento do chorume *in natura* do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP por ozonização catalítica, utilizando o planejamento fatorial fracionado.

Fatores	Nível		
	Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (+1)
A- Potência do Ozonizador (W)	32	56	80
B- Vazão de saída do reator (L.h^{-1})	1,31	1,97	2,63
C- Concentração de Fe^{2+} (mg.L^{-1})	100	300	500
D- pH	2	3	4

Tabela 29 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} (com replicata e triplicata no ponto central) para o tratamento do Chorume por ozonização catalítica por meio dos fatores potência (A), vazão de saída do reator (B), concentração do íon ferroso (C) e pH (D).

Experimentos	Fatores			
	A	B	C	D
01	1	-1	-1	1
02	1	-1	1	-1
03	1	1	1	1
04	-1	-1	-1	-1
05	-1	-1	-1	-1
06	0	0	0	0
07	1	-1	1	-1
08	-1	1	-1	1
09	-1	1	1	-1
10	-1	1	1	-1
11	-1	1	-1	1
12	1	-1	-1	1
13	0	0	0	0
14	-1	-1	1	1
15	1	1	-1	-1
16	0	0	0	0
17	1	1	1	1
18	-1	-1	1	1
19	1	1	-1	-1

Conforme mencionado os experimentos foram realizados no reator 2, sendo que a execução dos experimentos foi conforme descrição:

Para alimentar o reator, utilizou-se de duas bombas, uma para alimentar com chorume *in natura*, previamente ambientado, e outra para a solução catalítica ácida. As vazões de alimentação de preenchimento do reator para o efluente bruto foi mantida em 3103 mL.h^{-1} e para a solução catalítica ácida 212 mL.h^{-1} . Quando o carregamento do reator atingiu 800 mL do meio (volume do efluente somado ao volume de solução catalítica ácida), foi iniciada a ozonização (ligando-se a bomba compressora e a potência do ozonizador, conforme determinado para cada ensaio). Após o preenchimento total do

volume útil do reator (volume de 4000 mL) e início da produção, a vazão do chorume e da solução catalítica ácida foram ajustadas, proporcionalmente, para atender os valores de vazão de saída do reator (sendo esta, em sistema contínuo, igual à vazão de entrada) referenciados para cada ensaio do planejamento. Com o sistema operando de forma contínua, coletou-se amostras a cada 30 minutos de tratamento para monitoramento do processo. Os cálculos das vazões foram realizados visando manter constante a relação entre a corrente de chorume e da solução catalítica ácida, para ajustar o pH do meio reacional e a concentração para o íon ferroso, conforme a matriz experimental. As amostras foram coletadas e intituladas da seguinte maneira:

Sem tratamento: Chorume *in natura*

T₁: amostra que representa 30 minutos de tratamento após o início do regime contínuo.

T_n: amostra que representa índice n (múltiplos de 30 minutos) de tratamento após o início do regime contínuo, sendo este, o tempo mínimo necessário para que o volume de entrada e saída do efluente tratado seja igual ao volume do reator.

Os experimentos foram realizados com as devidas alterações da potência do ozonizador (32W, 56W e 80W), Vazões (Chorume e Solução catalítica), concentração de Fe²⁺ (100 mg.L⁻¹; 300 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹) e pH (02, 03 e 04), de modo a reproduzir as condições planejadas para cada experimento, conforme Tabela 30. Foi Utilizado sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) com 99 %m/m.

Tabela 30 - Condições de Vazão e Preparo da Solução Catalítica para cada experimento do planejamento

<i>Exp.</i>	<i>Vazão de Chorum e (L.h⁻¹)</i>	<i>Vazão de Solução Catalítica (L.h⁻¹)</i>	<i>Condição de Preparo da Solução Catalítica</i>
01,04,05 e 12	1,23	0,084	7,32 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 130 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
02 e 07	1,23	0,084	36,6 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 147 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
03 e 17	2,46	0,168	36,6 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 130 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
06,13 e 16	1,845	0,126	22,0 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 144 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O.
08 e 11	2,46	0,168	7,32 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 130 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
09 e 10	2,46	0,168	36,6 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 147 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
14 e 18	1,23	0,084	36,6 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 130 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O
15 e 19	2,46	0,168	7,32 g de FeSO ₄ .7H ₂ O + 147 mL de H ₂ SO ₄ conc.) qsp 1000 mL com H ₂ O

Mesmo considerando a redução da vazão mássica de ozônio, alterou-se ainda, a fonte de oxigênio utilizada para a geração de ozônio, sendo que o gás de oxigênio (puro) foi substituído por ar comprimido, para mitigar os custos. A aferição foi realizada conforme item 4.4.1, sendo que o compressor (marca Quimis, modelo Q 355-B) trabalhou em pressão máxima de 2 kgf/cm².

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização físico-química do chorume *in natura* proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP

A caracterização do chorume *in natura* proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP, amostra coletada em julho de 2012, foi realizada conforme os parâmetros físico-químicos elucidados no Artigo 18 da CESTEB e Resolução 430/11 do CONAMA, especificamente para o pH, COT, DQO, DBO₅, Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos, Sólidos Totais Voláteis, Nitrogênio orgânico e amoniacal, óleos e graxas, fósforo total, metais, turbidez e cor.

Na Tabela 31 são apresentadas as caracterizações realizadas para a amostra utilizada neste projeto (coleta: 07/2012) em comparativo com a caracterização realizada por Cavalcanti (2013), para amostra do mesmo efluente, coletada em agosto de 2010.

Observa-se que o chorume *in natura* proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP está sofrendo modificações, ou que o aterro sanitário está produzindo chorume com características diferentes. Os parâmetros analisados demonstram que a amostra coletada em agosto de 2010, apresentava as seguintes características: DOQ de 4345,88 mg.L⁻¹, o Carbono Orgânico Total (COT) foi igual a 618,1 mg.L⁻¹. Os Sólidos Totais foi igual à 6035,2 mg.L⁻¹, sendo que, a quantidade de compostos inorgânicos (STF igual a 1032,0 mg.L⁻¹) era inferior a quantidade de compostos orgânicos voláteis (5003,2 mg.L⁻¹). Enquanto que, para a amostra mais recente, a DOQ diminuiu, sendo igual a 3565,0 mg.L⁻¹, o Carbono Orgânico Total (COT) e os Sólidos Totais aumentaram, sendo respectivamente, 1233,3 mg.L⁻¹ e 11700 mg.L⁻¹. Entretanto, houve uma inversão do perfil químico, já que, a quantidade de compostos inorgânicos (STF igual a 9180,0 mg.L⁻¹) superou a quantidade de compostos orgânicos voláteis (STV igual à 2520,0 mg.L⁻¹). O pH sofreu uma pequena alteração, reduzindo de 8,78 para 8,60. Essa alteração no pH pode ser desconsiderada, uma vez que o chorume tende a adquirir características alcalinas a medida que o aterro se estabiliza. De modo geral, as duas amostras de chorume (amostra coletada em agosto/2010 e amostra coleta em julho/2012), possuem parâmetros acima do especificado pela legislação (Artigo 18 da CETESB e Resolução 430/11 do CONAMA) para descarte de efluente em água doce, indicando que mesmo após 2 anos, o chorume produzido pelo aterro necessita de um tratamento adequado, sendo os Processos Oxidativos Avançados (POAS), uma opção viável diante da baixa biodegradabilidade apresentada pelo efluente (DBO₅/DQO < 0,2).

Tabela 31 - Caracterização físico-química do chorume *in natura* do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP

Parâmetros	Resultados		Legislação ²
	Chorume <i>in natura</i> coletado em agosto/2010 ¹	Chorume <i>in natura</i> coletado em julho/2012	
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg.L ⁻¹ O ₂)	4345,88	3565,0	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅) (mg.L ⁻¹ O ₂)	409,70	352,3	60
Razão DBO ₅ /DQO	0,094	0,099	-
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L ⁻¹)	618,1	1233,3	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	6035,2	11700,0	-
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	1032,0	9180,0	-
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	5003,2	2520,0	-
pH	8,78	8,60	5,0 a 9,0
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	172,9	184,3	20
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	4,3 mg.L ⁻¹	15,535	15,0
Turbidez (NTU)	630,0	610	40
Cor (Pt-Co / mg.L ⁻¹)	1763,2	1493,58	100,0
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	1582,3	1452,0	20,0
Nitrogênio Orgânico (mg.L ⁻¹)	860,0	610,9	-
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,3	8,0	-
Nitrato (mg.L ⁻¹)	2,1	1,8	-
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	2444,7	2072,7	-
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	2,1	15,17	-
Arsênio (mg.L ⁻¹)	0,016	0,018	0,2
Cromo Total (mg.L ⁻¹)	0,256	0,49	5,0
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,037	0,223	1,0
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,073	0,18	2,0
Zinco (mg Zn/ L)	0,089	0,13	5,0

¹Amostra coletada e avaliada por Cavalcanti (2013). ²Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 da Resolução 430/11 do CONAMA.

Observando ainda a Tabela 31, especificamente, os parâmetros referentes à amostra coletada em julho/2011, sendo esta a amostra utilizada para as avaliações deste projeto, pode-se verificar que as concentrações de DBO₅, óleos e graxa, sólidos voláteis, nitrogênio amoniacal e alguns metais, estão acima do especificado pela legislação para descarte em rios. E ainda, esta amostra possui elevada DQO, que deverá ser reduzida em, no mínimo, 80%.

A Figura 35 apresenta o aspecto físico da chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP. Essa cor escura apresentada é característica da presença de grande quantidade de ácidos húmicos.

Figura 35- Ilustração do aspecto físico do chorume *in natura* proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP.



Fonte: Arquivo Pessoal.

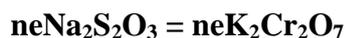
5.2 Resultados Aferição do Ozonizador

5.2.1 Cálculo pra a aferição do Ozonizador tendo-se como fonte de oxigênio, gás de oxigênio (puro), com vazão regulada em $\frac{1}{2}$ L.h⁻¹:

5.2.1.1 Padronização Tiosulfato de Sódio Na₂S₂O₃ 0,1 eq. L⁻¹

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0,4903 / [(294,19/6) * 0,1]$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0,0999966 \text{ Eq.L}^{-1}$$



$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$0,1 \times 0,0245 \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0999966 \times 0,025$$

$$f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,02037$$

5.2.1.2 Cálculo aferição Ozonizador

Para os cálculos de aferição utilizou-se a seguinte relação:

$$-(N \times V \times f)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Aliq.} = (m/E)\text{O}_3$$

onde:

N= concentração normal da solução de Tiosulfato de Sódio (Eq.L^{-1});

V= Volume gasto de Tiosulfato de Sódio;

f= fator de correção da concentração da solução de Tiosulfato de Sódio;

Aliq.= fator de diluição (volume da proveta/volume coletado);

m= massa de ozônio (g);

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

$$- \text{Vazão de ozônio} = (m \cdot 10^3)/t \text{ [mg.min}^{-1}\text{]}$$

Onde:

t= tempo (min) de ozonização

Na Tabela 32 são apresentados os resultados para a aferição do ozonizador nas Potências 40W e 80W, utilizando-se como fonte de oxigênio, gás de oxigênio (puro), com vazão regulada em $\frac{1}{2} \text{ L.h}^{-1}$.

Tabela 32 - Aferição do ozonizado utilizando como fonte de oxigênio, gás de oxigênio puro.

Descrição Amostra	Fator (volume da proveta/volume coleta)	Volume médio gasto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	Vazão de Ozônio [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$]	Vazão Média de Ozônio [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$]
Potência 40W, 15 min	2000/25	1,5	6,528	6,311
Potência 40W, 15 min	2000/25	1,4	6,10	
Potência 40W, 30 min	1950/25	2,7	5,728	5,728
Potência 40W, 30 min	1950/25	2,7	5,728	
Potência 40W, 45 min	1900/25	4,0	5,512	5,512
Potência 40W, 45 min	1900/25	4,0	5,512	
Potência 80W, 15 min	2000/25	2,9	12,621	12,621
Potência 80W, 15 min	2000/25	2,9	12,621	
Potência 80W, 30 min	1950/25	5,6	11,881	11,881
Potência 80W, 30 min	1925/25	5,6	11,881	
Potência 80W, 45 min	1900/25	8,5	11,714	11,714
Potência 80W, 45 min	1875/25	8,5	11,714	

Resultado da aferição para o Ozonizador, utilizando-se como fonte de oxigênio, gás de oxigênio (puro):

Potência de 40 W – 5,851 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$

Potência de 80W – 12,072 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$

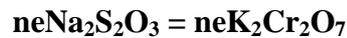
OBS: Não houve reação no volume da segunda proveta (1000 mL) em nenhum dos testes, ou seja, a concentração de KI foi suficiente para a dosagem das duas potências nos três tempos de coleta de alíquotas (15 min, 30min e 45 min).

5.2.2 Aferição do Ozonizador utilizando-se de ar comprimido como fonte de oxigênio (pressão de trabalho em 2 kgf/cm²):

5.2.2.1 Padronização Tiosulfato de Sódio Na₂S₂O₃ 0,025 eq. L⁻¹

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0,4903 / [(294,19/6) * 0,1]$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0,0999966 \text{ Eq.L}^{-1}$$



$$N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3} \times f_{Na_2S_2O_3} = N_{K_2Cr_2O_7} \times V_{K_2Cr_2O_7}$$

$$0,025 \times 0,0158 \times f_{Na_2S_2O_3} = 0,0999966 \times 0,005$$

$$f_{Na_2S_2O_3} = 1,26582$$

5.2.2.2 Cálculo aferição Ozonizador

Para os cálculos de aferição utilizou-se a seguinte relação:

$$- (N \times V \times f)_{Na_2S_2O_3} \cdot Aliq. = (m/E)O_3$$

onde:

N= concentração normal da solução de Tiosulfato de Sódio (Eq.L⁻¹);

V= Volume gasto de Tiosulfato de Sódio;

f= fator de correção da concentração da solução de Tiosulfato de Sódio;

Aliq.= fator de diluição (volume da proveta/volume coletado);

m= massa de ozônio (g);

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

$$- \text{Vazão de ozônio} = (m \cdot 10^3) / t \text{ [mg.min}^{-1}\text{]}$$

Onde:

t= tempo (min) de ozonização

Na Tabela 33 são apresentados os resultados para a aferição do ozonizador nas Potências 32 W, 56 W e 80W, utilizando-se ar comprimido (2 kgf/cm^2) como fonte de oxigênio para a geração de ozônio. Para esta aferição, foram coletadas amostras de 100 mL.

Tabela 33 - Aferição do ozonizador utilizando ar comprimido como fonte de oxigênio.

Descrição Amostra	Fator (volume da proveta/volume coleta)	Volume médio gasto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	Vazão de Ozônio [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$]	Vazão Média de Ozônio [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$]
Potência 32W, 15 min	2000/100	4,1	1,384	1,401
Potência 32W, 15 min	2000/100	4,2	1,418	
Potência 56W, 15 min	2000/100	6,0	2,025	2,025
Potência 56W, 15 min	2000/100	6,0	2,025	
Potência 80W, 15 min	2000/100	8,0	2,700	2,717
Potência 80W, 15 min	2000/100	8,1	2,734	

Resultado da aferição para o Ozonizador, utilizando-se de ar comprimido como fonte de oxigênio:

Potência de 32 W – $1,401 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$

Potência de 56 W – $2,025 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$

Potência de 80W – $2,717 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$

OBS: Não houve reação no volume da segunda proveta (1000 mL) em nenhum dos testes, ou seja, a concentração de KI foi suficiente para a dosagem das três potências para o tempo de coleta da alíquota (15 min).

A Tabela 34 mostra a diferença entre as vazões mássicas efetivas de ozônio gerada pelo ozonizador ao se utilizar como fonte de oxigênio, gás de oxigênio puro (vazão de $\frac{1}{2} \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) e ar comprimido (2 kgf/cm^2).

Tabela 34 - Comparativo entre as vazões mássicas de ozônio gerada por fontes diferentes de oxigênio: gás puro e ar comprimido.

Potência do ozonizador (W)	Vazão mássica de O ₃ (mg.min ⁻¹)	
	Gás de oxigênio puro (vazão de ½ L.h ⁻¹)	Ar comprimido (2 kgf/cm ²)
32	-	1,401
40	5,851	-
56	-	2,025
80	12,072	2,717

Conforme pode ser verificado na Tabela 34, as vazões mássicas de ozônio gerada pela utilização de gás de oxigênio puro como fonte de oxigênio ao processo é superior as vazões obtidas quando se utiliza ar comprimido, especialmente para as mesmas potências. Para a potência de 80 W, a vazão mássica de ozônio obtida com o gás de oxigênio é de 12,072 mg.min⁻¹, sendo este, 4,44 vezes maior que o valor obtido tendo-se como fonte, ar comprimido.

Para as etapas exploratórias foi utilizado o gás de oxigênio puro como fonte de oxigênio. Para o planejamento fatorial fracionado a fonte de oxigênio foi alterada para ar comprimido. Mesmo com a evidente diminuição da vazão mássica de ozônio, essa configuração foi adotada de modo a avaliar o efeito sobre a variável-resposta tendo-se uma fonte de oxigênio economicamente mais viável.

5.3 Cálculo da Concentração da solução de Fe³⁺ na solução original (Bauminas)

A solução de Sulfato Férrico Líquido BAUMINAS tem as seguintes especificações:

- 17% m/m Fe₂O₃

- Densidade: 1,56 ± 0,02

Concentração do Fe₂O₃ = 265, 21 g.L⁻¹

Concentração do íon férrico (Fe^{3+}) = (concentração (g.L^{-1})). $\text{MM}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{MM}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

Concentração do íon férrico (Fe^{3+}) = $(265,21.111,6)/(159,6)$

Concentração do íon férrico (Fe^{3+}) = 185,45 g.L^{-1} (na solução original fornecida pela Bauminas). Solução foi diluída de forma a atender a concentração em relação ao efluente, conforme indicado na Tabela 19.

5.4 Discussões sobre o desenvolvimento do reator

5.4.1 Avaliação das características operacionais e reacionais dos reatores

Conforme mencionado anteriormente (item 4.3.2), o desenvolvimento do reator adequado a ozonização catalítica homogênea do chorume em sistema contínuo foi iniciado a partir do reator denominado “Protótipo A”. Partindo-se das condições dimensionais e construtivas do reator Protótipo A, iniciou-se uma série de ensaios que, a priori, visaram a determinação dos parâmetros construtivos do reator que atendessem a condição de operação em sistema contínuo. A cada ensaio realizado, procurou-se identificar as limitações reacionais e operacionais para que as mesmas fossem corrigidas. Nesta primeira etapa, utilizou-se como fonte de oxigênio para a geração de ozônio, o gás de oxigênio puro.

5.4.1.1 Características operacionais e reacionais: Protótipo A

O reator Protótipo A foi construído com materiais de baixo custo. Além disso, buscou-se confeccionar um reator de volume reduzido, facilitando o manuseio, além de maximizar a colisão ozônio-efluente, em contra-fluxo, quando se faz reações em fase líquido-gás.

Nos ensaios realizados neste reator, identificou-se que o volume reduzido foi um limitante, pois além de possibilitar um baixo tempo de residência do efluente no reator, ainda dificultou o controle da vazão de saída, já que a formação de espuma (decorrente do processo de ozonização e da presença de ácidos húmicos no chorume) transcendeu o volume do reator fazendo com que a vazão de saída parasse, comprometendo a manutenção em sistema contínuo.

Identificou-se ainda, que a utilização do ferro metálico (palha de aço) como fonte do catalisador, foi inviável, uma vez que a quantidade de ferro disponibilizada ao processo, não seria constante, uma vez que, ao final do processo, a massa da palha de aço foi

reduzida. Dessa forma, dificultaria o acompanhamento dessa variável. A integridade da pedra de aquário também foi comprometida.

Nos últimos ensaios realizados para este reator, a pedra de aquário foi substituída por uma mangueira, na qual se fez microfuros para dispersão do ozônio e a palha de aço substituída pela adição da solução de sulfato férrico ao efluente. No entanto, os problemas com o reator, referentes ao volume persistiram, principalmente nos ensaios nos quais se utilizaram maior fluxo de oxigênio (na entrada do ozonizador). Somado as limitações operacionais apresentadas por esse reator, constatou que reacionalmente, a alteração das variáveis como catalisador (de ferro metálico por íon férrico), vazão mássica de ozônio (modificação do fluxo de oxigênio e da potência do ozonizador) não exerceram impacto significativo sobre o tratamento, conforme apresentado na Tabela 35, que mostra a redução de COT (%) para os ensaios realizados no reator Protótipo A, conforme condição experimental (descrita na Tabela 18). Pode-se observar que os ensaios apresentaram uma cinética aleatória (e decrescente) ao longo do tempo de tratamento e que o valor mínimo de redução de COT foi de 52,82 % (ensaio 05: vazão de oxigênio igual a 1/16 e potência igual 80 W), e o valor máximo de 67,71% (ensaio 01: vazão de oxigênio igual a 1/32 e potência igual a 80W) e que o pH do meio reacional foi próximo a 2.

Tabela 35 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Protótipo A.

Reator	Redução de COT (%)				pH médio do meio
	Tempo de Tratamento (min) após início do sistema contínuo	20	40	60	
PROTÓTIPO A	Ensaio 1	67,71	67,61	62,08	1,73
	Ensaio 2	65,34	62,62	--	2,08
	Ensaio 3	59,31	57,33	--	1,96
	Ensaio 4	67,0	60,97	--	2,30
	Ensaio 5	57,47	52,82	--	1,88

5.4.1.2 Características operacionais e reacionais: Protótipo B

Visando a correção dos problemas identificados no reator Protótipo A, construiu-se o Protótipo B, com maior volume, aumentando o diâmetro do PVC de 2" para 3". Adicionou-se uma entrada extra no topo do reator, para a adição contínua no reator da solução catalítica aditivada com ácido sulfúrico (para acerto do pH do meio).

Os ensaios realizados no reator Protótipo B demonstram potencialidade tanto em termos operacionais quanto nos resultados de tratamento. As reduções de COT (%) estão apresentadas na Tabela 36. Como pode ser observado, a amostra inicial (T_0) em todos os ensaios, apresentou maior redução de COT (%), no entanto, conforme mencionado anteriormente, essa amostra é coletada no início da operação em sistema contínuo, e considerando que o ozonizador foi acionado ainda na etapa de enchimento, esta amostra foi tratada em sistema semi-batelada. Desta forma, espera-se um decréscimo na redução de COT para as amostras seguintes. O melhor resultado foi observado para condição experimentada no ensaio 10 (vazão de oxigênio igual a 1/2 e potência igual a 40 W) com redução média de COT de 76,1%

Tabela 36 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Protótipo B.

Reator	Tempo de Tratamento (min) após início do sistema contínuo	Redução de COT (%)					pH médio do meio
		0	60	120	180	240	
PROTOTIPO B	Ensaio 6	78,7	61,4	----	---	----	2,30
	Ensaio 7	80,0	62,9	----	----	----	1,70
	Ensaio 8	83,31	68,15	65,75	63,81	61,54	2,20
	Ensaio 9	82,35	72,00	67,44	66,43	68,57	1,75
	Ensaio 10	89,72	78,26	76,73	77,50	71,84	2,50

Continuando a avaliação operacional, ainda foram observadas algumas deficiências, que deverão ser otimizadas para viabilizar o processo de ozonização catalítica com tratamento contínuo desse efluente:

1) Há formação de muita espuma durante todo o processo reacional, que se não voltar para o sistema contínuo, altera consideravelmente o fluxo de saída do efluente tratado, dificultando todo o controle das variáveis do processo. Neste reator Protótipo B (e também para o Reator 1) não foi previsto o retorno da espuma, pois imaginava-se que aparentemente o volume da espuma formada não geraria um volume líquido muito grande, após quebra da tensão da bolha pelo ar;

2) O sifão para quebra da espuma gerada no processo, mostrou-se eficiente;

3) Há formação de muito produto insolúvel durante toda a reação de ozonização, e isso visualmente pode ser observado pela quantidade de ferro. Quanto maior a quantidade de ferro alimentado ao reator, maior é a quantidade de insolúvel formado (isso também é observado com a formação de espuma, que aumenta significativamente com uma maior alimentação de ferro).

Desta forma, apesar da reação de ozonização mostrar-se eficiente (aproximadamente, 76,1 % na redução do COT em potência 5), faz-se necessário otimizar a melhor combinação entre os fatores quantidade mássica de ferro, potência do ozonizador, vazão de O₂, aliado ao ajuste de pH, para alcançar um maior rendimento na redução do COT.

Em função deste significativo resultado, decidiu-se fazer, em etapas futuras, uma avaliação química para mostrar a efetiva reação de ozonização, ou seja, analisar se o produto formado possui característica química: inorgânica ou orgânica. Para essa avaliação química, será utilizada a metodologia da série de sólidos (fixo ou volátil).

5.4.1.3 Características operacionais e reacionais: Reator 1

Em função das etapas operacionais e reacionais observadas no Protótipo B, uma nova configuração do reator foi realizada. Como praticamente todas as etapas para a ozonização catalítica do efluente pelo processo contínuo foram evidenciadas utilizando o Protótipo, decidiu-se que seria melhor construir um reator similar ao mesmo, mas de vidro. Essa escolha foi principalmente por ser inerte ao ozônio e poder observar realmente todo o processo reacional.

As principal diferença entre os reatores Protótipo B e Reator 1 é:

- o Protótipo B foi confeccionado em PVC, enquanto que o Reator 1 foi confeccionado em vidro borosilicato, o que permite melhor acompanhamento da reação de ozonização. É possível verificar, a quantidade de espuma formada, se há ou não formação de precipitado dentro do reator, entre outros. A Tabela 37 apresenta o resultado da redução de COT obtido no ensaio 11, realizado no Reator 1, obteve-se uma redução média da ordem de 72,31 % e pH igual a 2,33.

Tabela 37 - Redução de COT (%) para os ensaios realizados no Reator 1.

		<i>Redução de COT (%)</i>					
Reator	Tempo de Tratamento (min) após início do sistema contínuo	0	60	120	180	240	pH médio do meio
REATOR 1	Ensaio 11	77,07	66,16	74,25	75,25	70,45	2,33

Apesar de alcançados resultados satisfatórios, a proposta inicial de utilizar ozonização catalítica homogênea não foi atingida, pois ao adicionar Fe^{3+} houve formação de grande quantidade de precipitado, o que caracteriza um sistema heterogêneo. Desta forma, acompanhou-se a concentração ($mg.L^{-1}$) do íon férrico ao longo do processo, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 38. O chorume *in natura* apresentou 25,2 $mg.L^{-1}$ de ferro, foram adicionados para o ensaio 278,17 $mg.L^{-1}$. Na amostra inicial, a concentração apresentada de Fe^{3+} foi de 305 $mg.L^{-1}$, sendo este coerente com o somatório da concentração presente na amostra *in natura* com o adicionado. No entanto, pode-se observar que a concentração de ferro diminui ao longo do processo, ratificando a hipótese de que o íon férrico, sob as condições experimentadas, está precipitando.

Tabela 38 - Concentração de ferro ($mg.L^{-1}$) nas amostras obtidas para o ensaio realizado no Reator 1.

		<i>Fe³⁺ (mg.L⁻¹)</i>				
Reator	Tempo de Tratamento (min) após início do sistema contínuo	0	60	120	180	240
REATOR 1	Ensaio 11	305,0	202,4	153,2	119,2	117,3

5.4.1.4 Características operacionais e reacionais: Reator 2

A única diferença entre os reatores 1 e 2 é a saída, no reator 2, para retorno da espuma (sob forma líquida) para o reator, o que permite um maior controle das condições operacionais, como por exemplo, a vazão. Quando foi identificada a necessidade desta entrada, o reator 1 já havia sido pensado e estava em processo de construção.

Para eliminar o problema de precipitação ao utilizar o Fe^{3+} , decidiu-se testar como catalisador o Fe^{2+} , em condição ácida. No ensaio com Sulfato Ferroso não houve formação de precipitado como ocorria com Sulfato Férrico. O resultado médio obtido para a redução de COT (%) foi da ordem de 68,70% (Tabela 39), demonstra a passividade de otimização das condições reacionais. Para tanto, foi elaborado um planejamento experimental que foi realizado com Sulfato Ferroso, para garantir a ozonização catalítica homogênea com melhores rendimentos.

Tabela 39 - Redução de COT (%) para os ensaio realizado no Reator 2.

		<i>Redução de COT (%)</i>					
Reator	Tempo de Tratamento (min) após início do sistema contínuo	0	60	120	180	240	pH médio do meio
REATOR 2	Ensaio 12	67,00	70,61	68,13	69,2	68,55	1,16

As principais diferenças entre os reatores, bem como, suas principais vantagens e desvantagens identificadas ao longo dos ensaios estão apresentadas na Tabela 40.

Tabela 40 - Características dos reatores utilizados, vantagens e desvantagens operacionais.

	“Protótipo A”	“Protótipo B”	“Reator 1”	“Reator 2”
Material de construção	PVC	PVC	Borosilicato	Borosilicato
Diâmetro	2”	3”	3”	3”
Volume útil	2,0 L	4,0 L	4,0 L	4,0 L
Entrada para Solução Catalítica ácida	Não	Sim	Sim	Sim
Retorno da espuma arrastada pelo gás de saída	Não	Não	Não	Sim
Contínuo	Sim	Sim	Sim	Sim
Vantagens	Fácil manuseio	-Maior tempo de residência;	- Visibilidade da reação. -Maior tempo de residência;	- Visibilidade da reação. -Maior tempo de residência; - Retorno da Espuma;
Desvantagens	- Ausência de visibilidade no interior do reator; - Baixo tempo de residência; -Necessidade de uma operação unitária excedente para ajuste prévio do pH do meio reacional.	- Ausência de visibilidade no interior do reator; - A espuma arrastada pelo gás não retorna ao reator e pode influir no regime de operação.	- A espuma arrastada pelo gás não retorna ao reator e pode influir no regime de operação	- Necessidade de mais uma bomba para retorna da espuma, dessa forma aumento o consumo de energia.

5.5 Carbono Orgânico Total (COT) para a Matriz Experimental fatorial fracionado (2^{4-1})

A Tabela 41 mostra os resultados do percentual de redução de COT (redução de COT (%)) obtidos com as condições experimentais propostas na matriz experimental fatorial fracionado, sendo os experimentos realizados no “Reator 2”. Foram avaliados 4 fatores (potência do ozonizador, vazão de saída do reator, concentração de Fe^{2+} e pH), resultando em 9 condições experimentais que, com suas respectivas replicatas e triplicata (ponto central), totalizaram 19 ensaios.

As amostras foram coletadas a cada 30 minutos, após o estabelecimento do regime contínuo, totalizando 07 amostras por experimento.

O percentual de redução de COT foi calculado em função da concentração de COT do chorume *in natura* e da concentração de COT da amostra em cada tempo.

Tabela 41 - Variação da redução de COT (%) em função dos fatores e níveis para o planejamento fatorial fracionado, para o tratamento de chorume *in natura* por ozonização catalítica.

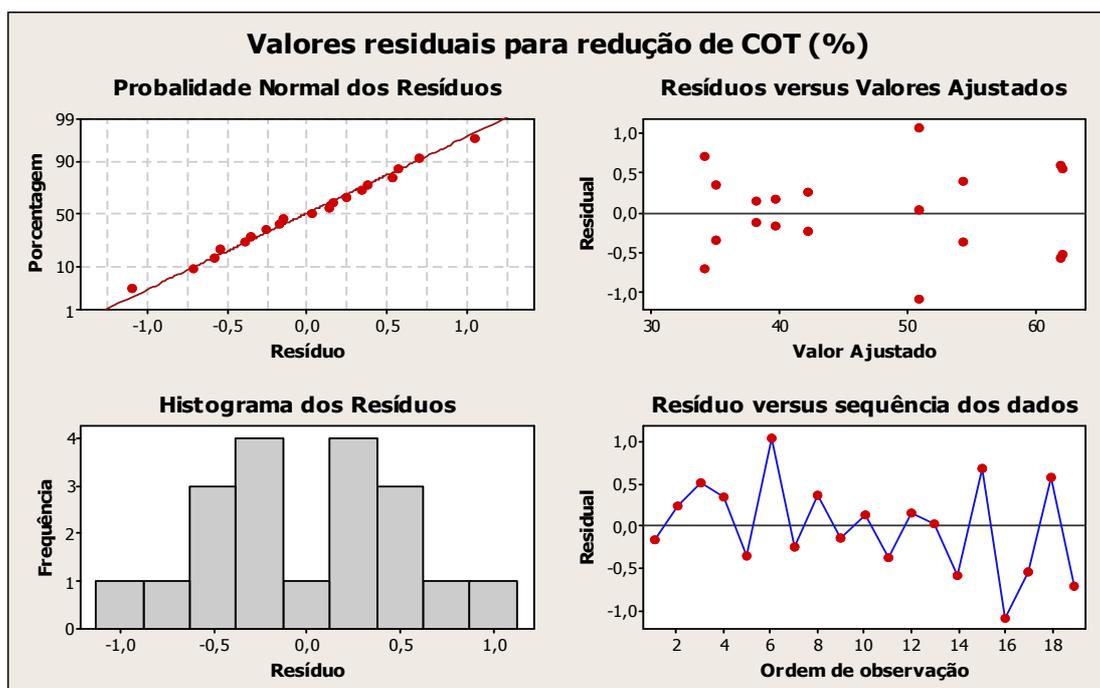
Exp.	A	B	C	D	Redução de COT (%)							Média	Sp
					30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min		
01	1	-1	-1	1	32,68	35,86	37,72	38,86	41,15	40,86	39,47	38,08	2,78
02	1	-1	1	-1	36,42	40,86	42,13	43,03	44,05	39,11	42,37	41,14	2,42
03	1	1	1	1	54,01	58,38	61,57	59,67	60,48	58,93	62,64	59,38	2,58
04	-1	-1	-1	-1	35,85	38,09	39,35	33,03	35,97	35,34	35,38	36,14	1,89
05	-1	-1	-1	-1	34,93	37,62	39,88	32,61	35,03	34,81	34,69	35,65	2,19
06	0	0	0	0	45	50,13	51,32	52,95	51,34	50,66	51,95	50,47	2,39
07	1	-1	1	-1	37,81	41,08	42,89	43,71	44,68	39,3	41,87	41,62	2,26
08	-1	1	-1	1	54,14	54,02	54,33	52,37	53,93	53,76	54,78	53,90	0,7
09	-1	1	1	-1	37,77	39,1	39,21	40,67	39,07	39,45	37,93	39,02	0,9
10	-1	1	1	-1	37,94	40,01	40,24	42,1	40,09	40,82	38,21	39,91	1,34
11	-1	1	-1	1	53,27	52,83	52,74	50,82	52,45	52,34	54,02	52,63	0,91
12	1	-1	-1	1	33,48	36,22	37,12	38,68	40,98	41,23	39,8	38,21	2,59
13	0	0	0	0	42,34	47,91	51,97	53,26	56,56	54,82	50,93	51,11	4,41
14	-1	-1	1	1	46,51	50,91	54,88	56,44	58,5	61,24	61,44	55,70	5,07
15	1	1	-1	-1	38,95	38,32	46,52	38,23	35,66	40,49	34,83	39,00	3,55
16	0	0	0	0	44,21	49,06	51,67	54,05	53,26	50,67	49,8	50,38	3,02
17	1	1	1	1	54,93	59,01	61,03	59,23	60,31	57,08	61,57	59,02	2,16
18	-1	-1	1	1	46,08	52,01	54,23	57,42	59,09	62,38	62,6	56,25	5,51
19	1	1	-1	-1	37,19	36,87	48,4	39,72	34,12	40,18	33,42	38,55	4,65

A matriz experimental do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , apresentada na Tabela 41, utilizou o conceito de confundimento, onde a interação dos três primeiros fatores da matriz, resultou no quarto fator, o pH, sendo este um fator de difícil controle, pois a correção do pH do chorume *in natura* é dada pela entrada de solução catalítica (catalisador + ácido) em sistema contínuo.

Observando ainda a Tabela 41, pode-se verificar que a redução de COT obtidas no tratamento de chorume por ozonização catalítica variaram de 35,65 % a 59,38 %. E ainda, que a melhor condição para a obtenção da maior variável-resposta (redução de COT (%)) foi aplicada no experimento 03, cujo valor foi de 59,38 %, e a replicata, experimento 17, foi de 59,02 %. Neste experimento, todos os fatores foram ajustados no nível alto e as alíquotas retiradas, foram alcalinizadas para precipitação do íon ferroso. Este precipitado pode ser um passivo, entretanto, pode ser utilizado como lodo na indústria de cerâmica, para a fabricação de tijolos e telhas (CETESB, 2011).

A partir dos valores médios de redução de COT (%), obtidos em cada experimento, foi possível avaliar o efeito e a distribuição residual do fator resposta deste planejamento, conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36- Análise residual dos valores médios de redução do COT (%) obtido em cada experimento da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.

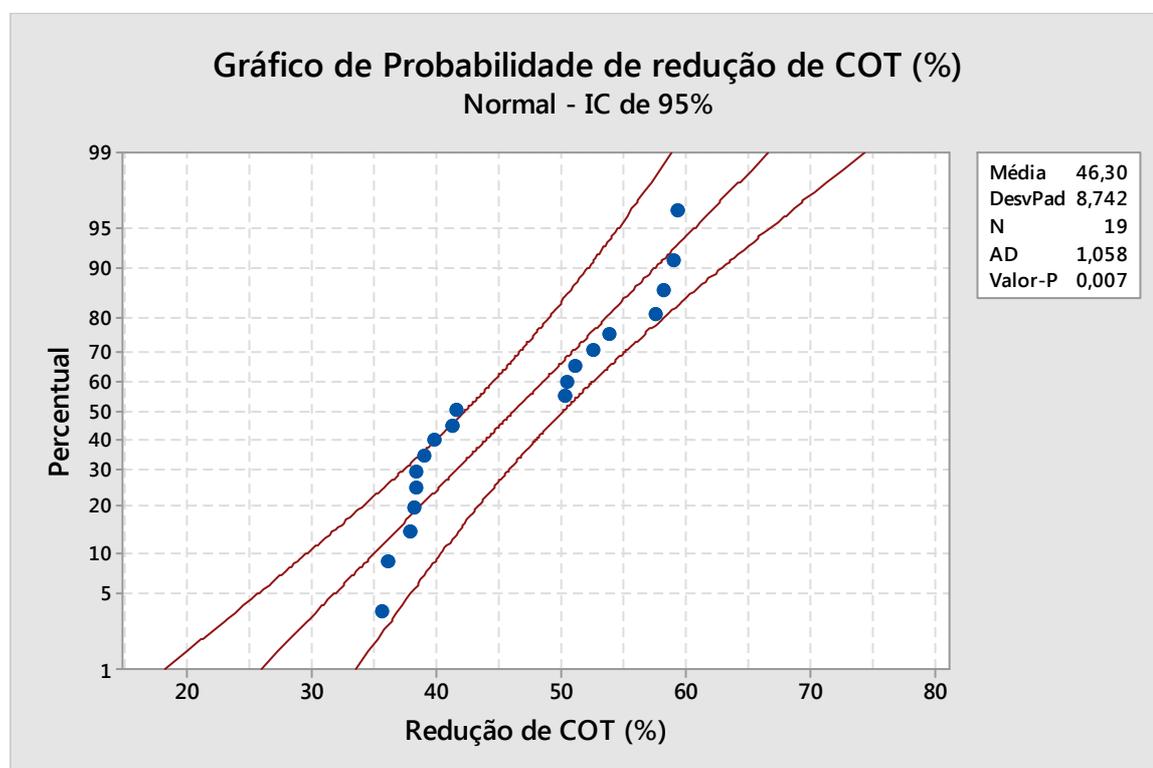


Fonte: Gráficos obtidos utilizando o *Software* Minitab 17.

Observando a Figura 36, pode-se constatar que os resíduos dos resultados experimentais seguem um comportamento normal, sendo este comportamento, confirmado pela simetria do histograma dos resíduos.

De forma a verificar a normalidade dos dados experimentais obtidos no planejamento para o tratamento por ozonização catalítica do chorume *in natura*, realizou-se a construção de um gráfico de probabilidade, obtendo-se uma resposta numérica por meio do teste Anderson-Darling (AD) de p-valor, conforme apresentado na Figura 37.

Figura 37 -Probabilidade normal de redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.

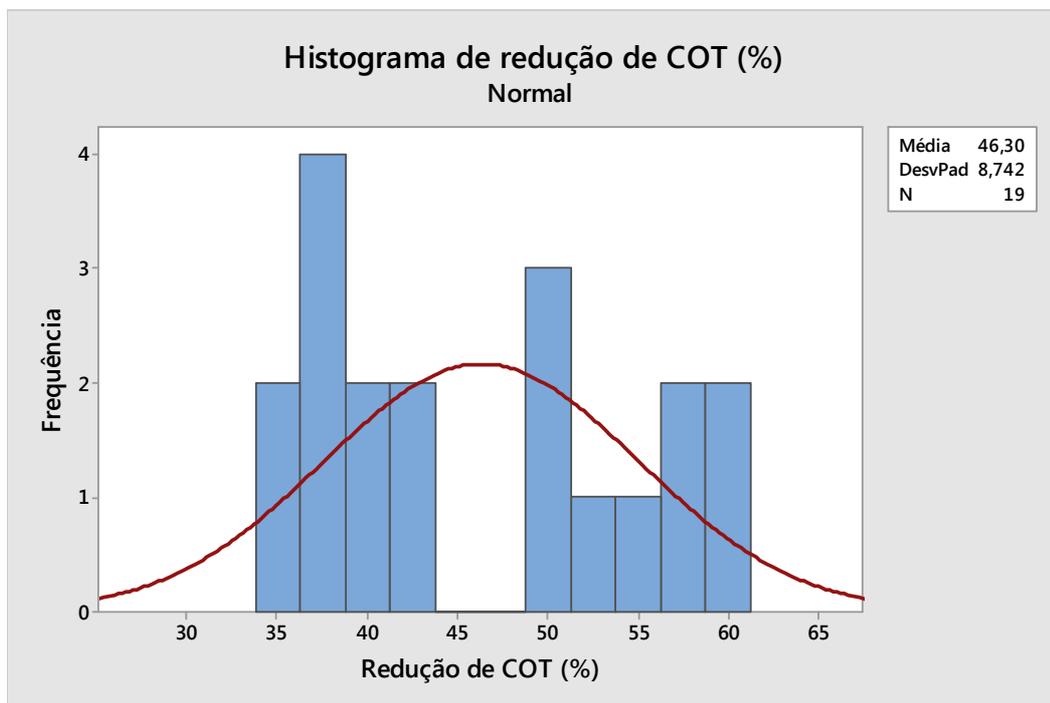


Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

Observando a Figura 37, pode-se verificar que a distribuição dos dados não segue um comportamento normal, com p-valor igual 0,007, sendo este menor que o critério de normalidade estabelecido pelo teste AD (p-valor > 0,05), para 95 % de confiança. A não normalidade dos dados experimentais é confirmada pela análise da probabilidade normal, em que os pontos experimentais obtidos pelo planejamento, encontram-se dispersos e não ajustados linearmente (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 2003). A assimetria do histograma,

apresentado na Figura 38, mostra a não conformidade dos pontos experimentais gerados pelo planejamento. Apesar de apresentar uma distribuição não normal, os dados estão dentro do limite do erro experimental, para um nível de 95% de confiança. A não normalidade pode ser justificada pelos ensaios serem realizados em sistema contínuo, no qual, o controle das variáveis apresenta maior possibilidade de erros e as variáveis do tratamento podem apresentar pequenas variações ao longo do tempo.

Figura 38 -Histograma para a redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.

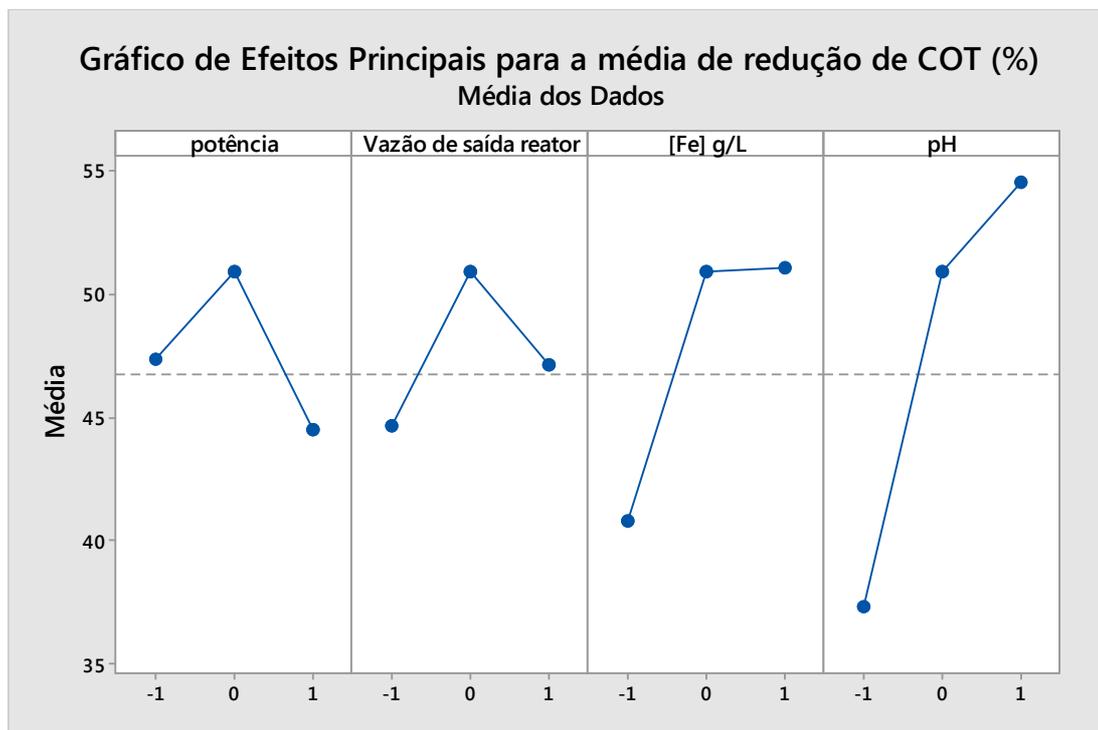


Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

Na Figura 38 pode-se observar ainda, que o valor médio obtido para a redução de COT (%) do chorume por tratamento por ozonização catalítica foi da ordem de 46,30 % e um relativo desvio padrão de 8,74 %, sendo que este, pode ser atribuído aos erros sistemáticos ocorridos durante o tempo de tratamento (210 min) das amostras.

A Figura 39 mostra o gráfico dos efeitos (codificado) em relação à média das respostas (redução de COT (%)), para o planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} .

Figura 39- Efeitos principais dos fatores em relação à média de redução do COT (%) dos experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

Observando a Figura 38, é possível verificar a melhor configuração experimental para a degradação de COT (%) do chorume *in natura* segundo os efeitos principais dos fatores potência do ozonizador, vazão de saída do reator, concentração de Fe^{2+} e pH, sendo que para aumentar a variável-resposta (redução de COT (%)), deve-se adotar a seguinte configuração: nível médio para os fatores potência do ozonizador e vazão de saída do reator e, nível alto o pH e concentração de Fe^{2+} . Entretanto, para este fator (concentração de Fe^{2+}) o aumento na degradação de COT (%) apresentada no nível alto é insignificante quando comparado ao nível médio. Assim, é economicamente mais viável, utilizar este fator no nível médio. A melhor configuração dos efeitos principais, segundo a Figura 39, não foi avaliada na matriz experimental. Entretanto, deve-se salientar que na análise dos efeitos principais não é considerada a interação entre os fatores.

Para melhor avaliação dos efeitos e interação dos resultados obtidos no planejamento experimental, foi realizada a estimativa dos coeficientes de regressão e análise de variância dos fatores envolvidos no processo de ozonização catalítica no tratamento do chorume *in natura*, conforme são mostradas, respectivamente, nas Tabelas 42 e 43.

Tabela 42 - Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático obtido no planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) para o tratamento de chorume *in natura* por ozonização catalítica.

<i>Fonte</i>	<i>Coefficiente</i>	<i>SE*Coef.</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
Constante	45,94	0,1820	252,45	0,000
A	-1,442	0,1820	-7,93	0,000
B	1,236	0,1820	6,79	0,000
C	5,140	0,1820	28,25	0,000
D	8,601	0,1820	47,27	0,000
AB	2,382	0,1820	13,09	0,000
AC	2,476	0,1820	13,61	0,000
AD	-2,227	0,1820	-12,24	0,000

SE= Desvio Padrão do Coeficiente

Sendo: S=0,727878; R-SQ=99,14%; R-SQ(adj)=99,52%

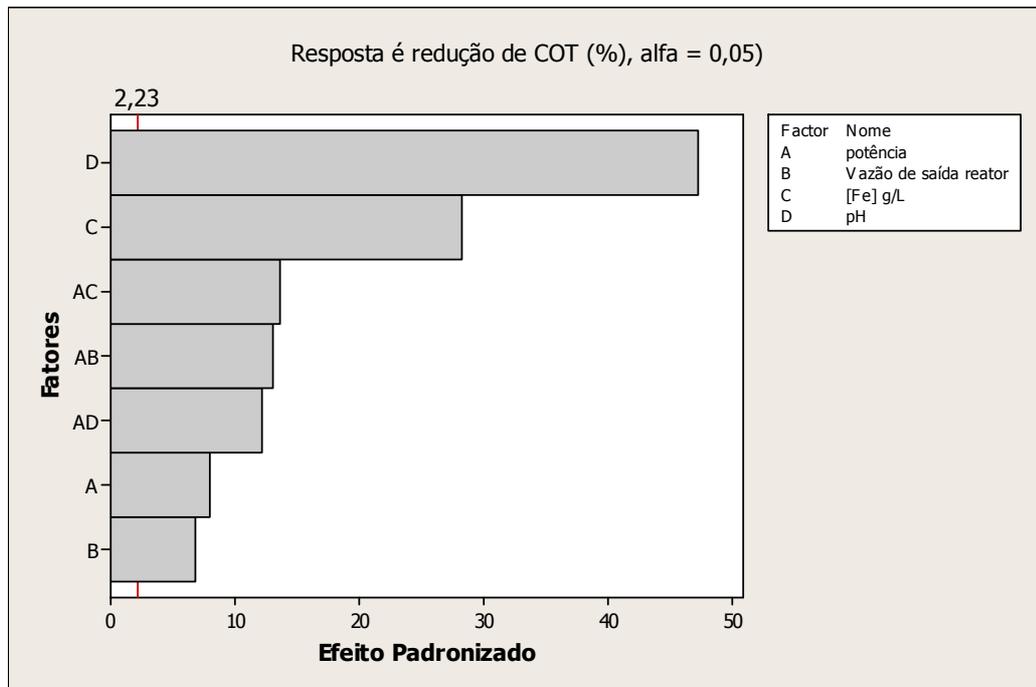
O modelo obtido, apresentado na Tabela 42, consegue explicar 99,14% da variabilidade do processo. Conforme dados obtidos pela ANOVA (Tabela 43), verifica-se que todos os 4 fatores avaliados, bem como as interações de segunda ordem, são estatisticamente significativos ($F > 2$ e $P < 0,05$), esta análise também pode ser realizada por meio do gráfico de Pareto (Figura 40). Observa-se ainda que, a ordem decrescente de significância para os efeitos principais é dada pelo fator D (pH), fator C (concentração de Fe^{2+}), fator A (potência do ozonizador), sendo o fator B (vazão de saída do reator) o de menor significância. Comparando as informações do teste F, pode-se verificar que o fator D é aproximadamente 48,4 vezes mais significativo que o fator B, 35,5 vezes mais significativo que o fator A e apenas 2,8 vezes mais significativo que o fator C.

Tabela 43 - Análise de variância (ANOVA) obtida para os valores médios de redução de COT (%) para o fatorial fracionado (2^{4-1}) no tratamento de chorume *in natura* por ozonização catalítica.

<i>Fonte</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Média da Soma dos Quadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
A	1	33,29	33,29	62,84	0,00
B	1	24,45	24,45	46,15	0,00
C	1	422,71	422,71	797,86	0,00
D	1	1183,70	1183,70	2234,22	0,00
AB	1	90,82	90,82	171,42	0,00
AC	1	98,11	98,11	185,18	0,00
AD	1	79,39	79,39	149,84	0,00
Erro Residual	10	5,30	0,53	-	-
Total	18	199,80	-	-	-

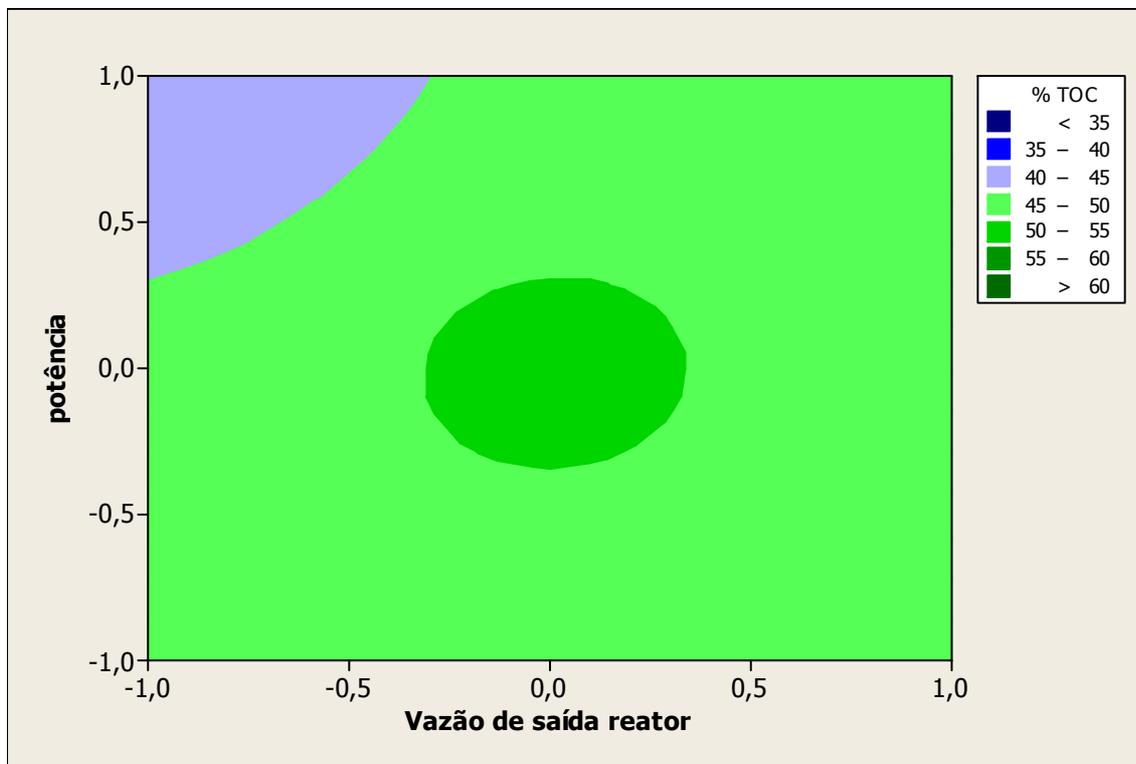
Com relação aos efeitos de segunda ordem, interação entre os fatores, pode-se observar que a interação entre os fatores A e B (interação AB) no processo apresenta efeito de sinergismo, pois o valor do teste F da interação ($F=171,42$) é maior que o valor de F apresentado para os respectivos efeitos principais A e B ($F=62,84$ e $F=46,15$). Entretanto, as demais interações apresentam um efeito antagônico, sendo que a interação dos fatores A e C (interação AC) apresenta o valor de F ($F=185,18$), menor que o valor de F apresentado pelo efeito principal C ($F=797,86$) e a interação AD, apresenta valor de F ($F=149,84$) menor que o valor de F obtido para o efeito principal D ($F=2234,22$).

Figura 40- Gráfico de Pareto para os efeitos avaliados no tratamento de chorume *in natura* por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

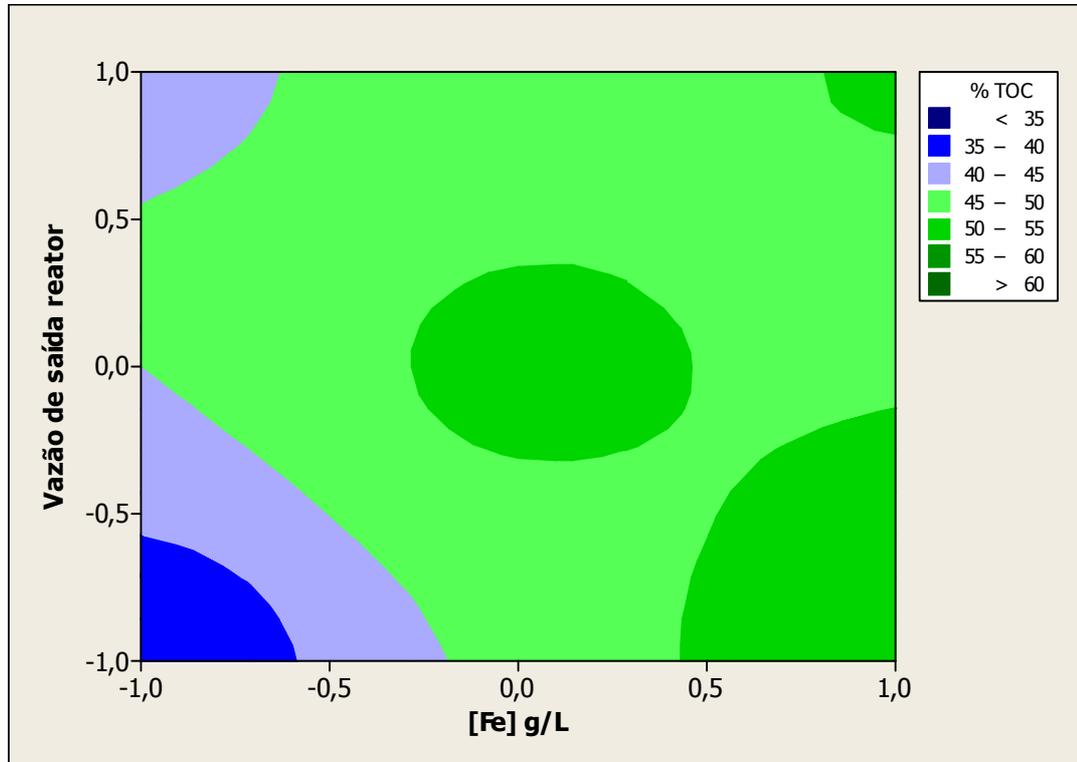
Figura 41 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus potência e vazão de saída do reator para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

A Figura 41 apresenta a redução de COT (%) em função da potência do ozonizador e vazão de saída do reator. Observa-se nesta Figura que para níveis médios da vazão de saída do reator e da potência, a redução de COT (%) obtida é de 50 % a 55 % e, para os níveis, alto de potência e baixo de vazão de saída do reator, a redução de COT (%) é reduzida para valores inferiores a 45%.

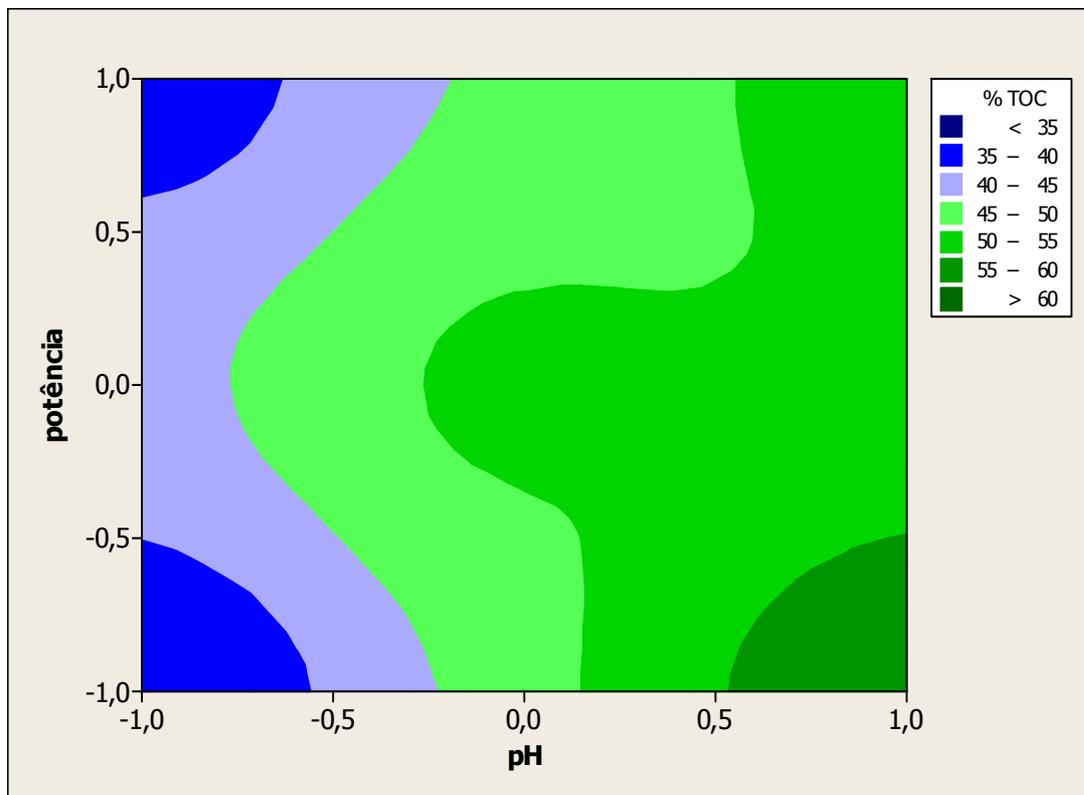
Figura 42 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus vazão de saída do reator e concentração de Fe^{2+} (g/L), para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

A Figura 42 apresenta a redução de COT (%) em função da vazão de saída do reator e a concentração de Fe^{2+} . Observa-se nesta Figura que para níveis baixos de concentração do íon ferroso, independentemente, do nível de vazão de saída do reator, a redução de COT (%) obtida é inferior a 50 %, enquanto que, ao aumentar a concentração de Fe^{2+} , para os mesmo níveis de vazão de saída do reator, a redução de COT (%) obtida é superior a 50 %, atingindo valores próximos a 60%.

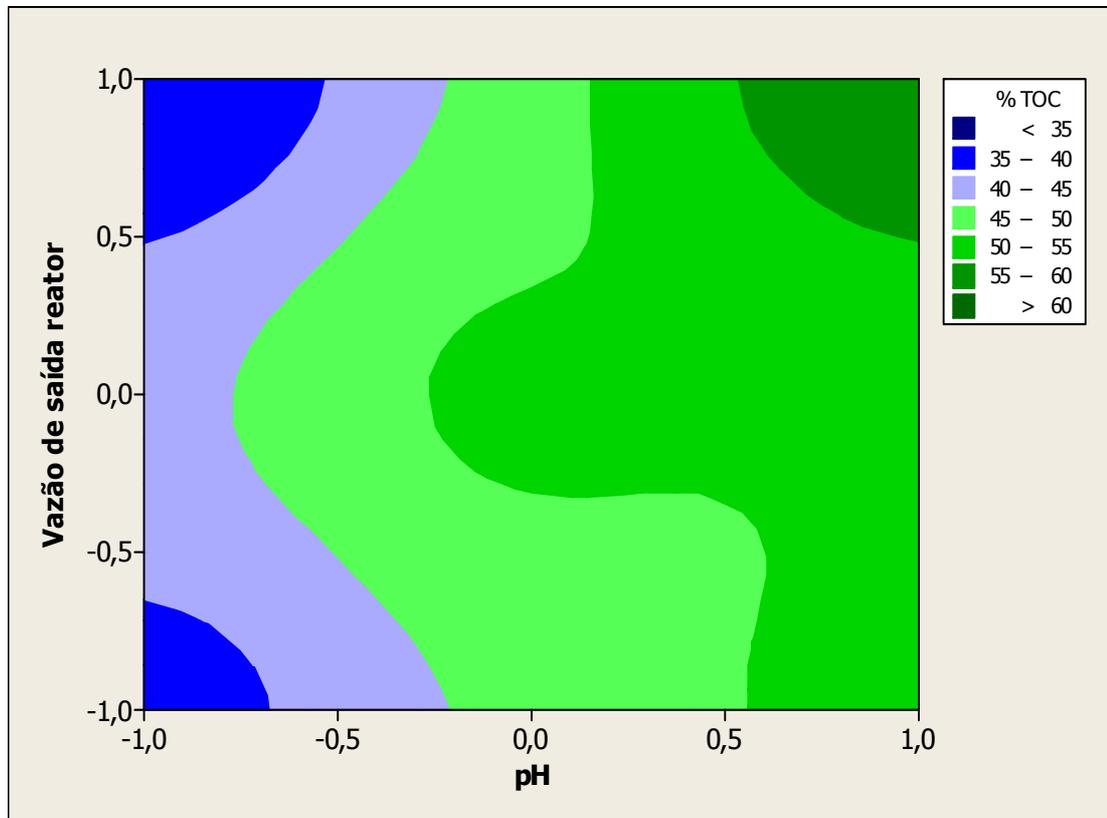
Figura 43 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus potência e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

A Figura 43 apresenta a redução de COT (%) em função da potência do ozonizador e o pH do meio reacional. Observa-se nesta Figura que o aumento do pH, para níveis baixos de potência do ozonizador, tende a aumentar a redução de COT (%), obtendo valores entre 55% e 60 % para esta variável-resposta. Isto indica que o controle do pH reacional é de fundamental importância para a obtenção de melhores reduções de COT (%).

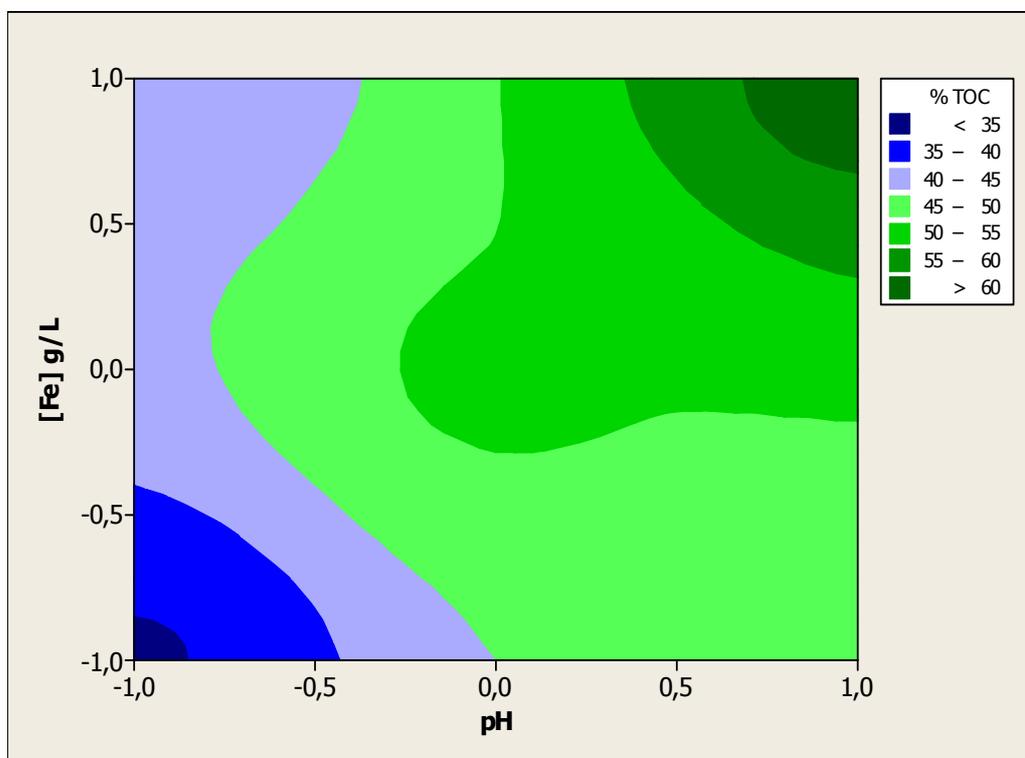
Figura 44 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus vazão de saída e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

A Figura 44 apresenta a redução de COT (%) em função da vazão de saída do reator e o pH do meio reacional. Observa-se nesta Figura que o aumento do pH, independentemente do nível da vazão de saída de chorume do reator, tende a aumentar a redução de COT (%). E ainda, para níveis altos de pH, para níveis altos de vazão de saída do reator, a redução de COT (%) obtida é entre 55% e 60%.

Figura 45 - Gráfico de contorno para a média de redução do COT (%) versus concentração de Fe^{2+} (g/L) e pH, para os experimentos da matriz experimental (fatorial fracionado) para o Chorume *in natura* tratado por ozonização catalítica.



Fonte: Gráfico obtido utilizando o *Software* Minitab 17.

A Figura 45 apresenta a redução de COT (%) em função da concentração do íon ferroso e o pH do meio reacional. Observa-se nesta Figura que para níveis altos de concentração de Fe^{2+} e pH a redução de COT (%) o valor obtido é próximo a 60 %.

5.6 Caracterização analítica do chorume tratado do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP.

Após o tratamento do chorume *in natura* do aterro sanitário de Cachoeira Paulista por ozonização catalítica, realizou-se a caracterização físico-química do melhor resultado experimental (experimento 3) do planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}). Para este chorume, foram realizadas as análises mais relevantes para a verificação do atendimento dos parâmetros estabelecidos pela legislação para descarte de efluentes em rios (Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 da Resolução 430/11 do CONAMA), conforme apresentados na Tabela 44. Foram determinados o pH, DQO, DBO_5 , Fósforo total, Nitrogênio amoniacal, COT, turbidez, cor, sólidos totais, fixos e voláteis, óleos e graxas, a razão entre DBO_5/DQO , e alguns metais pesados.

Tabela 44 - Caracterização físico-química do Chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista –SP, após tratamento por ozonização catalítica

Parâmetros	Resultados		
	Chorume <i>in natura</i>	Chorume após tratamento	Legislação ¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg.L ⁻¹ O ₂)	3565,0	631,0	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅) (mg.L ⁻¹ O ₂)	352,3	245,55	60
Razão DBO ₅ /DQO	0,099	0,389	-
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L ⁻¹)	1233,3	501,0	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	11700,0	7462,0	-
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	9180,0	5681,4	-
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	2520,0	1780,6	-
pH	8,60	7,00	5,0 a 9,0
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	184,32	16,12	20
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	15,53	3,67	15,0
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	2,4	1,5	-
Turbidez (NTU)	610,00	4,78	40
Cor (Pt-Co / mg.L ⁻¹)	1493,58	180,81	100,0
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	1452,0	683,4	20,0
Bário (mg.L ⁻¹)	0,050	0,017	1,0
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,065	0,026	1,0
Cromo Total (mg.L ⁻¹)	0,495	0,116	5,0
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,223	0,137	1,0
Selênio (mg.L ⁻¹)	0,035	0,010	0,01
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,1345	0,263	5,0

¹ Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 da Resolução 430/11 do CONAMA.

Observando a Tabela 44, verifica-se que os resultados obtidos para o chorume tratado por ozonização catalítica, no experimento 3, não atingiram alguns limites estabelecidos pela legislação para descartes em rios, especificamente, para a redução de DBO₅, COT, cor e Nitrogênio amoniacal.

A redução de DBO₅ foi de apenas 30,3 %, enquanto que, de acordo com o Artigo 18 da CETESB para descarte em rios, é recomendado o mínimo na redução dos valores de DBO₅ (< 60.0 mg.L⁻¹), ou o mínimo de 80,0% em eficiência no processo de tratamento de remoção da carga orgânica. O processo apresentou ainda baixa eficiência, com relação a redução de COT (%), sendo que esta ocorreu na ordem de 59,38 %. A cor e o Nitrogênio amoniacal estão, respectivamente, 1,8 vezes e 34,2 vezes acima do estabelecido na legislação.

A Figura 46 apresenta o aspecto físico da chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP após o tratamento por ozonização catalítica.

Figura 46 - Ilustração do aspecto físico do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP após tratamento.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Entretanto, os resultados obtidos para o tratamento (experimento 3), podem ser considerados promissores, indicando que a utilização do processo de ozonização catalítica como etapa prévia para o tratamento do chorume pode ser viabilizada, pois apresentou alta eficiência na redução de DQO (na ordem de 82,3 %) e ocorreu um aumento de 74,55 % na biodegradabilidade do chorume (DBO₅/DQO=0,389). Para este índice de biodegradabilidade o chorume é considerado como passível de biodegradação (JARDIM;CANELA, 2004).

Souza (2011), utilizado o mesmo efluente e processo de tratamento por ozonização (catalisado pelo íon férrico), porém com níveis mais altos para a vazão de oxigênio (2 L.h^{-1} , 4 L.h^{-1} e 6 L.h^{-1}) e potência do ozonizador (20 W, 40W e 60W), obteve uma redução de 71,5 % de COT, 62,24 % de DQO, 29,2 % de DBO_5 e 0,475 para a razão DBO_5/DQO . As características do chorume obtido por este tratamento, também não permitem seu descarte em rios.

Considera-se ainda, que a eficiência do processo de tratamento realizado (experimento 3), pode ter sido reduzida pela alteração na fonte de gás oxigênio para a geração de ozônio. Tal alteração, do gás de oxigênio puro (vazão de $\frac{1}{2} \text{ L.h}^{-1}$) por ar comprimido (pressão máxima de 2 kgf/cm^2), gerou uma redução da vazão efetiva do ozônio, diminuindo a disponibilidade do mesmo para o processo. Conforme mencionado, a alteração da fonte de gás de oxigênio foi realizada, visando mitigar os custos envolvidos e avaliar a potencialidade de utilizar ar comprimido na geração de ozônio para o processo de ozonização catalítica do chorume.

6 – CONCLUSÕES

A caracterização do chorume *in natura* mostrou a impossibilidade de descarte em rios, já que o efluente apresenta vários parâmetros acima do estabelecidos pela legislação (Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 da Resolução 430/11 do CONAMA) especialmente com relação a carga orgânica, óleos e graxas, ferro total, turbidez, cor, Nitrogênio amoniacal e alguns metais. Verificou-se ainda, que o tratamento baseado em POAS é o mais viável para este efluente, pois a matéria orgânica presente é altamente recalcitrante, ou seja, não biodegradável, com a razão DBO_5/DQO igual a 0,099, dificultando o tratamento por processos convencionais, especialmente biológicos.

Após a avaliação reacional e operacional de 4 reatores (incluindo os dois protótipos iniciais), pode-se concluir que o reator, intitulado de “Reator 2”, é a configuração mais adequada. Sendo este, confeccionado em vidro borossilicato, e em dois módulos: o corpo do reator com duas entradas, sendo uma de alimentação, localizada acima, e a outra de introdução de ozônio, que foi feita por meio de um difusor de vidro sinterizado na base do reator. O segundo módulo feito para garantir que a espuma formada durante a reação seja eliminada pela quebra da tensão através de ar comprimido, retornando-a, sob a forma líquida, ao sistema.

Apesar de alcançados resultados satisfatórios, a proposta inicial de utilizar ozonização catalítica homogênea não foi atingida, uma vez que quando adicionado Fe^{3+} houve formação de grande quantidade de precipitado, o que caracteriza um sistema heterogêneo. Para solucionar tal problema, substituiu-se o Fe^{3+} por Fe^{2+} , nas etapas sequenciais desse trabalho foi utilizado como catalisador solução de Sulfato Ferroso, especialmente para a matriz de planejamento experimental elaborada.

A partir dos estudos preliminares foi possível concluir que a ozonização catalítica se mostrou um meio promissor de tratamento do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP (redução de COT em torno de 72,64 %), mesmo sem a utilização de um planejamento experimental.

Após a seleção do reator de ozonização pelo processo contínuo e a escolha do íon ferroso como catalisador, foi possível a elaboração de um planejamento fatorial fracionado com as variáveis: potência do ozonizador (32W, 56W e 80W), vazão de saída do reator

(1,31 L.h⁻¹; 1,97 L.h⁻¹; 2,63 L.h⁻¹) concentração do íon ferroso (100 mg.L⁻¹; 300 mg.L⁻¹; 500 mg.L⁻¹) e pH (2, 3 e 4). A eficiência obtida para a redução de COT foi 59,38%, sendo este valor inferior ao resultado obtido nas etapas dos estudos preliminares (redução de COT (%) = 72,64 %). Entretanto, deve-se considerar que os experimentos da matriz experimental, foram realizados utilizando ar comprimido como fonte de oxigênio. Para essa condição, a vazão mássica de ozônio aplicada ao processo é menor. E que, diante da extensão do trabalho, não houve tempo hábil para a realização de um novo planejamento de confirmação para finalização e otimização das variáveis por meio da superfície de resposta.

Ainda assim, pode-se concluir que o processo de ozonização catalítica, em sistema contínuo, apresenta grande potencial de aplicação, pois para a matriz experimental avaliada, obteve-se uma elevada redução de DQO, na ordem de 82,3 % e um aumento na biodegradabilidade do chorume de 74,4%, tornando o chorume não biodegradável em passível de ser biodegradável. E ainda, que o tratamento permanece em sistema contínuo, sofrendo apenas pequenas variações ao longo do período de tempo avaliado (210 min).

Tem-se como recomendação para trabalhos futuros a elaboração de um planejamento para otimização das variáveis, nos níveis selecionados pela análise estatística: Potência (32 a 40)W, Vazão de saída do reator (1,97 a 2,63) L.h⁻¹, concentração de Fe²⁺ (300 a 500)mg.L⁻¹ e pH (3 a 4).

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419:** Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:** Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 818-824, 2004.
- ALMEIDA, S. et al. Determinação por termogravimetria (TG) de matéria orgânica presente em amostra de resíduo sólido urbano de aterro sanitário: o caso de São Carlos. **Holos Environment**, v. 8, n. 1, 2008.
- ALMEIDA, S. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos de aterro sanitário**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**. v. 31, n. 11, p. 2775-2782, 1997.
- AMORIM, C. C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. 98f. Dissertação (Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- ANDREOTTOLA, G.; CANNAS, P. Chemical and biological characteristics of landfill leachate. In: CHRISTENSEN, T. COSSU, R.; STEGMANN, R. **Landfilling of Waste: Leachate**. Great Britain: Chapman & Hall, 1992. p. 65-88.
- ANDREOTTOLA, G.; OLIVEIRA, E. L.; FOLADORI, P.; DALLAGO, L.; PETERLINI, R.; CADONNA, M. Método respirométrico para monitoramento de processos biológicos. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, p.14-23, 2005.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today C**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21th ed. New York: WPCF, 2005.
- APHA-AWWA. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.
- ARSLAN, I. Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B85, p. 229-241, 2001.

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

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.

BÉLTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. **Water Research**, v. 39, p. 3553-3564, 2005.

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

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

BIDONE, R. F.; HARTAMANN, F.; ROSA, A. L.; SOUTO, G. A. B.; POVINELLI, J. (2007) **Filtros anaeróbios aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24. Belo Horizonte, MG.

BIDONE, R. F. (2008) **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos**: estudo de caso – central de resíduo do Recreio, Minas do Leão/RS, 2008. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008.

BILA, D. M., et al. Ozonation of landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of hazardous Materials**, v. 117, p. 235-242, 2005.

BOHDZIEWICZ, J.; BODZEK, M.; GÓRSKA, J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 641–646, 2001.

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, p 401, 2003.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. **Chemosphere**, v. 59, p. 819-829, 2005.

-CALLI, B.; MERTOGLU, B.; YENIGUN, O. Effects of high ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1285-1292, 2005.

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.

CARNEIRO, L. M. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, p. 37, 2007.

CARROCCI, J. S. **Aplicação de catálise heterogênea com TiO₂ fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico**. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, 2009.

CASTILHOS JUNIOR, A. B., et al. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

CASTILHO 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.

CAVALVANTI, A. S. **Estudo da aplicação do foto-fenton solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP. 2013**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2013.

CAVALCANTI, A. S.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V.; GUIMARAES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J.. **Tratamento de chorume por combinação de processos oxidativos: catálise heterogênea com TiO₂ versus H₂O₂, ambos fotoirradiados por luz solar..** In: FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 7, 2011, Tupã, SP. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, 2011. v. 07. p. 46-51.

CASTRILLÓN L., NAVA Y. F., ULMANU M., ANGER I., MARAÑÓN E., Physico chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, p. 228-235, 2010.

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.

CHEUNG, K.C.; CHU, L. M.; WONG, M. H., Ammonia stripping as a pretreatment landfill leachate. **Water Air Soil Pollut.** V. 94, p. 209-221,1997.

CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S. I. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 39, (2), p.125-133, 2002.

CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S. I. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n 3, p. 245-253, 2004.

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.

CINTRA, F. H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G. S. Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos urbanos. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6, 2002. Vitória- ES.

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.

CLEMENT, B.; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **The Science of the Total Environment**, v. 170, p. 71-79, 1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/34-variaveis-de-qualidade-das-aguas---old>>, Acesso em: 13 ago. 2012.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA (2005) CONAMA 357. **Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional**. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução N. 357,18/05/2005.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. CONAMA 397. **Altera o inciso II de §4º e a Tabela X do §5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº357/05 e acrescenta os §6º e §7º**. Brasília: CONAMA, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. CONAMA Nº 430: **disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes**. Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama >. Acesso em: Janeiro de 2012.

CONTRERA, R. C. (2008) **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. 2008.

COSTA, P.O.S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**. 2002. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2^a ed. São Paulo-SP. IPT/CEMPRE, 2000.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, HA; KASIRI, MB. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous materials**, v. B112, p. 55, 2004.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005.

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

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DERCO J.; GOTVAJN A. Z.; ZAGORC-KONCAN J.; ALMÁSIOVÁ B., KASSAI A., Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes, **Chemical Papers**, v. 64, p. 237-245, 2010.

DEZOTTI, M. C, **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, v. 5, 2008.

DIAMADOPOULOS, E. Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. **Water Research**, v. 28, p.2439-2445, 1994.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1

DUPONT DO BRASIL S.A. **Tintas e Vernizes**. Apostila Curso Básico de Tintas. 2008.

EHRIG, H. J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

EL FADEL, M.; DOUSEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Factors influencing solid waste generation and management. **Waste Management**, v. 22, p. 269 - 276, 2002.

-EPA HANDBOOK. Advanced Photochemical Oxidation Processes (1998). Disponível em: (<http://www.epa.gov/ord/nrmrl/pubs>). Acesso em: 08 de Abril de 2012.

FENT, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites: Review. **Toxicology Letters**, v. 12, p. 1-13, 2003.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química**. 2010. 134 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

FERREIRA, C. F. A.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F.; MENDONÇA, R. J. R. Estudo da distribuição de peso molecular de lixiviados de aterro sanitários de diferentes idades. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte.

FERREIRA, J. A.; ANJOS, L. A. Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados à gestão dos resíduos sólidos municipais. **Caderno de Saúde Pública**. V.2, p.194 -199, 2001.

FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 335-343, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUTOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Quim. Nova**, v. 23, p. 504, 2000.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GIODARNO, G.; FERREIRA, J. A.; PIRES, J. C. A.; RITTER, E.; CAMPOS, J.C.; ROSSO, T. C. A. Tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro- Brasil. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 28, 2002, Cancún, México.

GOI A.; VERESSININA Y.; TRAPIDO M., Combination of ozonation and the fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. **Ozone Science & Engineering**, v. 31, p. 28-36, 2009.

GOMEZ, X. et al. An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 97-105, 2007.

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.

GOZZO, F. Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 171, p. 1-22, 2001.

GUO, JIN-SONG, ABBAS, A. A.; CHEN, Y. P.; LIU, Z. P.; FANG F.; CHEN, P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process, **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 699-705, 2010.

HERMOSILLA, D; CORTIJO, M; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Sci. Total. Environ**, v. 407, p. 3473 3481, 2009.

HOIGNÉ, J.; H. BADER. (1977). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**. 10, p. 377-386.

HUANG, S.; DIYAMANDOGLU, V.; FILLOS, J. Ozonation of leachates from aged domestic landfill. **Ozone Science & Engineering**, v. 15, p. 433 - 444, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico de 2000**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/lixo_coletado/lixo_coletado110.shtm>. Rio de Janeiro, 397 p. 2000. Acesso em: 15.08. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA-IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Rio de Janeiro, 2008. 247p.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Lixo municipal manual de gerenciamento integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000. 370 p.

JARDIM, W. F., CANELA, M. C. **Caderno temático**: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluente e remediação de solos. Campinas, IQ/UNICAMP, UENFIRJ, 2004.

KANG, Y. W.; HWANG K.Y. Effects of reaction conditions on the efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, p. 422-428, 2004.

KJELDEN, P.; CHRISTENSEN, T. H., A simple model for the distribution and fate of organic chemicals in a landfill: MOCLA. **Waste Management & Research**, v. 19, p. 201-206, 2001.

KJELDEN, P.; CHRISTOPHERSEN, M. Composition of leachate from old landfills in Denmark. **Waste Management & Research**. v. 19, p. 249-256, 2001.

KJELDEN, 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.; LIPCZYNSKA-KOCHANY. Humic substances in bioremediation of industrial wastewater – Mitigation of inhibition of activated sludge caused by phenol and formaldehyde. **J. Environ. Sci. Health**, v. A 43, p. 619-626, 2008.

KOH, I., O. et al. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with process. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. A: Chemistry. 162, p. 261-271, 2004.

KOERNER, R. M.; SOONG, T.-Y. Leachate in landfills: the stability issues. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 18, p. 293-309, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

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

LAMAS SAMANAMUD, G. R. **Estudo da aplicação de ZnO fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

LANGE, C. L. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BINK, D. R. Ozone in water tretment: Application and engineering. Local: Lewis Publisher, 1991.

LEAHY, J. G.; SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachoehtylene in landfill leachates. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2390-2396, 2000.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, p. 61-72, 1999.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v. 19, p. 409 - 415, 1999.

LIMA, E. N. et al. Non-isothermal kinetic for lyophized leachate from sanitary and composting usine. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 90, p. 823-826, 2007.

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

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analytica** (São Paulo), v. 25, p. 52- 57, 2006.

LINS, E. A.M., PURIFICAÇÃO, R. C.; JUCÁ, J. F.T. Soluções e propostas para a melhoria do tratamento de chorume no Aterro de Muribeca. In:SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11, 2004, Natal, RN.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemospher**, v. 54, p.1005 - 1010, 2004.

LOUKIDOU, M.; VITHOULKAS, N.; KAPETANIOS, E. Physico-chemical treatment of leachate from landfill, J. **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**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 209p. 2011.

MALATO, S.; BLANC0, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmenal**, v. 37, p. 1-15, 2002.

MANAHAN, Stanley E. **Environmental chemistry**. 6th ed. Local: CRC Press Inc., 1999.

MARTTINEN, S. K; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R. M.; RINTALA J. A. (2002) Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength leachates. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 851-858, February 2002.

MÁXIMO, V.A. Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados gerados no aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis. **Química Nova**, p. 8,12, 26 27. 2007.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.

MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia**: tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), UFSC.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - UFSCar. 2002.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Waste engineering**, NY: McGraw Hill, 2003. 1334 p.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. Resivada por TCHOBANOGLIOUS, G. BURTON, F. L.; STENSE, H. D. New York: McGRAW-Hill, 2003.

MONTEGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

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.

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

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado) – EE/UFMG, Belo Horizonte. 2007.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; MENDONÇA, R. J. R., Identificação dos compostos de lixiviado de aterros sanitários residuais ao sistema POA-Processo biológico aeróbio. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 4, 2007, Cubatão.

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. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), UFPR, 2005.

NANNY, M. A.; RATASUK, N. Characterization and comparison of hydrophobic neutral hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate. **Water Research**. V. 36, p. 1572-1584, 2002.

NASCIMENTO FILHO, I.; MUHLEN, C. V.; CARAMÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário por EFS e CG/EM. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**. v. B98, p.33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G. P., SILVA, M. R. A., VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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

OLIVEIRA, I. S. **Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (processos oxidativos avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, 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.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPR, 2004.

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

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2nd ed. United Kingdom: 2005.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.36, p. 131–144, 2002.

PEIXOTO, A. L. C. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Cr³⁺**. 2008. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2008.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate doped with Fenton's reagent, using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova**, v. 31, n.7, 2008.

PI K. W.; LI Z.; WAN D. J.; GAO L. X. Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 191-196, 2009.

PICOT, A., GRENOUILLET, P. **Safety in the chemistry and biochemistry laboratory**. Local: VCH Publishers, 1994.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gás production from landfills**. Cincinnati, OH: EPA, 1986. Environmental Protection Agency Report N° EPA/600/2-86/073, U.S.A.

POHLAND, F.G., HARPER, S. **R.Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. OH: Cincinnati U.S.: Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1985.

QASIM, S.R., CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment**. technomic Pub. Co. Inc. 1994, 339p. ISBN 1-56676-129-8.

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

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

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**. 2002. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Saúde Pública da USP, 2002.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1571-1582, 2003.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.164-171, 2008.

RODRIGUES, F. S. F., **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos da redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências), PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

RODRIGUES, P. S. H. **Análise da viabilidade econômica de um aterro sanitário para cidade de pequeno porte**. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira- UNESP, Ilha Solteira, 2008.

SALAZAR, R.F.S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2009.

SANTOS, A. S.P. **Aspectos técnicos e econômicos do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico em lagoas de estabilização**. 210 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COOPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

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. Internacional edition, New York, USA, McGraw Hill, 2003. 752 p.

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

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

SCHALCH, V. **Produção e características do chorume em processo de decomposição do lixo urbano**. São Carlos, 1984. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1984.

SHEN, Y-S.; WANG, D-K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 267-277, 2002.

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

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, p. 207-214, 2004.

SILVA FILHO, P. A.; ARAÚJO, A. L. C.; MEDEIROS, F. B. B.; ANDRADE NETO, C. O.; DUARTE, M. A. C. Diagnóstico construtivo e operacional de lagoas de estabilização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte.

SILVA, T.C.F. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa, 2007.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativado**. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SOUTO, G. D'A. B. **Lixiviado de aterros sanitários: estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. Tese (D.Sc.) - EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 2009.

SOUTO, G. D'A. B., POVINELLI J, Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil, In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24., 2007. Belo Horizonte, MG, Brasil.

SOUZA, A. L., **Efeito do íon férrico na catálise do processo de ozonização do chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP**. – reimp., corr. – 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2011.

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

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** 2nd ed. San Diego-CA, USA: Academic Press, 2003. 352pp.

SPERLING, M. V. **Lodos Ativados**, 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 207-219, 2002.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, p.737-744, 2003.

TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. A. (1993) **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues.** E.U.A: McGraw-Hill, 1993.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos.** Campinas: Instituto de Química (IQ) e Laboratório de Química Ambiental (LQA). Universidade de Campinas, 2004. v. 3.

TELLES, C.A.S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 23f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; CAMERA-RODA, G.; BALDI D, G.; ESPOSITO, L. Photocatalytic activity for exposed building materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2645–2652, 2008.

TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J. P.; JAOUEN, P.; QUÉMENÉOUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process **Environmental Technology**, v. 20, p. 587–596, 2001.

TYRREL, S. F.; HARRISON, L. P. B.; HARRISON, K.S. Removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachates by irrigation onto vegetated treatment planes. **Water Research**, v.36, p. 291-299, 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency (1999). **Alternative disinfectants and oxidants – EPA Guidance manual.** EPA, April.

U.S. Environmental Protection Agency. **Handbook of advanced oxidation process.** Report. Cincinnati, 1998.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J., **Environmental chemistry: A global perspective.** New York, USA: Oxford University Press, 2004. 492 pp.

VILAR, J.P.V.; MOREIRA J.M.S.; BOAVENTURA RAR. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a plot with CPCs **Journal of Hazardous Materials**, p. 228-234, 2011.

VILELA-RIBEIRO, E.B.; COSTA, L.S.O; LIMA-RIBEIRO, M.S.; SOUSA, M.H.. Uma abordagem normativa dos resíduos sólidos de saúde e a questão ambiental. **Rev. eletrônica Mestr. Educ. Ambient.**, v. 22, jan. – jul. 2009. ISSN 1517-1256.

VOGEL, ARTHUR ISRAEL. **Química analítica quantitativa**. 5. ed. São Paulo, 1981.

VON GURTEN, U. **Water Research**, v. 37, p. 1443, 2003.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1996.

WANG, K. ; ZHANG, J.; LOU, L.; YANG, S.; CHE, Y. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2005.

WU, J. J.; WU, C.C.; MA, H.W.; CHANG, C.C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, p. 997-1003, 2004.

YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. **Water Science Technology**, v. 38, p.209 - 211, 1998.

ZANTA, V. M., FERREIRA, C. F. A. Gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

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

ZHU, X.; XU, X. The mechanism of Fe(III)-catalyzed ozonation of phenol. **Journal of Zhejiang University Science**, v. 5, n. 12, p. 1543-1547, 2004.

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.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 319-325, 1998.

ZOUBOULIS, A.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. **Colloids and Surfaces A**, v.231, p.181-193, 2003.

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.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo

Artigo 18 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedçam às seguintes condições:

I - pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);

II - temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);

III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹ (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";

IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mg.L⁻¹ (cem miligramas por litro);

V - DBO 5 dias (DBO₅), 20 °C no máximo de 60 mg.L⁻¹ (sessenta miligramas por litro).

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 % (oitenta por cento);

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

a) Arsênio - 0,2 mg.L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

b) Bário - 5,0 mg.L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

c) Boro - 5,0 mg.L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

d) Cádmio - 0,2 mg.L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

e) Chumbo - 0,5 mg.L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

f) Cianeto - 0,2 mg.L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

g) Cobre - 1,0 mg.L⁻¹ (um miligrama por litro);

h) Cromo hexavalente - 0,1 mg.L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);

i) Cromo total - 5,0 mg.L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

j) Estanho - 4,0 mg.L⁻¹ (quatro miligramas por litro);

k) Fenol - 0,5 mg.L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

- l) Ferro Solúvel (Fe^{2+}) - $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (quinze miligramas por litro)
- m) Fluoretos - $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (dez miligramas por litro)
- n) Manganês solúvel (Mn^{2+}) - $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (um miligrama por litro);
- o) Mercúrio - $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ (um centésimo de miligrama por litro);
- p) Níquel - $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (dois miligramas por litro);
- q) Prata - $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);
- r) Selênio - $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);
- s) Zinco - $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (cinco miligramas por litro);

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50 % (cinquenta por cento) da vazão horária média.

§ 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.

ANEXO B
RESOLUÇÃO CONAMA n° 430/11

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ 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;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg.L⁻¹;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg.L⁻¹; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes, estão apresentados conforme as Tabelas B 1 e B2.

Tabela B 1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio:
Parâmetros Orgânicos.

Parâmetros Orgânicos	Valor Máximo
Clorofórmio	1,0 mg.L ⁻¹
Dicloroetano	1,0 mg.L ⁻¹
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg.L ⁻¹
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg.L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg.L ⁻¹

Tabela B 2 - Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg.L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg.L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg.L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg.L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg.L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg.L ⁻¹ CN ⁻
Cobre dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Cu ²⁺
Cromo total	0,5 mg.L ⁻¹ Cr
Estanho total	4,0 mg.L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg.L ⁻¹ Fe ²⁺
Fluoreto total	10,0 mg.L ⁻¹ F ⁻
Manganês dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Mn ²⁺
Mercúrio total	0,01 mg.L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg.L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg.L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg.L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg.L ⁻¹ Se
Sulfeto	1,0 mg.L ⁻¹ S ²⁻
Zinco total	5,0 mg.L ⁻¹ Zn

ANEXO C
Resíduos perigosos de fontes não específicas

Tabela C1- Concentração - Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Parâmetros	Código de Identificação	Limite máximo no lixiviado mg.L ⁻¹	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo Total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0**	
Mercúrio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0*	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2
Pesticidas			
Aldrin + dieldrin	D014	0,003**	309-00-2;60-57-1
DDT (p, p´ DDT+ p, p´ DDD + p, p´ DDE)	D016	0,2	50-29-3
2,4-D	D026	3,0	94-75-7
Endrin	D018	0,06	72-20-8
Heptacloro e seus Epóxidos	D019	0,003	76-44-8
Lindano	D022	0,2	58-89-9
Metoxicloro	D023	2,0	72-43-5
Pentaclorofenol	D024	0,9	87-86-5
Toxafeno	D025	0,5*	8001-35-2
2,4,5-T	D027	0,2*	93-76-5
2,4,5-TP	D028	1,0*	93-72-1
Outros orgânicos			
Benzeno	D030	0,5*	71-43-2
Benzo(a) pireno	D031	0,07	50-32-8
Cloreto de vinila	D032	0,5	75-01-4
Clorobenzeno	D033	100*	108-90-70
Clorofórmio	D034	6,0*	67-66-3
Cresol total***	D035	200,0*	
o-Cresol	D036	200,0*	95-48-7

Continuação

Parâmetros	Código de Identificação	Limite máximo no lixiviado mg.L ⁻¹	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
m-Cresol	D037	200,0*	108-39-4
p-Cresol	D038	200,0*	106-44-5
1,4-Diclorobenzeno	D039	7,5*	106-46-7
1,2-Dicloroetano	D040	1,0	107-06-2
1,1-Dicloroetileno	D041	3,0	75-35-4
2,4-Dinitrotolueno	D042	0,13*	121-14-2
Hexaclorobenzeno	D021	0,1	118-74-1
Hexaclorobutadieno	D043	0,5*	87-68-3
Hexacloroetano	D044	3,0*	67-72-1
Metiletilcetona	D045	200,0*	78-93-3
Nitrobenzeno	D046	2,0*	98-95-3
Piridina	D047	5,0*	110-86-1
Tetracloroeto de carbono	D048	0,2	56-23-5
Tetracloroetileno	D049	4,0	127-18-4
Tricloroetileno	D050	7,0	79-01-6
2,4,5-Triclorofenol	D051	400,0*	95-95-4
2,4,6-Triclorofenol	D052	20,0	88-06-2

* Parâmetros e limites máximos no lixiviado extraídos da *USEPA - Environmental Protection Agency 40 CFR -Part 261 - 24 - "Toxicity Characteristics"*.

** Parâmetro e limite máximo no lixiviado mantido, extraído da versão anterior da ABNT NBR 10004:1987.

*** O parâmetro Cresol total somente deve ser utilizado nos casos em que não for possível identificar separadamente cada um dos isômeros

NOTA: Os demais poluentes e limites máximos no lixiviado deste anexo foram baseados na Portaria nº 1469/2000 do MS, multiplicados pelo fator 100. Tabela C1, para padrões de ensaio de solubilização.

Tabela C1 - Padrões para o ensaio de solubilização.

Parâmetro	Limite máximo no extrato (mg.L ⁻¹)
Aldrin e dieldrin	3,0 x 10 ⁻⁵
Alumínio	0,2
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cianeto	0,07
Clordano (todos os	2,0 x 10 ⁻⁴
Clóreto	250,0
Cobre	2,0
Cromo total	0,05
2,4-D	0,03
DDT (todos os isômeros)	2,0 X 10 ⁻³
Endrin	6,0 x 10 ⁻⁴
Fenóis totais	0,01
Ferro	0,3
Fluoreto	1,5
Heptacloro e seu epóxido	3,0 X 10 ⁻⁵
Hexaclorobenzeno	1,0 x 10 ⁻³
Lindano (γ-BHC)	2,0 x 10 ⁻³
Manganês	0,1
Mercúrio	0,001
Metoxicloro	0,02
Nitrato (expresso em N)	10,0
Prata	0,05
Selênio	0,01
Sódio	200,0
Sulfato (expresso em S04)	250,0
Surfactantes	0,5
Toxafeno	5,0 x 10 ⁻³
Zinco	5,0

ANEXO D

Procedimentos analíticos para a determinação da concentração de DQO

(Standart Methods)

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

- Soluções padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $0,1 \text{ eq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$: primeiramente, secou-se o sal a 105°C por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela C 1, e representa o esquema seqüencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades. Em frascos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio PA, 2,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata, 0,5 mL da solução de dicromato de potássio, 0,3 mL de água deionizada e 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 da absorvância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

Tabela D 1 - Relação e respectivas quantidades de reagentes para o preparo dos frascos para a determinação de DQO.

Reagentes	DQO (Alto Teor)
HgSO ₄	40 mg
H ₂ SO ₄ /Ag ₂ SO ₄ (0,67 % m/v)	2,5 mL
K ₂ Cr ₂ O ₇ 1,0 eq.L ⁻¹	0,5 mL
H ₂ O (deionizada)	0,3 mL
Amostra/Padrão	2,0 mL

A concentração de O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de Biftalato de Potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 mg.L⁻¹. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg.L⁻¹, as amostras foram diluídas com água deionizada.

Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de Biftalato de Potássio a 850 mg.L⁻¹, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg O₂ L⁻¹. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de Biftalato de Potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 mg.L⁻¹ tem-se a seguinte proporção:

$$850 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = 1,70 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



$$204,22 \text{ g mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad 8 \times 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$1,70 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 2,1312 \text{ mg}$$

Então, a concentração de O₂ expresso em mg/L será:

$$C_{O_2} = \frac{m_{O_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 6 alíquotas com concentrações diferentes do padrão Biftalato de Potássio, a Tabela D2 mostra as concentrações utilizadas para determinação da curva de calibração para determinação da DQO.

Tabela D2 – Preparo da curva analítica para determinação de DQO alto teor.

Pontos	Conc. Biftalato (mg.L ⁻¹)	Concentração O ₂ (mg.L ⁻¹)	Absorbância
Branco	0,00	0,00	0,006
1	254,80	319,50	0,092
2	382,20	479,25	0,141
3	509,64	639,00	0,187
4	637,05	798,75	0,236
5	764,46	958,50	0,280
6	849,40	1065,00	0,323

Após a medida espectrofotométrica de cada tubo digerido, plotou-se as coordenadas concentração de DQO em mg.L^{-1} (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura D 1.

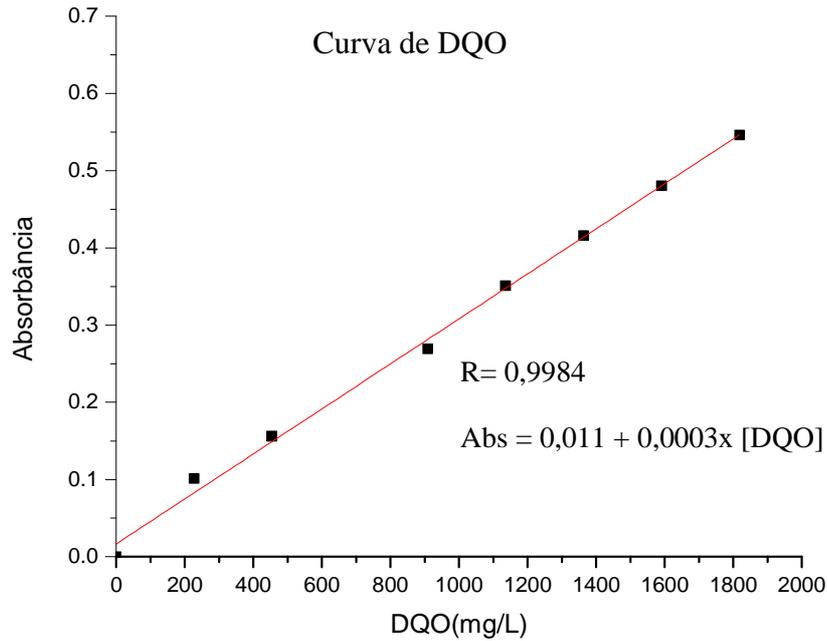
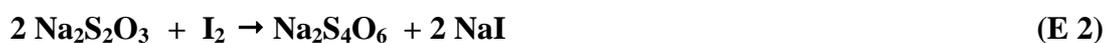


Tabela D1- Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO

ANEXO E
Metodologia de DBO (LIMA et al., 2006)

Aferição da solução padrão de Na₂S₂O₃ 0,025 mol L⁻¹

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 Na₂S₂O₃ 0,025 mol.L⁻¹ foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário K₂Cr₂O₇ 0,00417 mol L⁻¹, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações E 1 e E 2 (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 25,0 mL da solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) – 0,00417 mol L⁻¹, 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ 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-escuro, devido à formação do complexo solúvel $[\text{I}_2/\text{amilose}]$. 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 as Equações E3 e E4.

$$(\text{Ne})_{\text{dicromato}} = (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \quad (\text{E } 3)$$

$$(\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) = (\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) \quad (\text{E } 4)$$

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 DBO_5 .

Preparação da solução *SEED* (micro-organismo)

Para a preparação do *seed* (solução que contém os 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”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cuidadosamente 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 O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado) (LIMA et al., 2006)

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 MnSO₄.H₂O a 36,40 g L⁻¹ e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 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 H₂SO₄ 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⁻¹ 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⁻¹) utilizou-se a expressão abaixo (Equação E 5).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{frasco} \times dil}{V_{aliq}} \quad (E5)$$

Onde: DBO: demanda bioquímica de oxigênio (mg.L⁻¹ O₂);

V₀: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

V_f: volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO que foram incubados por 5 dias (mL);

B_c: volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s₂ e s₃ subtraído de s₁(mL);

V_{frasco}: volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil: fator de diluição;

V_{aliq}: volume de amostra utilizada para os testes (mL);

O teste com o branco é, de uma 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 O₂ consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre as concentrações de Na₂S₂O₃ 0,025 mol L⁻¹ com a de O₂:

$$1 \text{ ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,025 mol L}^{-1} = 1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

O volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido é igual à concentração de OD em cada frasco, conforme é demonstrado na sequência.

Pela relação estequiométrica tem-se:



Portanto, a relação de número de mols entre o Na₂S₂O₃ e o O₂ será:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \equiv 4 n_{\text{O}_2}$$

Substituindo-se os valores específicos para cada variável, conforme a metodologia adotada, tem-se:

$$0,025 \text{ molL}^{-1} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(\text{g})}{32 \text{ gmol}^{-1}}$$

$$\mathbf{m = 0,20 \text{ mg O}_2}$$

Então, a concentração de O_2 é determinada como:

$$C = \frac{0,2 \text{ mg O}_2}{0,20 \text{ L}} = 1 \text{ mg O}_2 / \text{L de solução}$$

Assim, cada 1,0 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$.

ANEXO F

Metodologia para determinação de sólidos

Para análise, a cápsula de porcelana, limpa e seca, foi levada a mufla por 2 horas a 550°C. Transcorrido esse tempo, a cápsula de porcelana foi retirada da mufla e após resfriamento em dessecador (aproximadamente 1 hora), efetuou-se a pesagem em balança analítica (M_0).

O chorume foi inicialmente, condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado, e uma alíquota de 200,0 mL da amostra foi colocada na cápsula de porcelana, previamente preparada. Em seguida, a cápsula contendo a amostra foi levada a estufa à 105 °C, por um período de 12 h. Retirou-se, então, a cápsula da estufa e condicionou-a em dessecador, sendo, em seguida, pesada (M). Na etapa seguinte, esta mesma cápsula de porcelana com massa m_1 foi calcinada em mufla a uma temperatura controlada em 550 °C, por um tempo de 2 horas. Novamente, a cápsula contendo a cinza, obtida na etapa de calcinação, foi condicionada em dessecador (aproximadamente 2 h). Por fim, pesou-se a cápsula com a cinza, obtendo a massa (M_1). As concentrações, no efluente, dos Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV), foram obtidas pelas equações F1, F2 e F3 respectivamente:

Equação F 1

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V}$$

Em que:

S.T.: sólidos fixos (mg.L^{-1});

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

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

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

V: volume de amostra (mL).

Equação F 2

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V}$$

Em que:

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg.L^{-1});

M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

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

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

V: volume de amostra (mL).

Equação F 3

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V$$

Em que:

S.T.V.: sólidos totais voláteis (mg.L^{-1});

S.T.: sólidos totais (mg.L^{-1});

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg.L^{-1});

ANEXO G

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal (Standart Methods)

Reagentes e Soluções

- Tampão de Borato: adicionaram-se 88 mL de solução de NaOH 0,1 eq L⁻¹ a 500 mL de solução de borato de sódio 0,025 mol L⁻¹ (5,0 g Na₂B₄O₇, ou 9,5 g Na₂B₄O₇.10H₂O, diluídos a 1000,0 mL em B.V com água deionizada).
- Solução de Hidróxido de Sódio 6 eq L⁻¹: dissolveram-se 240 g NaOH, em água deionizada e completou para 1 L.
- Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ (98 % m/m) e Sulfato de Potássio, K₂SO₄, ambos PA.
- Solução de Sulfato Mercúrico: dissolveram-se 2 g de óxido mercúrico vermelho, HgO, em 25 mL de solução H₂SO₄ 6 eq L⁻¹.
- Reagente Hidróxido-tiosulfato de sódio: dissolveram-se 500 g NaOH e 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L. Em seguida, a solução foi acondicionada em frasco de polietileno escuro.
- Solução de Ácido Bórico: dissolveu-se 20 g H₃BO₃, em água deionizada e diluiu-se em 1,0 L.
- Reagente de Nessler:

1. Dissolveram-se 61,75 g de iodeto de potássio (KI), em 200 mL de água deionizada;
2. Dissolveram-se 180 g de hidróxido de potássio (KOH), em 250 mL de água deionizada;
3. Preparou-se uma solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl₂), à quente (aproximadamente 30 g/ 400 mL de água deionizada);
4. Pesaram-se 0,75 g de iodeto de potássio (KI), em separado;
5. Adicionaram-se as soluções dos procedimentos (3) em (1), vagarosamente e com agitação, até precipitação do HgI₂ vermelho intenso. Dissolveu-se o precipitado com (4). Em seguida, adicionou (2) quando frio, e completou a 1000 mL com água deionizada.
6. Armazenou-se em frasco âmbar e conservou em geladeira.
 - Solução-estoque de Amônia: dissolveram-se 3,8343 g NH₄Cl anidro (99,60 % m/m), seco em estufa a 100 °C por 2 h, em água deionizada, e diluiu-se a 1000,0 mL em B.V. (1,00 mL = 1,00 mg N-NH₃).
 - Solução-padrão de Amônia: diluíram 10,0 mL da solução preparada acima a 1000,0 mL em B.V, com água deionizada (1,00 mL = 10 µg N-NH₃).

Para a boa eficiência das análises de nitrogênio alguns cuidados foram tomados:

- Traços de nitrogênio que estejam contidos nas vidrarias utilizadas para as análises costumam ser a principal fonte de interferência nesta análise, superestimando o sinal analítico. Deste modo, efetuou-se uma pré-destilação em meio alcalino, como forma de pré-tratar a vidraria e minimizar as interferências.
- As amostras não analisadas imediatamente foram preservadas por até 7 dias pela adição de H₂SO₄ até pH < 2 e refrigeração a 4 °C.

Metodologias para o preparo de amostras

Para este procedimento dividiu-se em três etapas. A primeira etapa referiu-se à obtenção do nitrogênio amoniacal (destilação em meio tamponado). A segunda etapa consistiu na transformação do nitrogênio orgânico em amoniacal (oxidação em meio sulfúrico e catalisado com íon cobre, que é observado experimentalmente pela formação de fumos brancos durante o aquecimento) e, por fim, a terceira etapa consistiu na destilação do nitrogênio orgânico sob a forma amoniacal.

1ª Etapa: determinação do nitrogênio amoniacal

Num balão de fundo chato (500 mL) com boca esmerilhada adicionaram-se 10,0 mL da amostra de efluente, e ajustou-se o pH do meio para 9 com solução de NaOH a 5 eq L⁻¹. Em seguida, adicionaram-se 20 mL da solução tampão de borato para começar a etapa de destilação e obtenção do nitrogênio amoniacal. Aqueceu o sistema, recolhendo-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL), contendo 15 mL de solução de ácido bórico, mantendo-se a saída do destilador, adaptado por uma mangueira, submerso no ácido. Após recolher 90 mL do destilado, aproximadamente, cessava-se a destilação e completava o volume do balão volumétrico com água deionizada. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL do reagente de Nessler. Após o período de reação para complexação por 15 min, realizaram-se as medidas espectrofotométricas em 420 nm.

2ª Etapa: oxidação do nitrogênio orgânico em amoniacal

No mesmo balão de fundo chato utilizado no procedimento anterior, à solução residual que não foi destilada adicionaram-se 50 mL de água deionizada, 3 g de sulfato de potássio, 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado e 0,5 mL de sulfato de mercúrio. Promoveu-se a digestão, aquecendo o balão até que houvesse a eliminação de fumos brancos. Após resfriamento, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e solução de NaOH 2,0 eq L⁻¹, se necessário, para

garantir a alcalinidade do meio. Por fim, adicionaram-se mais 50 mL de água deionizada e deu-se prosseguimento à destilação.

3ª Etapa: destilação do nitrogênio orgânico convertido em amoniacal

Recolheu-se o destilado em balão volumétrico (100,0 mL) e realizou-se a medida espectrofotométrica idêntico aos procedimentos anteriores.

Metodologia para o preparo da curva analítica

Em nove balões volumétricos de 50,0 mL adicionaram-se 7,5 mL de solução de ácido bórico. Em seguida, adicionaram-se alíquotas da solução padrão de amônia, com variação de 0,5 mL até 2,5 mL, num total de nove pontos, para a preparação da curva analítica, mais o branco analítico, conforme observado na Tabela F 1. Completou-se o volume com água deionizada e, em seguida, adicionou-se 1 mL do reagente de Nessler em cada balão.

Tabela G 1 – Concentrações dos pontos para a curva analítica do nitrogênio amoniacal e orgânico e valores das respectivas absorvâncias.

Pontos	[N] (mg.L ⁻¹)	V (mg/L) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0,000
1	0,5	0,5	0,256
2	0,75	0,8	0,382
3	1,0	1,0	0,568
4	1,25	1,2	0,725
5	1,50	1	0,982
6	1,75	1,8	1,268
7	2,0	2,0	1,519

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de N-NH₃ expresso em mg.L⁻¹ (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura F 1.

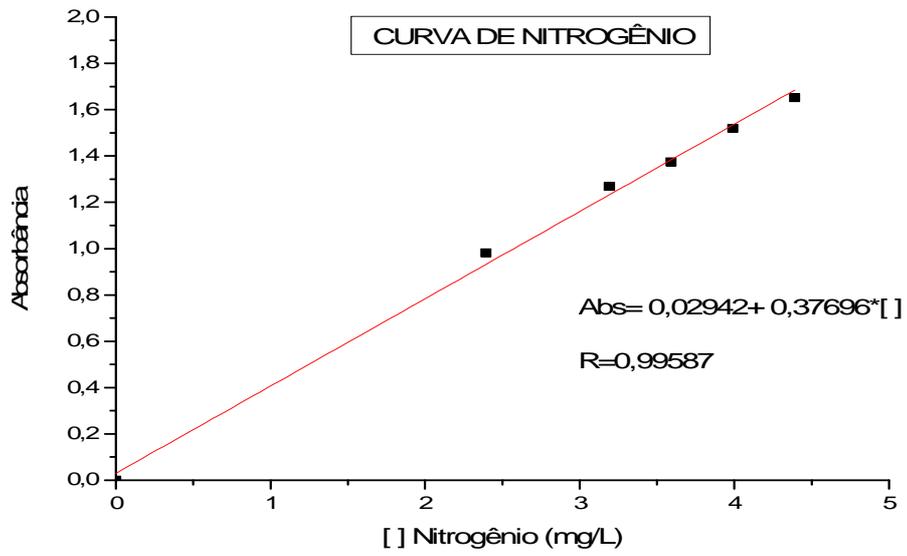


Tabela G1- Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Nitrogênio

ANEXO H
Procedimentos e reagentes empregados para determinação de fósforo pelo Método espectrofotométrico do ácido vanadomolibdofosfórico (Standart Method)

Reagentes e soluções utilizados para determinação de fósforo

- Indicador de fenantrolina em solução aquosa;
- Ácido clorídrico (36 % m/m), ácido nítrico (65 % m/m), ácido sulfúrico (95 – 97 % m/m);
- Reagente molibdato-vanadato: mistura da solução A com a solução B.

Solução A: dissolveram-se 25 g de molibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] em 300 mL de água deionizada;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) em água deionizada, por aquecimento até fervura, por aproximadamente 10 min. Após o resfriamento, adicionaram-se 330 mL de HCL conc. Uma vez que a solução B novamente esfriou a temperatura ambiente, adicionou-se a solução A em B, agitando-se com cuidado e, em seguida, diluiu-se a solução para BV (1000,0 mL).

- Solução padrão de fosfato: dissolveram-se em água deionizada 219,5 mg de KH₂PO₄ anidro para BV (1000,0 mL). A relação estequiométrica a ser obedecida foi que: cada 1,00 mL de solução equivaleria a 50,0 µg de PO₄³⁻ - P.

Para melhor conservação das soluções utilizadas para as determinações e otimizações da metodologia, condicionaram-se as soluções em geladeira a 4 °C em frascos de vidro âmbar.

Preparo de curva de calibração e de amostras para análise de fósforo

Para cada 10,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de HNO_3 e 0,5 mL de H_2SO_4 , ambos concentrados, para realizar a digestão, cujo processo oxidativo transforma todos os fosfatos presentes na amostra em íons solúveis. Levou a solução para aquecimento até a fervura, permanecendo nesta condição térmica até que restasse um volume em torno de 1 mL. Por fim, transferiu-se para balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 2,0 mL da mistura de reagentes, e, em seguida, avolumou até 10,0 mL com água deionizada.

Para o preparo da curva de calibração utilizou-se do procedimento apresentado a seguir: em balões de 10,0 mL colocaram-se até 8,0 mL do padrão. Em seguida, acrescentaram-se 2,0 mL da mistura de reagentes. Aguardaram-se 10 minutos para que ocorresse a reação por completo. Quando necessário avolumou-se para 10,0 mL com água deionizada. Tanto os valores que se referem à curva de calibração quanto aos valores de caracterização foram determinados por espectrofotometria. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 470 \text{ nm}$.

ANEXO I

Aferição da efetiva vazão de O₃ do ozonizador

Aferição da solução padrão de Na₂S₂O₃ a 0,025 eq L⁻¹

Primeiramente, fez-se a aferição da solução padrão de tiosulfato de sódio com uma solução padrão primário de dicromato de potássio 0,1 eq L⁻¹. Neste procedimento, adicionou-se uma alíquota de 25,0 mL do padrão primário em um erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 50 mL de solução de iodeto de potássio a 6 % m/v, 50 mL de solução de bicarbonato de sódio a 4 % m/v e 4 mL de ácido clorídrico concentrado. Tampou-se o erlenmeyer com vidro de relógio e deixou-se reagir em ambiente escuro por 10 min. Logo em seguida, titulou-se o triiodeto resultante contra a solução de tiosulfato de sódio a 0,025 eq L⁻¹, utilizando como indicador uma solução de goma de amido a 1 % m/v.