

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

ALESSANDRO SAMPAIO CAVALCANTI

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO FOTO-FENTON SOLAR COMO TRATAMENTO
DE CHORUME PROVENIENTE DO ATERRO SANITÁRIO DE
CACHOEIRA PAULISTA-SP**

Lorena-SP
2013

ALESSANDRO SAMPAIO CAVALCANTI

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO FOTO-FENTON SOLAR COMO TRATAMENTO
DE CHORUME PROVENIENTE DO ATERRO SANITÁRIO DE
CACHOEIRA PAULISTA-SP**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a 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. Hécio José Izário Filho

Versão reimpressa e corrigida

Lorena-SP
Junho, 2013

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.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Cavalcanti, Alessandro Sampaio

Estudo da aplicação do foto-fenton solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP. / Alessandro Sampaio Cavalcanti. -ed. reimpr., corr.-2013.

167 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Hércio José Izário Filho.

1. Chorume 2. Processos Oxidativos Avançados 3. Fotocatálise 4. Planejamento de experimentos 5. Reagente Fenton. I. Título. II. Izário Filho, Hércio José, orient.

628.349.094.3 – CDU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Natália e ao meu filho Luis Guilherme, pelo carinho e compreensão em todos os momentos e por terem acreditado na realização deste grande desafio em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, bênção e proteção.

Ao meu orientador, Dr. Hélcio Jose Izário Filho, pela amizade, paciência, orientação e confiança em meu trabalho.

Aos professores Messias Borges Silva, Oswaldo Luiz Cobra e Adriano Francisco Siqueira pelo auxílio prestado para que este trabalho fosse realizado.

À professora Maria Regina Aquino por participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. André Luiz Ferraz, do Departamento de Biotecnologia (LOT) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), pela atenção nas análises de Cromatografia Líquida.

Aos amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Absorção Atômica e do Laboratório Ambiental do Departamento Básico e Ciências Ambientais (LOB) da Escola de Engenharia de Lorena (Mariana, João Victor, Brandão, Bruno Fernando e Gracielle).

Aos meus amigos e companheiros de república pelos grandes momentos vividos nesses anos.

À Natália de Sá Ferreira Sampaio Cavalcanti, pela compreensão, amizade e respeito pelos bons e maus momentos que passamos juntos.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa demonstrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao gerente André Luiz Galvão Rodrigues da VSA - Vale Soluções Ambientais do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, pela doação do chorume.

À minha família.

RESUMO

CAVALCANTI, A. S. **Estudo da Aplicação do Foto-Fenton Solar como Tratamento de Chorume proveniente do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista-SP.** 2013.167p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

O chorume *in natura* utilizado foi proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista no interior do estado de São Paulo. Possui baixa razão de biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,094) evidenciado principalmente através das análises de caracterização dos parâmetros COT (618,1 mg C/L), DQO (4345,88 mg O₂/L) e DBO₅ (409,7 mg O₂/L) que estão acima do limite permitido pela legislação. Em função disso, os processos oxidativos avançados (POA's) surgem como alternativa para o seu pré-tratamento. O foco principal desse trabalho foi utilizar a aplicação da fotocatalise homogênea, empregando concomitantemente a luz solar com o reagente Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺) num reator aberto com volume constante da amostra (3L) em sistema semi-batelada para verificar a eficiência do processo na remoção da carga orgânica. O reator solar possui um suporte de madeira que está direcionado ao Equador com um ângulo de inclinação de 23°, com uma placa metálica sem pigmentação denominada branco, numa vazão constante (13 L / min) em períodos com maior intensidade de radiação UV e monitorados pelo radiômetro. Após o ajuste do chorume de acordo com a planilha experimental, o volume do reagente Ferro (0,82 mol) foi adicionado totalmente no início da reação e o peróxido de hidrogênio (30% m/v) durante 30 min do tempo total de 1 hora, através de uma bureta dosadora, de maneira controlada que o peróxido de hidrogênio fosse consumido integralmente na reação de degradação, aumentando assim sua eficiência. O chorume tratado foi bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto recebia a radiação solar sobre a placa. O processo fotocatalítico foi otimizado por um planejamento fatorial (2³) com duplicata e triplicata no ponto central contendo 19 experimentos com variáveis de entrada: pH (3, 3,5 e 4), quantidade de [H₂O₂] (73,2 g, 85,4 g e 97,6 g) e quantidade de [Fe²⁺] (4,0 g, 5,0 g e 6,0 g). As variáveis respostas do processo utilizadas foram: eficiência de remoção de COT (Carbono Orgânico Total) e DQO (Demanda Química de Oxigênio). As maiores reduções percentuais de DQO e COT, respectivamente, 89,19% e 86,12%, além do aumento de sua biodegradabilidade para 0,55 com um custo de R\$ 0,3558 / 3L. Desta forma, o processo fotocatalítico mostrou grande viabilidade técnica e econômica em relação à degradação da carga orgânica de chorume.

Palavras-chave: Chorume; Processos Oxidativos Avançados; Fotocatálise; Planejamento de Experimentos; Reagente Fenton.

ABSTRACT

CAVALCANTI, A. S., **Study of the Application of Solar Photo Fenton Treatment as leachate from the Landfill Cachoeira Paulista-SP.** 2013. 167f. Dissertation (Master of Science) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

The leachate used was fresh from the landfill of the city of Cachoeira Paulista in the state of São Paulo. Has a low ratio of biodegradability ($BOD / COD = 0.094$) demonstrated mainly through the analysis parameters characterizing the TOC (618,1 mg C / l) COD (mg O_2 4345,88 / L) and BOD_5 (mg O_2 409,7 / L) that are above the limit allowed by law. As a result, the advanced oxidation processes (AOP's) are an alternative to their pre-treatment. The main focus of this work was to use the application of photocatalysis homogeneous, employing concurrently sunlight with Fenton's reagent ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) in an open reactor with constant volume of sample (3L) in the semi-batch to verify the efficiency of the process in removal of organic matter. The solar reactor has a wooden support that is directed to the equator with a tilt angle of 23 °, with a metal plate without pigmentation called white, a constant flow rate (13 L / min) in periods with higher UV intensity and monitored by radiometer. After adjusting the leachate according to the experimental sheet, the volume of reagent iron (0,82 mol) was added entirely at the beginning of the reaction and hydrogen peroxide (30% w / v) for 30 min to 1 hour total time through a dosing burette so controlled that the hydrogen peroxide was consumed entirely in the degradation reaction, thus increasing its efficiency. The treated leachate was pumped to the top of the plate evenly percolating while receiving the solar radiation on the plate. The photocatalytic process was optimized by a factorial design (2^3) with duplicate and triplicate center point experiments containing 19 input variables: pH (3, 3,5 and 4), the amount of [H_2O_2] (73,2 g, 85,4 g 97,6 g) and the amount of [Fe^{2+}] (4,0 g, 5,0 g and 6,0 g). The response variables of the process were: removal efficiency of TOC (Total Organic Carbon) and COD (Chemical Oxygen Demand). The largest percentage reductions of COD and TOC, respectively, 89,19% and 86,12%, besides increasing its biodegradability to 0,55 at a cost of R \$ 0,3558 / 3L. Thus, the photocatalytic process showed great technical and economic feasibility in relation to the degradation of the organic leachate.

Keywords: Leachate; Advanced Oxidative Processes; photocatalytic; Design of Experiments; Reagent Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração do antigo lixão da cidade de Cachoeira Paulista/SP.....	24
Figura 2 -	Ilustração do Aterro Verde controlado de Resende/RJ.....	26
Figura 3 -	Ilustração do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP.....	27
Figura 4 -	Ilustração do entorno do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP	29
Figura 5 -	Ilustração dos drenos horizontais do Aterro Sanitário.....	30
Figura 6 -	Lagoa de chorume do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP	31
Figura 7 -	Varição dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica. Fonte: Pohland e Harper (1986).....	35
Figura 8 -	Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação. Fonte : Dezzotti (2008).....	40
Figura 9 -	Cela unitária de TiO ₂ . (a) Anatase (b) Rutilo.....	59
Figura 10 -	Esquema eletrônico do processo fotoquímico da partícula durante a fotocatalise heterogênea. Fonte:(TEIXEIRA; JARDIM, 2004).....	60
Figura 11 -	Diferentes formas do nitrogênio no meio ambiente (Madigan, 2004)...	64
Figura 12 -	Ciclo do Fósforo (SALAS ; MARTINO, 2001).....	66
Figura 13 -	Espectrômetro de absorção atômica, com módulo de atomização por chama e por forno de grafite utilizado na determinação de elementos metálicos.....	74
Figura 14 -	Layout do procedimento experimental para a etapa de tratamento com foto-Fenton Solar.....	75
Figura 15 -	Reservatório do reator solar	75
Figura 16 -	Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu modelo TOC-VCPH.....	81
Figura 17 -	Digestão Ácida da Amostra <i>in natura</i>	83
Figura 18 -	Resultado percentual de redução do %COT planejamento de experimentos do tratamento de chorume com o processo foto-Fenton solar.....	92

Figura 19 - Histograma Percentual de redução do %COT do planejamento de experimentos do pré-tratamento de chorume com o processo foto-Fenton solar	93
Figura 20 - Resultado de % de Redução do COT sobre as variáveis do processo pH, relação $[H_2O_2/Fe^{2+}]$ e placa, no planejamento experimental do tratamento de chorume nos processos foto-químicos.....	94
Figura 21 - Imagem da Degradação do Experimento 13 ao longo da reação fotoquímica (2h).....	96
Figura 22 - Variação do COT em função do pH e período do dia no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	97
Figura 23 - Variação do COT em função do H_2O_2 e pH no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	98
Figura 24 - Variação do COT em função do Fe^{2+} e pH no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	98
Figura 25 - Variação do COT em função do Fe^{2+} e período do dia do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	99
Figura 26 - Variação do COT em função do H_2O_2 e período do dia do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	100
Figura 27 - Variação do DQO em função do Fe^{2+} e H_2O_2 do processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	100
Figura 28 - Variação do DQO em função do pH e período do dia no processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	101
Figura 29 - Variação do DQO em função do H_2O_2 e pH no processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	101
Figura 30 - Variação do DQO em função do Fe^{2+} e pH no processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	102
Figura 31 - Variação do DQO em função do Fe^{2+} e período do dia do processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	102
Figura 32 - Variação do DQO em função do H_2O_2 e período do dia do processo Foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	103
Figura 33 - Gráfico do efeito Fe^{2+} em relação à % redução de COT (Delineamento).....	104
Figura 34 - Gráfico do efeito Período do dia em relação à % redução de COT (Delineamento).....	105

Figura 35 - Gráfico do efeito H_2O_2 em relação à % redução de COT (Delineamento).....	105
Figura 36 - Gráfico do efeito pH em relação à % redução de COT (Delineamento).....	106
Figura 37 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (<50%).....	107
Figura 38 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (50<%COT<60).....	108
Figura 39 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (60<%COT<70).....	109
Figura 40 - Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (>70%).....	109
Figura 41 – Gráfico do Comportamento Massa Molecular (KDa) da amostra <i>in natura</i> e pré-tratada.....	111
Figura 42 – (A) O excesso de Ferro no tubo de ensaio, (B) O béquer contendo o chorume reagido com excesso de Ferro na planilha de delineamento (C) O resíduo de Ferro formado na parede do Reator após a reação fotocatalítica.....	115
Figura 43 - Imagem do chorume <i>in natura</i> e pré-tratado do experimento 4.....	115
Figura 44 – Variação do COT em função do H_2O_2 e Fe^{2+} do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	116
Figura 45 – Variação do COT em função do H_2O_2 e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	117
Figura 46 – Variação do COT em função do Fe^{2+} e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	117
Figura 47 – Variação do DQO em função do H_2O_2 e Fe^{2+} do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	118
Figura 48 – Variação do DQO em função do H_2O_2 e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	118
Figura 49 – Variação do DQO em função do Fe^{2+} e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.....	119
Figura 50 - Gráfico dos efeitos em relação à % redução de COT (Confirmação)....	120

Figura 51 - Gráfico dos efeitos em relação à % redução de DQO (Confirmação).....	121
Figura 52 - Gráfico do efeito Fe ²⁺ em relação à % redução de COT (Confirmação).....	121
Figura 53 - Gráfico do efeito H ₂ O ₂ em relação à % redução de COT (Confirmação).....	122
Figura 54 - Gráfico do efeito pH em relação à % redução de COT (Confirmação).....	122
Figura 55 - Ilustração do chorume <i>in natura</i> e pré-tratado do aterro de Cachoeira Paulista-SP.....	124
Figura 56 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (50%).....	127
Figura 57 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (60%).....	127
Figura 58 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (70%).....	128
Figura 59 - Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (80%).....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Disposição do Lixo Urbano (%).....	22
Tabela 2 -	Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade.....	23
Tabela 3 -	Enquadramento dos municípios do estado de São Paulo em relação às condições na disposição do lixo urbano.....	25
Tabela 4 -	Composição média do chorume no Brasil.....	32
Tabela 5 -	Íons que podem ser encontrados no chorume e possíveis fontes.....	36
Tabela 6 -	Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.....	37
Tabela 7 -	Processos físicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	41
Tabela 8 -	Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	45
Tabela 9 -	Algumas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.....	54
Tabela 10 -	Características do TiO ₂ - Anatase e Rutilo.....	59
Tabela 11 -	Degradação do chorume através de processo de fotocatalise heterogênea.....	62
Tabela 12 –	Distribuição da amônia em relação ao pH.....	65
Tabela 13 –	Fatores de controle e níveis do pré-tratamento do chorume.....	86
Tabela 14 –	Planilha experimental exploratória do pré-tratamento do chorume.....	87
Tabela 15 –	Fatores de controle e níveis (planilha de Otimização) do pré-tratamento do chorume proveniente de Cachoeira Paulista-SP.....	87
Tabela 16 –	Planilha de estudo de otimização do processo de pré-tratamento do chorume	88
Tabela 17 –	Fatores de controle e níveis (planilha de Confirmação) do pré-tratamento do chorume proveniente de Cachoeira Paulista-SP.....	88
Tabela 18 –	Planilha de estudo de confirmação do processo de pré-tratamento do chorume.....	89
Tabela 19 –	Caracterização química do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP	90

Tabela 20 –	Remoção percentual da carga orgânica total (COT) de cada experimento realizado no tratamento fotoquímico do chorume.....	92
Tabela 21 –	Análise de variância dos fatores experimentais do tratamento de chorume	94
Tabela 22 –	Remoção percentual da carga orgânica total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) de cada experimento realizado no planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}).....	95
Tabela 23 –	Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.....	103
Tabela 24 –	Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de DQO.....	103
Tabela 25 –	Resultado (%) massa removida através do Peso Molecular (PM).....	110
Tabela 26 –	Quantidade de reagente consumida no processo foto-Fenton solar (2 horas).....	112
Tabela 27 –	Valores de consumo de reagentes e energia no tratamento de 3 L pelo processo foto-Fenton Solar na planilha de delineamento.....	113
Tabela 28 –	Planilha experimental fatorial (2^3) do processo de pré-tratamento do chorume.....	114
Tabela 29 –	Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.....	119
Tabela 30 –	Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de DQO.....	119
Tabela 31 –	Caracterização química do chorume pré-tratado do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.....	123
Tabela 32 –	Resultado de degradação efetiva do processo foto-Fenton solar.....	125
Tabela 33 –	Quantidade de reagente consumida no processo foto-Fenton solar (1 hora).....	129
Tabela 34 –	Valores de consumo de reagentes e energia no tratamento de 3 L pelo processo foto-Fenton Solar na planilha de confirmação.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
ANOVA	Análise de variância
AWWA	American Water Works Association
BC	Banda de condução
BET	Brauner Emmett & Teller
BV	Banda de valência
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 Chama	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 ²⁺	Íon ferroso
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
LOB	Departamento básico e ciências ambientais
LOM	Departamento de Materiais
LOQ	Departamento de Química
LOT	Departamento de Bioquímica
POAs	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
Sc	Semicondutor

SD	Sólidos dissolvidos
SS	Sólidos em suspensão
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
•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	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Resíduos sólidos urbanos	21
2.2 Classificação dos resíduos sólidos quanto a sua periculosidade	23
2.3 Classificação dos resíduos sólidos quanto sua disposição	23
2.3.1 Lixão	24
2.3.2 Aterro controlado	26
2.3.3 Aterro sanitário	26
2.3.4 Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP	28
2.3.5 Chorume	30
2.4 Métodos convencionais de tratamento de lixiviado	36
2.4.1 Tratamento Biológico.....	36
2.4.2 Tratamento físico químico de lixiviado	38
2.5 Estado da arte do chorume	42
2.6 Processos oxidativos avançados	43
2.6.1 Abstração de Átomo de Hidrogênio	44
2.6.2 Adição Eletrofílica.....	44
2.6.3 Transferência Eletrônica.....	45
2.6.4 Reações Radical- Radical.....	45
2.6.5 Processos oxidativos avançados: Sistema Homogêneo.....	46
2.6.5.1 Sistemas H ₂ O ₂ / UV.....	46
2.6.5.2 Sistemas H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	48
2.6.5.3 Sistemas Foto-Fenton	50
2.6.5.4 Ozonização	53

2.6.5.4.1 Processos O ₃ /H ₂ O ₂	55
2.6.5.4.2 Ozonização Catalítica.....	55
2.6.6 Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos.....	57
2.6.6.1 Processos UV / TiO ₂	58
2.6.6.2 Processos UV / ZnO.....	62
2.6.7 Remoção de Nitrogênio Amoniacal por arraste de ar.....	64
2.6.8 Ciclo de Fósforo na natureza.....	65
2.7. Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	67
2.7.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	67
2.7.2. Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados.....	67
2.8 Planejamento de Experimentos.....	68
2.8.1 Planejamento Fatorial Fracionado 2 ^{k-p}	69
3 OBJETIVOS	71
4 MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1 Amostragem e preservação	72
4.2 Reagentes e equipamentos	72
4.2.1 Reagentes.....	72
4.2.2 Equipamentos.....	73
4.2.2.1 Determinação de metais.....	73
4.2.2.2. Determinação dos parâmetros de monitoramento ambiental.....	73
4.2.3 Processo foto-Fenton solar para a degradação do chorume.....	75
4.3 Metodologias analíticas.....	77
4.3.1 Determinação de pH	77
4.3.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	77
4.3.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	77

4.3.3.1 Razão de biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)	78
4.3.4 Determinação de Sólidos totais (ST), Sólidos totais fixos (STF), Sólidos totais voláteis (STV)	78
4.3.4.1 Sólidos totais (ST)	78
4.3.4.2 Sólidos totais fixos (STF)	79
4.3.4.3 Sólidos totais voláteis (STV)	79
4.3.5 Determinação do íon ferroso.....	80
4.3.6 Determinação de nitrogênio	80
4.3.7 Determinação de fósforo total	81
4.3.8 Determinação de peróxido residual.....	81
4.3.9 Carbono orgânico total (COT).....	81
4.3.10 Determinação de cor.....	82
4.3.11 Óleos & Graxas.....	83
4.3.12 Espectrometria de Absorção Atômica – determinação de elementos metálicos (APHA-AWWA, 1998).....	83
4.3.13 Turbidez.....	83
4.3.14 Determinação do peso molecular da carga orgânica por cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE).....	85
4.3.15 Determinação da taxa de evaporação.....	85
4.4 Estimativas das concentrações de íon ferroso e H ₂ O ₂ utilizados no tratamento foto-Fenton Solar.....	86
4.4.1 Cálculo estequiométrico do volume da solução de H ₂ O ₂ para a reação foto-Fenton Solar.....	86
4.4.2 Cálculo da concentração da solução de Ferro (II).....	87
4.5 Planejamento experimental.....	87
4.5.1 Aplicação do método fatorial de escala total exploratório.....	87

4.5.2 Aplicação do método fatorial fracionado (2^{4-1}).....	88
4.5.3 Aplicação do Método Fatorial (2^3).....	90
5 RESULTADO E DISCUSSÕES	90
5.1 Caracterização do chorume <i>in natura</i> do aterro de Cachoeira Paulista-SP.....	90
5.2 Avaliação exploratória na remoção de carbono orgânico total (COT).....	91
5.3 Avaliação da planilha experimental fatorial fracionado (2^{4-1}).....	95
5.3.1 Perfil da degradação do processo foto-Fenton Solar (Delineamento).....	107
5.3.2 Avaliação da remoção da carga orgânica como variável resposta Peso Molecular Médio (KDa).....	110
5.3.3 Avaliação econômica do processo foto-Fenton solar na planilha de delineamento (2^{4-1}).....	111
5.4 Avaliação da planilha experimental fatorial (2^3).....	114
5.4.1 Caracterização do chorume pré-tratado do aterro de Cachoeira Paulista-SP.....	123
5.4.2. Perfil da degradação do processo foto-Fenton Solar (Confirmação).....	125
5.4.3 Avaliação da degradação efetiva na planilha experimental fatorial (2^3) após o processo POA.....	126
5.4.4 Avaliação econômica do processo foto-Fenton solar na planilha de confirmação (2^3).....	129
5.5 Comparação das planilhas de delineamento e confirmação.....	131
6 CONCLUSÕES	132
REFERÊNCIAS	134
ANEXOS	143

1. INTRODUÇÃO

Na antiguidade os rejeitos produzidos pelo homem, além de serem em menor quantidade eram, basicamente, de origem orgânica apresentando uma decomposição relativamente fácil sendo transformados pelos processos naturais de degradação e absorvidos pela própria natureza. O crescimento populacional, o aumento do processo de industrialização e a mudança dos hábitos da sociedade devido ao desenvolvimento de novos produtos, favoreceram o aumento da quantidade e da variedade dos resíduos gerados causando graves problemas para a humanidade e para o meio ambiente (MORAVIA, 2007).

O destino impróprio dos resíduos sólidos, em áreas que não possuem uma infraestrutura adequada para o controle dos poluentes poderá causar uma degradação ambiental (poluição do solo, do ar, das águas superficiais e subterrâneas, proliferação de vetores, contaminação da biota e desequilíbrio ecológico) acarretando riscos à saúde humana.

Os resíduos sólidos dispostos nos lixões ou nos aterros sofrem os processos de decomposição física, química e biológica, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. A fração líquida, conhecida como chorume ou lixiviado, é originada pela umidade natural presente nos resíduos, pelo processo de decomposição da matéria orgânica e pela água da chuva que percola sobre a massa de resíduo (KJELDSEN et al., 2002).

A característica do lixiviado é influenciada por alguns fatores como: variações climáticas, técnica de aterramento e método de compactação, os quais influenciam na quantidade e na qualidade do lixiviado produzido no aterro. O seu envelhecimento é caracterizado pela presença de substâncias recalcitrantes (TELLES, 2010).

Neste contexto os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa para maximizar a degradação do chorume, pois o processo baseia-se na geração do radical hidroxila (altamente oxidante), podendo levar a completa mineralização de compostos orgânicos (formação de gás carbônico e água) ou melhorar o grau de biodegradabilidade.

Este trabalho teve como objetivo o pré-tratamento de chorume *in natura*, proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista no interior do estado de São Paulo, a partir da fotocatalise homogênea nas presenças dos reagentes Fenton e luz solar, utilizando-se um reator solar num processo semi-contínuo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos sólidos urbanos

Os resíduos sólidos apresentam grande diversidade e complexidade. As suas características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a 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 (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a 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”.

O tratamento e a gestão dos resíduos sólidos consiste em reduzir a quantidade, periculosidade e a recuperação do material que será depositado num aterro sanitário. Os benefícios são de ordem ambiental e econômica. No caso dos benefícios econômicos, a redução de custos na disposição final do resíduo é a mais importante.

Os fatores que contribuem para a necessidade de tratamento dos resíduos sólidos são: a carência de áreas para a disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU); disputas pelo uso dos espaços disponíveis com a população vizinha aos espaços em questão; valorização dos componentes dos resíduos sólidos como forma de promover a conservação dos recursos e a inertização dos resíduos contaminados (MÁXIMO, 2007).

Segundo o IBGE (2008), o processo de reciclagem no Brasil ainda não é eficiente, mas começa a despontar parcialmente como uma solução de problemas causados pelo impacto ambiental que os lixões, aterros controlados e aterros sanitários deixam quando esgotam sua capacidade de armazenagem. Os programas de coleta seletiva de resíduos sólidos aumentaram de 58 aterros sanitários identificados em 1989 para 451 em 2000, e

alcançaram o patamar de 994 em 2008. O avanço se deu, sobretudo, nas regiões Sul e Sudeste, onde, respectivamente, 46% e 32,4% dos municípios informaram ter programas de coleta seletiva que cobriam todo o município e, principalmente, pela maior rigorosidade nas leis ambientais nessas regiões, obrigando, assim, os governantes e prefeitos a criarem mecanismos para atender essas necessidades.

No Brasil, segundo IBGE (2008), diariamente são geradas 241.614 toneladas de resíduos que, geralmente, são descartados como lixo, como pode ser observado na Tabela 1. Os vazadouros a céu aberto, conhecidos como “lixões”, ainda são o destino final dos resíduos sólidos em 50,8% dos municípios brasileiros, mas esse quadro teve uma mudança significativa nos últimos 20 anos: em 1989, eles representavam o destino final de resíduos sólidos em 88,2% dos municípios. As regiões Nordeste (89,3%) e Norte (85,5%) registraram as maiores proporções de municípios que destinavam seus resíduos aos lixões, enquanto as regiões Sul (15,8%) e Sudeste (18,7%) apresentaram os menores percentuais. Paralelamente, houve uma expansão no destino dos resíduos para os aterros sanitários, solução mais adequada, que passou de 17,3% dos municípios, em 2000, para 27,7%, em 2008.

Tabela 1 - Disposição do Lixo Urbano (%)

ANO	LIXÃO	ATERRO	
		CONTROLADO	ATERRO SANITÁRIO
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Fonte: IBGE (2008)

Este ponto positivo se deve ao fato de que há um aumento do número de novos aterros sanitários, complementados com a melhora no nível de coleta e uma maior preocupação e conscientização ambiental, principalmente, em municípios de médios e grandes portes.

2.2 Classificação dos resíduos sólidos quanto sua periculosidade

Para que um resíduo tenha destino adequado, é necessário que ele seja classificado de acordo com as normas brasileiras. A NBR 10.004 – Classificação de resíduos (ABNT, 2004) classifica os resíduos em três classes de acordo com a Tabela 2: classe I – perigosos (apresenta risco à saúde pública ou ao meio ambiente), exigindo tratamento e disposições especiais em função de suas características específicas e seus critérios físico-químicos e patológicos. Os resíduos de classe IIA são aqueles que não apresentam periculosidade, porém não são inertes, ou seja, podem apresentar um certo grau de contaminação ambiental. Já os resíduos de classe IIB são aqueles que, não apresentam risco à saúde humana.

Tabela 2 – Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade

CLASSE DE RISCO	CARACTERÍSTICAS
CLASSE I (PERIGOSOS)	Oferecem risco à saúde pública e ao meio ambiente, com propriedades de inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade.
CLASSE IIA (NÃO-INERTES)	Tem propriedades de solubilidade em água, combustividade e biodegradabilidade
CLASSE IIB (INERTES)	Não tem nenhum componente solubilizado em água maior que o padrão de potabilidade

Fonte ABNT – NBR 10004 (2004)

O lixo deve ser tratado de acordo com sua periculosidade. Essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas na norma, e em testes laboratoriais complementares, nos quais vários parâmetros químicos são analisados nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos. Nos anexos A e B estão dispostos alguns parâmetros sobre algumas substâncias perigosas.

2.3 Classificação do resíduos quanto à sua disposição

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

2.3.1 Lixão

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 aos 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 e ocorrem incêndios espontâneos ou provocados (PEIXOTO, 2008). Geralmente é um depósito a céu aberto, onde proliferam vetores (ratos, baratas e outros). A Figura 1 mostra detalhes de um lixão, onde os urubus tem livre acesso.



Figura 1 - Ilustração do antigo lixão da cidade de Cachoeira Paulista-SP

A contaminação de solos e águas subterrâneas tem se tornado um problema ambiental crescente em grandes cidades em todo Brasil. Principalmente na região do vale do Paraíba, onde várias cidades vêm encontrando dificuldades como as das cidades grandes, sendo os resíduos gerados pela população jogados à céu aberto. Na região, as cidades obtiveram notas baixas nas auditorias da CETESB há alguns anos quanto a sua disposição de resíduo. Desde então, essas prefeituras procuraram atender as leis

ambientais, realizando a gestão dos resíduos sólidos através de empresas terceirizadas como a VSA-Vale Soluções Ambientais, obtendo notas máximas nas últimas auditorias, como mostra o último relatório detalhado na Tabela 3 da CETESB. Essas notas anuais são relacionados as auditorias e vistorias dos agentes da CETESB nos locais designados, enquadrando o ambiente como: inadequado (lixão), controlado e aterro sanitário, sendo as notas distribuídas de 0 a 5,9 inadequado (I), 6,0 a 7,9 controlado (C) e acima de 7,9 aterro sanitário. Esse enquadramento é importante para propor e buscar melhorias contínuas junto ao órgão ambiental e a sociedade quanto a gestão dos resíduos sólidos.

Tabela 3 – Enquadramento dos municípios do estado de São Paulo em relação às condições na disposição do lixo urbano.

Município	Cetesb	TON/DIA	2003	2005	2007	2008	2009	2010	Avaliação	TAC	LI	LO
Aparecida	Aparecida	13,8	3,4	7,2	7,9	9,7	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Areias	Aparecida	0,7	2,3	7,0	8,9	7,5	7,5	7,0	C	Não	Não	Não
Arapei	Aparecida	1,0	8,4	8,7	10,0	8,2	7,1	6,5	C	Não	sim	sim
Bananal	Aparecida	3,3	6,1	10,0	9,2	5,5	10,0	5,8	I	Não	sim	sim
Caçapava Cachoeira	Taubaté	29,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Paulista	Aparecida	9,8	3,5	3,0	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Cañas	Aparecida	1,6	8,0	9,9	8,1	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Cruzeiro	Aparecida	20,0	5,8	5,5	5,2	5,2	6,5	10,0	A	Não	sim	sim
Cunha	Aparecida	4,9	8,7	10,0	7,1	8,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Guararema	Aparecida	8,9	3,1	9,8	9,8	8,0	8,0	9,0	A	Não	sim	sim
Guaratinguetá	Aparecida	53,4	6,0	4,5	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Jacaréí	S. J. dos Campos	125,0	9,6	9,6	9,6	8,5	8,7	9,6	A	Não	sim	sim
Lagoinhas	Aparecida	1,3	10,0	7,8	8,8	9,2	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Lavrinhas	Aparecida	2,9	6,2	6,3	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Lorena	Aparecida	32,1	5,7	6,2	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Monteiro Lobato	Aparecida	0,7	10,0	7,3	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Paraíbuna	Aparecida	2,1	9,6	9,5	9,6	8,6	8,8	7,4	C	Não	sim	sim
Pindamohangaba	Aparecida	70,9	9,2	7,9	8,2	9,3	10,0	9,6	A	Não	sim	sim
Piquete	Aparecida	5,3	10,0	10,0	9,2	8,6	9,6	7,9	C	Não	sim	sim
Potim	Aparecida	5,9	9,8	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	A	Não	sim	sim
Queluz	Aparecida	3,3	6,5	8,1	8,2	5,8	10,0	10,0	A	Não	sim	sim

*AP – Aterro Privado I – INADEQUADO C – Controlado A – Aterro Sanitário

TAC – Termo de ajuste de contas LI – Licença de Instalação LO – Licença de Operação

FONTE: CETESB (2011).

2.3.2 Aterro controlado

A diferença entre o aterro controlado e o lixão está na forma em que o material é depositado e locado, utilizando-se de alguns princípios de engenharia, cobrindo os resíduos sólidos urbanos (RSU) com uma camada de material inerte na conclusão da jornada e um controle do tipo de resíduo que é depositado no aterro, como mostra a Figura 2.

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, 2008).



Figura 2 – Ilustração do Aterro Verde controlado de Resende/RJ.

2.3.3 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 da poluição e proteção a saúde pública (REGO et al., 2002). É um local devidamente construído, obedecendo às exigências ambientais. Composto por uma manta impermeável (Polietileno de Alta Densidade – PEAD) sobre a qual é construída uma rede de drenagem para coleta do chorume, com tubulação para drenagem dos gases dispostos no sentido vertical (SOUZA, 2011).

Na camada superficial observa-se o espalhamento e compactação dos resíduos os quais são recobertos por solo (Figura 3).



Figura 3 - Ilustração do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP.

As principais razões para o uso de aterros sanitários são (SOUZA, 2011):

- Estudos comparativos em muitos países, entre os vários métodos alternativos de disposição para os resíduos sólidos urbanos, têm mostrado que esta é a opção mais econômica e a menos poluente.
- Além das vantagens financeiras, os aterros sanitários permitem que os resíduos sólidos sejam decompostos em condições controladas e seguras, até sua transformação em material estabilizado e relativamente inerte;
- As atividades do aterro sanitário não exigem alta qualificação dos colaboradores;
- Compatibilidade aceitável para quase todos os tipos de resíduos, exceto os resíduos classificados como perigosos;
- Melhoria no controle de vetores causadores de doenças;
- O gerenciamento do aterro permite melhorias contínuas na coleta, gerando emprego e renda;
- Possibilidade de recuperação de áreas degradadas e de baixo valor comercial para fins de lazer e recreação.

- Possibilidade de recuperação de biogás a partir de um biodigestor, se o lixo urbano tiver poder calorífico acima de 6500 kcal.
- Benefícios de retorno econômico para o município, através de recebimento de impostos, como: ICMS verde advindo da Lei Estadual nº 5100 em 4/10/07, onde o empreendimento público e privado que ajudar na preservação da natureza terá retorno financeiro através do repasse do governo estadual.

Um dos principais problemas ambientais vivenciados na operação de aterros são as perdas do lixiviado (infiltração) no local do aterro resultando na contaminação do subsolo e das águas circunvizinhas (MÁXIMO, 2007). Além de outras desvantagens como:

- Necessidade de grandes áreas próximas aos centros urbanos, sendo estas inativas para a agricultura por longos anos, após o fechamento do aterro sanitário;
- Geração de gases nocivos e de odor desagradável;
- Necessidade de material de cobertura diária;
- Falta de mão-de-obra especializada para efetuar o gerenciamento correto dos aterros.
- Desvalorização econômica dos terrenos vizinhos, diminuindo as atividades sócio-econômicas na região.

2.3.4 Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP

O aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista está localizado na Estrada Municipal de Fiuta, km 4 – Bairro do jardim, tendo suas atividades iniciadas no dia 16 de junho de 2006.

A Vale Soluções ambientais – VSA, empresa responsável pela aterro sanitário de Cachoeira, possui um terreno de aproximadamente 500 mil m² e um investimento em torno de R\$ 10.000.000,00. O terreno possui condições ideais de relevo para a instalação de um aterro de resíduos sólidos. Segundo a VSA foram realizados inúmeros estudos de arqueologia, geologia, biologia, pluviométricos, que duraram aproximadamente dois anos, para serem completados, mostrando a preocupação da empresa em fazer um empreendimento seguro e confiável, atendendo a todos os requisitos legais. No aterro existe também uma reserva legal, no qual estão sendo mantidas fauna e flora da região. Todo o entorno do aterro sanitário possui uma cobertura de eucalipto como mostra a Figura 4.



Figura 4 - Ilustração do entorno do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP.

Segundo normas da ABNT/NBR 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 a saúde pública e ao meio ambiente. O aterro sanitário de Cachoeira Paulista tem uma capacidade de receber até 100 toneladas/dia gerando uma receita mensal para a cidade de Cachoeira Paulista R\$ 100.000,00 e 200 postos de trabalho. Esse aterro, que funciona politicamente com um sistema de consórcios, recebe lixo das cidades de Cañas, Lorena, Guaratinguetá, Lavrinhas, Cachoeira Paulista, Potim, Queluz, Cunha, Aparecida e está em negociação a adesão de Bananal, São José de Barreiro, Areias, Silveiras e Cruzeiro.

O processo de tratamento dos resíduos inicia-se com a entrada de um caminhão que coleta o lixo diretamente das residências ou estabelecimentos comerciais. É realizado um controle na entrada do aterro onde é efetuada a pesagem, depois o veículo desloca-se para o local onde o lixo será descarregado e compactado. Após a descarga dos resíduos, o veículo retorna, onde será pesado novamente para obtenção da diferença entre o peso líquido da quantidade de resíduo depositado. Os resíduos são empilhados, compactados para diminuir a área de contato e prolongar a vida útil do aterro, e, por fim, é realizada a cobertura dos resíduos com uma camada de solo (material inerte). Segundo a VSA, o solo e a água do aterro não estão contaminados, pois existe uma manta PEAD de 1mm de espessura, drenos e um tanque que armazena o chorume obtido, além de um monitoramento analítico mensal fiscalizado pela CETESB, tendo obtido notas máximas nas 4 últimas auditorias realizados pela CETESB. O chorume é coletado diariamente da

lagoa de capacidade máxima de 210 m³ pela própria empresa VSA-Soluções em caminhões com capacidade de 60 m³, e levados até a ETE da cidade de Guaratinguetá SAAEG (SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE GUARATINGUETÁ), onde o mesmo é tratado biologicamente em sistema de lodo ativado.

A Figura 5 mostra detalhes do aterro sanitário de Cachoeira Paulista, com drenos horizontais antes dos resíduos receberem uma camada de solo como cobertura.



Figura 5 – Ilustração dos drenos horizontais do Aterro Sanitário.

2.3.5 Chorume

Segundo Moravia (2007), lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o efluente líquido originado da umidade natural e da água presente nos resíduos, do resultado da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água que infiltra na camada de cobertura e no interior das células existentes no aterro. Este líquido em contato com a água da chuva, percola a massa do aterro, gerando o lixiviado tóxico. O chorume é constituído basicamente por água rica em sais, metais pesados e matéria orgânica, todos solúveis.

Alguns fatores interferem nas características químicas, físicas e biológicas do lixiviado. O tipo de resíduo disposto no aterro, o grau de decomposição, o clima, a idade e a profundidade do aterro, o tipo de operação aplicada no aterro, entre outros, dão origem às características químicas, físicas e biológicas do lixiviado. Assim, a sua composição pode variar de um local para outro ou em um mesmo local em épocas diferentes do ano (TELLES, 2010).

A Figura 6 mostra a lagoa de chorume do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista.



Figura 6 - Lagoa de chorume do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP.

As diferenças nas características presentes no lixiviado permitem classificá-lo em dois tipos: “lixiviado novo” e “lixiviado velho”. Segundo Souto (2009), essa classificação deve estar devidamente associada às fases de degradação e não a idades pré-definidas do aterro.

De acordo com Moravia (2007), o “lixiviado novo” apresenta compostos orgânicos biodegradáveis, baixa concentração de nitrogênio amoniacal e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixa massa molecular. “Lixiviado velho” apresenta baixa concentração de material orgânico biodegradável, elevada concentração de nitrogênio amoniacal e de compostos orgânicos refratários. Alguns parâmetros que estão presentes na composição do lixiviado dos principais aterros brasileiros estão apresentados na Tabela 4, e encontrados as variações existentes nos diferentes aterros brasileiros em diferentes estados, amostragem esta realizada por Souto (2007) e Povenelli (2007).

Tabela 4 – Composição média do chorume no Brasil.

Parâmetros	Faixa Máxima	Faixa de valor mais provável	FVMP (%)
pH	5,8 a 8,6	7,2 a 8,6	78
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2950 a 25000	2950 a 17660	77
DBO (mg L^{-1})	20 a 30000	20 a 8600	75
DQO (mg L^{-1})	190 a 80000	190 a 22300	83
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	10 a 480	10 a 170	65
Nitrogênio Amoniacal (mg L^{-1})	0,4 a 3000	0,4 a 1800	72
Nitrogênio Orgânico (mg L^{-1})	5 a 1200	400 a 1200	80
Nitrito (mg L^{-1})	0 a 50	0 a 15	79
Nitrato (mg L^{-1})	0 a 11	0 a 3,5	65
Fósforo (mg L^{-1})	0,1 a 40	0,1 a 15	85
Sulfeto (mg L^{-1})	0 a 35	0 a 10	74
Sulfato (mg L^{-1})	0 a 5400	0 a 1800	69
Cloreto (mg L^{-1})	500 a 5200	500 a 3000	69
ST (mg L^{-1})	3200 a 21900	3200 a 14400	61
SVT (mg L^{-1})	630 a 20000	630 a 5000	73
SFT (mg L^{-1})	2100 a 14500	2100 a 8300	88
SST (mg^{-1}L)	5 a 2800	5 a 700	81
SSV (mg L^{-1})	5 a 530	5 a 200	72
Ferro (mg L^{-1})	0,01 a 260	0,01 a 65	77
Manganês (mg L^{-1})	0,04 a 2,6	0,04 a 2,0	86
Cobre (mg L^{-1})	0,005 a 0,6	0,005 a 0,15	84
Níquel (mg L^{-1})	0,03 a 1,1	0,03 a 0,5	84
Cromo (mg L^{-1})	0,003 a 0,8	0,003 a 0,5	83
Cádmio (mg L^{-1})	0 a 0,26	0 a 0,065	87
Chumbo (mg L^{-1})	0,01 a 2,8	0,01 a 0,5	64
Zinco (mg L^{-1})	0,01 a 8,0	0,01 a 1,5	70

Fonte: POVENELLI & SOUTO (2007)

FVMP – Percentual da Faixa de Valores mais provável

De acordo com (SOUZA, 2005), as fases de degradação dos resíduos sólidos podem ser classificadas da seguinte maneira:

- Fase I: Degradação aeróbica;
- Fase II: Fase de transição;
- Fase III: Acetogênica;
- Fase IV: Fermentação do Metano;
- Fase V: Oxidação ou Maturação;

Fase I – Durante a primeira fase de decomposição, bactérias aeróbias consomem oxigênio enquanto metabolizam as cadeias de carboidratos complexos, proteínas e lipídios, que estão contidos nos resíduos orgânicos. O conteúdo de nitrogênio orgânico é maior no início desta fase, mas começa a decair a medida que o processo vai transcorrendo (FILHO, 2005). A Fase I continua até que não haja mais o oxigênio disponível, ou este seja reduzido. A Fase I de decomposição pode levar dias ou meses, dependendo da quantidade de oxigênio que está presente quando o resíduo é depositado no aterro. A quantidade de oxigênio disponível dependerá da maneira como o resíduo foi depositado e se houve ou não compactação. Dado que não ocorre a reposição do oxigênio após o recobrimento dos resíduos sólidos. 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, liberados como gás ou absorvido pelo resíduo para formar ácido carbônico gerando gás Carbônico que aumenta 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 – Nesta fase o oxigênio contido no aterro começa a se esgotar e consumidos pelos microorganismos anaeróbios, mudando o ambiente aeróbio para um anaeróbio, já que a quantidade de oxigênio aprisionada é limitada. Assim que o oxigênio é reduzido, e estabelece uma condição redutora ocorrendo a hidrólise e a fermentação, onde os microorganismos presentes são facultativos, usando o processo anaeróbio, convertendo os compostos originados pelas bactérias aeróbias em ácido Acético, Láctico, Fórmico, Álcool, Nitrogênio e Enxofre. A redução destas últimas moléculas, sempre produzirá Nitratos e Sulfeto de hidrogênio/gás sulfídrico. Somando-se a isso, o nível de dióxido de carbono começa a aumentar, causando a formação de ácido carbônico e a diminuição de pH do lixiviado para a faixa ácida. As temperaturas do resíduo são mais quentes durante esta Fase, alcançando 54 a 71 °C. Como os ácidos se misturam com a umidade presente no aterro, esses ácidos causam a dissolução de nutrientes, liberando nitrogênio e fósforo disponível para o crescimento de diversas espécies de bactérias no aterro (FILHO, 2005).

Fase III – Inicia-se quando certas espécies de bactérias consomem os ácidos produzidos na Fase II e forma o acetato, um ácido orgânico. Este processo vem causar ao aterro um ambiente mais neutro, em que as bactérias produtoras de metano começam a se

estabelecer. As bactérias metanogênicas e as acidogênicas são simbióticas, ou apresentam mutualismo positivo: as bactérias acidogênicas geram compostos para as bactérias metanogênicas consumirem e as bactérias metanogênicas consomem o carbono e o acetato que são tóxicos para a maioria das bactérias acidogênicas.

As condições ácidas desta fase aumentam a solubilização dos íons metálicos e aumentam as concentrações no lixiviado. A presença de ácidos orgânicos se misturam com a água percolada pela massa de lixo, fazendo com que o pH do chorume hidrolizado aumente consideravelmente, para valores que podem variar de 5,5 a 6,5, aumentando também a quantidade de metais pesados (GABARDO FILHO, 2005).

Fase IV – Esta é a principal fase da produção de gás, onde gera aproximadamente 60 % de metano e 40 % de dióxido de carbono.

Nesta fase os Ácidos Orgânicos Voláteis e o hidrogênio produzidos na Fase acidogênica são convertidos a metano pelas bactérias metanogênicas. 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 (7,0), e as concentrações dos metais pesados diminuem.

Nessa condição, a divisão do valor da demanda biológica de Oxigênio (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 de ácidos fúlvicos e húmicos, de difícil degradação biológica, os quais contribuem para a coloração escura do chorume (MEIRA, 2003).

Os microorganismos envolvidos nesta fase são as bactérias mesofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 30 a 35 °C e as bactérias termofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 45 a 65 °C (SPERLING, 2005).

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 microorganismos e dos produtos da degradação dos resíduos.

A produção de gás pode continuar a ser gerado por um período entre 15 e 30 anos depois da deposição dos resíduos sólidos, dependendo dos resíduos e das características locais do aterro. Nesta fase, sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfetos e amônia.

Fase V – Oxidação: Ocorre durante o estágio de estabilização final no aterro, onde os nutrientes e substratos disponíveis tornam-se limitados e a atividade biológica é reduzida.

Houve a maturação do aterro e o material de rápida biodegradabilidade encontra-se convertidos para metano ou dióxido de carbono. A taxa de produção de gás, conseqüentemente, também decresce. Ambos os gases dióxido de carbono e metano são produzidos, porém em taxas menores do que na Fase IV. Na última parte desta fase, o aterro pode retornar a condição aeróbica, com condição oxidante, e pequenas quantidades dos gases oxigênio e nitrogênio que podem surgir.

Na etapa apresentada de degradação biológica do lixiviado e a estabilização da matéria orgânica, a fase IV é a mais viável para aplicar os Processos Oxidativos Avançados, pois nessa condição, a biodegradação (DBO/DQO) resulta em valores mais baixos, o que faz com que o chorume tenha uma coloração escura e menor degradação biológica.

A Figura 7 apresenta as fases de estabilização descritas anteriormente, observadas em um aterro experimental em escala piloto, onde foi utilizado o uso de reciclo de lixiviado para otimizar o processo de estabilização (POHLAND; HARPER, 1986).

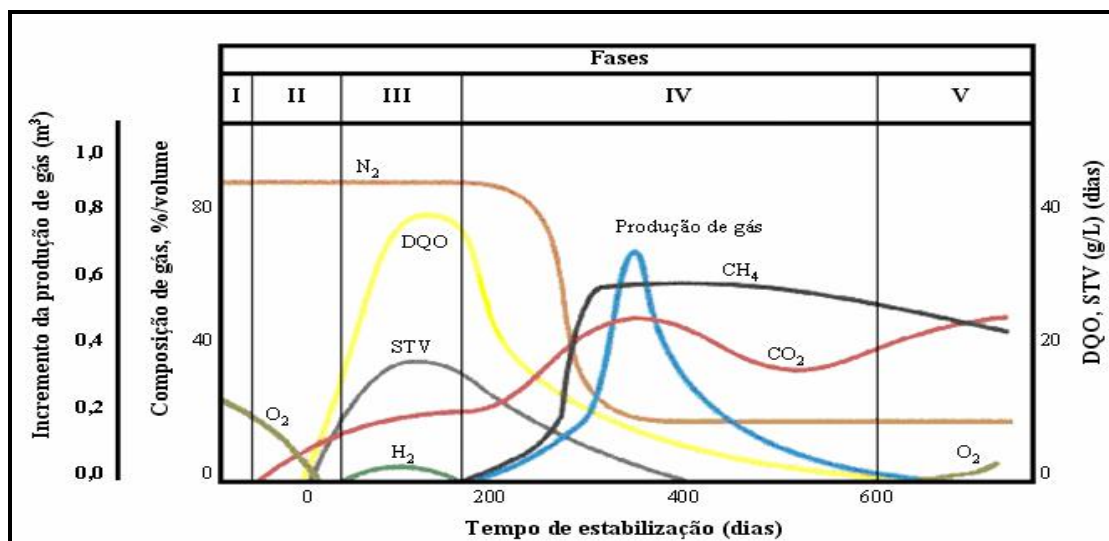


Figura 7 - Variação dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica.

Fonte: Pohland e Harper (1986).

Visto que os aterros são heterogêneos e todo resíduo não é colocado ao mesmo tempo, as fases mostradas na Figura 7 ocorrem simultaneamente em diferentes áreas e profundidades de um aterro ativo ou recentemente fechado. A separação entre Fases é freqüentemente mascarada, quando um aterro está ativo e resíduos novos são adicionadas aos pré-existentes. Após o fechamento do aterro, e devido à presença de resíduos em diferentes fases de degradação, este tende a ser impulsionado para a Fase IV, mantendo-se nesta fase por um longo período de tempo.

A Tabela 5 apresenta os íons que podem ser encontrados em aterros sanitários e seus lixiviados e as principais fontes destes que podem ser contaminantes em funções das espécies e concentrações.

Tabela 5 - 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).

2.4 Métodos Convencionais de Pré-Tratamento do Chorume

2.4.1 Tratamento Biológico

Devido às suas características, os lixiviados devem ser tratados antes de serem lançado no meio ambiente, evitando-se assim maiores riscos de contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais, com sérias conseqüências para a saúde pública (SILVA, 2007).

Os vários processos de tratamento biológico de efluentes são concebidos de forma a acelerar os mecanismos de degradação, que ocorrem naturalmente nos corpos receptores. Uma grande variedade de microorganismo toma conta do processo, como: bactérias, protozoários, fungos, entre outros. A base do processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos efluentes, de tal forma, que esse possa ser utilizado como alimento pelos os microorganismos, onde os mesmos convertem a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e material celular. Em condições anaeróbias tem se a produção de gás metano. Além disso, o tratamento biológico tem o menor investimento em relação às outras técnicas físico-químicas (SPERLING, 2005).

A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e outros e, em condições aeróbias, oxigênio (SPERLING, 2005).

Existe uma grande variedade de métodos de tratamento biológico, sendo que os mais comuns são:

- Lagoa de estabilização;
- Processos de disposição sobre o solo;
- Reatores anaeróbios;
- Lodos ativados;
- Reatores aeróbios com biofilmes;

A decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis é alcançada nesses métodos, em condições controladas, em intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais, fazendo uso de reações bioquímicas realizadas por microorganismos.

A Tabela 6 mostra estes métodos de tratamento biológicos tradicionais empregados com a finalidade de estabilizar a matéria a ser tratada, e o sucesso da aplicação de cada um deles está relacionado ao conhecimento prévio e a sua aplicabilidade às características físico-químicas do efluente (CARROCCI, 2009).

Tabela 6 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.

Sistemas Biológicos	Funções Específicas
Lagoa de Estabilização	Fornecimento natural de oxigênio pelo desenvolvimento de algas em lagoas, para a degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes e conversão a CO ₂ e H ₂ O.
Lodos Ativados, Filtros Biológicos, Lagoas Aeradas e Valas de Oxidação.	Degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes por meio do metabolismo aeróbio, facilitado pela disponibilidade artificial do oxigênio em reatores ou em lagoas, e conversão a CO ₂ e H ₂ O.
Sistemas de Nitrificação	Conversão de compostos orgânicos nitrogenados e amônia a nitritos.
Sistemas de Desnitrificação	Conversão de nitrito e nitrato originados durante a nitrificação a N ₂ .
Sistema Alternado Anaeróbio/Aeróbio	Remoção de nutrientes, particularmente de fosfatos.
Biodigestão Anaeróbia	Degradação microbiana de compostos orgânicos a ácidos orgânicos, álcoois, hidrogênio, CO ₂ e CH ₄ .

Fonte: CARROCCI (2009)

No tratamento biológico é necessário o ajuste de condições favoráveis ao desenvolvimento das espécies microbianas responsáveis pela degradação biológica da matéria orgânica e remoção de nutrientes, já que a eficácia de tais sistemas de tratamento está diretamente ligada ao desenvolvimento biótico, o qual é condicionado à partida do sistema, ou seja, ao controle inicial de condições da fauna e flora no meio biológico.

A falta deste pode levar a perda de biomassa formada em semanas e, conseqüentemente, ao não funcionamento do sistema (MORAVIA, 2007).

Quando a relação DBO_5 / DQO torna-se muito baixa, ou seja, há predominância de matéria orgânica refratária sobre matéria orgânica biodegradável, característica dos lixiviados de aterros mais antigos, provavelmente a concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, tornando mais indicado o tratamento por processos físico-químicos (TELLES, 2010).

Por isso, o tratamento biológico integrado com outras técnicas como os Processos Oxidativos Avançados pode melhorar e muito a degradação do lixiviado (KURNIAWAN et al., 2009).

É crescente o estudo de diferentes processos aplicados no tratamento do lixiviado por se tratar de uma mistura complexa, sendo muitas vezes, necessário o emprego de duas ou mais tecnologias de tratamento para se obter um lixiviado dentro dos padrões para descarte (TELLES, 2010).

2.4.2 Tratamento Físico-Químico do lixiviado

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 et al., 2001).

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).

Segundo Moravia (2007), os lixiviados característicos de um aterro novo apresentam disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis, de fácil remoção pelos microrganismos 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).

O pré-tratamento físico-químico utilizado através dos polieletrólitos obedecem a esses dois mecanismos:

- **Coagulação/floculação:** é um processo que tem como objetivo fundamental à remoção de sólidos em suspensão, pelo mecanismo de desestabilização das cargas elétricas existentes na superfície das partículas. Essa desestabilização é provocada pela adição de produtos químicos (eletrólitos) que, através de mecanismos de ligação e adsorção na superfície coloidal, neutralizam as forças elétricas superficiais e anulam as forças repulsivas (DEZZOTTI, 2008).
- **Adsorção/desestabilização:** adsorção das espécies solúveis ocorre devido à hidrólise do sulfato de alumínio, nos colóides e conseqüente desestabilização. Na coagulação as partículas coloidais são envolvidas e arrastadas pelo hidróxido de alumínio, que precipita. A formação do floco de hidróxido de alumínio deve-se à reação do sulfato de alumínio com a alcalinidade natural presente no lixiviado. Na faixa de pH usualmente associada aos lixiviados, a alcalinidade deve-se principalmente a presença de íons bicarbonato.

O $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 1. O coagulante mais utilizado no tratamento de lixiviados tem sido sulfato de alumínio, porém existem outros que também podem ser utilizados tais como: o sulfato ferroso, o sulfato férrico, o aluminato de sódio, cal hidratada e polímeros orgânicos.



O processo de coagulação/floculação (Figura 8) depende de 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.

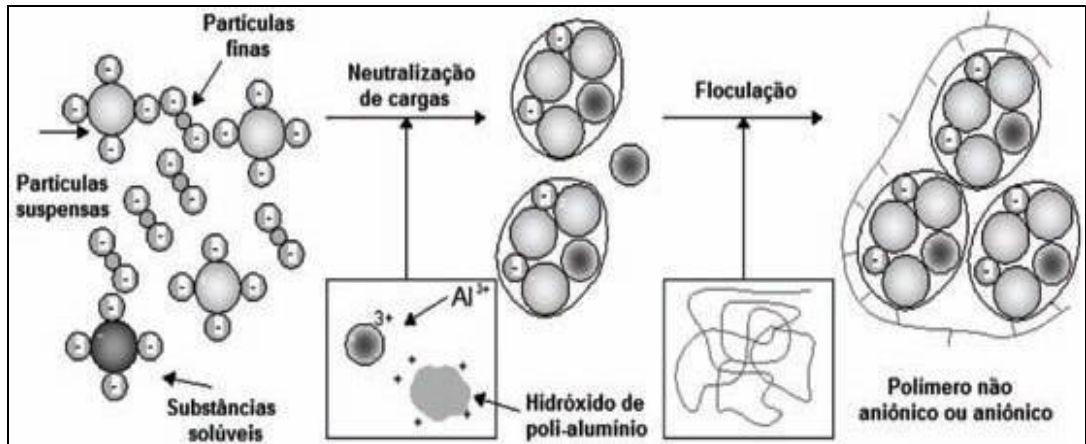


Figura 8 - Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação.

Fonte: DEZOTTI (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, utilizou 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 $\text{pH} = 9$. 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 $\text{pH} = 7$.

A Tabelas 7 apresenta alguns processos físicos e químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 7 - Processos físicos 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 (residual de metais).
Flotação	remoção de sólidos pouco sedimentáveis; remoção de óleos & 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; utilizado principalmente para polimento do efluente.	alto custo; manuseio do carvão; processo não seletivo que em geral requer pré-filtração.	Carvão usado; Lodo.
Coagulação	Fácil Operação Remoção de Coloidais	Impacto devido a erro operacional Manuseio	Lodo.
Oxidação Química	Não seletivo Remoção da Amônia	Elevado custo	Lodo.

Fonte: SILVA (2007)

2.5 Estado da Arte do Chorume

O líquido proveniente dos Aterros Sanitários possui denominações diversas. Segundo Caetano (2009) em inglês “leachate”, que pode ser traduzido para o português utilizando diversos termos: “chorume”, “lixiviado”, “percolado” e “líquidos percolados”. De acordo com o autor o termo “chorume” é mais bem empregado para denominar apenas o resultado da atividade hidrolítica microbiana na degradação dos resíduos. Como há a presença da parcela de água da chuva e outras infiltrações de líquidos, a denominação mais adequada seria “percolado”. No entanto, a comunidade científica utiliza o termo lixiviado para denominação do líquido proveniente dos aterros sanitários na fase de degradação anaeróbia do lixo compactado.

Muitos processos de tratamento aplicáveis a águas residuárias vêm sendo utilizados para o tratamento de chorume, dentre os quais os mais utilizados são: recirculação (REINHART, 1996), evaporação (SÁ, 2008), processos biológicos (lodos ativados, reator batelada seqüencial - RBS, aeração prolongada, filtros percoladores, lagoas anaeróbias) (ALESSANDRO et al., 2009), precipitação química (ZHANG et al., 2009), oxidação (WU et al., 2004), sedimentação/flotação (ZOUBOLIS et al., 2003), filtração, arraste por ar (PI et al., 2009), ultrafiltração (XU et al., 2006), osmose reversa (RENOU et al., 2008), adsorção em carvão ativado e processos fundamentados no uso de membranas (WANG et al., 2002).

No Brasil, o chorume normalmente é coletado nos tanques de captação dos aterros sanitários onde é recirculado e/ou transportado para estações de tratamento de esgoto, onde é submetido à degradação microbiológica num sistema lodo ativado. Posteriormente, é lançado, juntamente com o esgoto tratado, em águas superficiais, dificultando o controle qualitativo e quantitativo dos órgãos ambientais. Porém, esse procedimento está encontrando resistência nos órgãos ambientais, pois a biodegradabilidade do chorume diminui com o tempo. Como consequência, essa medida de tratamento biológico não é a mais eficaz, como por exemplo: o chorume de Cachoeira Paulista-SP, que nos últimos relatórios da CETESB declarou que a sua biodegradabilidade diminuiu, esse mesmo órgão fiscalizador emitiu um relatório solicitando a realização de tratamento físico-químico em um período de 4 anos.

Os Processos Oxidativos Avançados têm sido bastante estudados como uma tecnologia para o tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, e também para o

tratamento de lixiviados contaminados com substâncias recalcitrantes difíceis de serem degradadas nos tratamentos convencionais.

2.6 Processos Oxidativos Avançados

Na busca de novas técnicas de tratamento de efluentes tóxicos e/ou recalcitrantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial. São definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante como pode ser observado o seu potencial de oxidação, de acordo com a equação (2). 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).



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).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os sistemas homogêneos podem-se citar aqueles que envolvem a utilização do peróxido de hidrogênio (Oliveira et al., 2004), e a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido - reação de Fenton ou foto-Fenton (OLIVEIRA et al., 2004). Entre os sistemas heterogêneos podem-se citar aqueles que utilizam-se do ozônio (ALMEIDA et al., 2004), e dos semicondutores como o TiO_2 e ZnO (fotocatálise heterogênea) (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 combinados ou não com radiação UV, com sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com radiação UV (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica às substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical, como descritas a seguir.

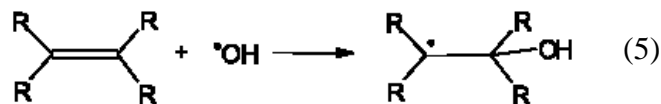
2.6.1 Abstração de Átomo de Hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 3). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 4), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

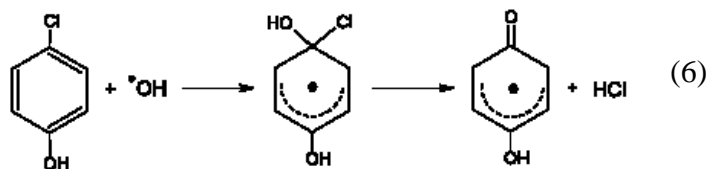


2.6.2 Adição Eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 5. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 6).



2.6.3 Transferência Eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 7) (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



2.6.4 Reações Radical-Radical

Outras reações radicalares também podem ocorrer (Equações 8 e 9), 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.



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 8 mostra os sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila.

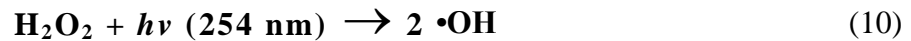
Tabela 8 - Tipos de Processos Oxidativos Avançados.

	Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Com Irradiação	O_3/UV	*Sc/ O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	*Sc/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	*Sc/ UV^*S
Sem Irradiação	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	O_3/OH^-	Eletro -Fenton
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	

*Sc: semicondutor (por exemplo: ZnO , TiO_2) (MORAIS, 2005).

Baseando-se nas características dos efluentes ou lixiviados, se a sua toxicidade e recalcitrância for alta, não se consegue ter êxito apenas com o tratamento biológico, exigindo assim, um pré-tratamento para degradar e mineralizar a carga orgânica suficientemente para 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, H_2O_2 , 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 $\cdot\text{OH}$, conforme mostrado na Equação 10.

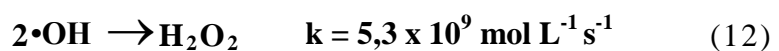
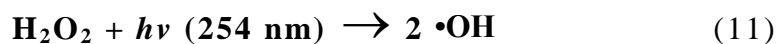


2.6.5 Processos Oxidativos Avançados: Sistema Homogêneo

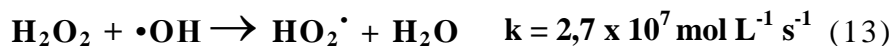
Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por desenvolver numa fase única. Nestes processos, tem-se a utilização de peróxido de hidrogênio e/ou ozônio (de acordo com a Tabela 8) e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

2.6.5.1 Processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, como potencial de oxidação de 1,8 V. Segundo Carneiro (2007), o mecanismo mais comumente aceito para a 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 11). Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H_2O_2 (Equação 12).



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 13). 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 dosagem deve ser efetuada lentamente em todo seu experimento para garantir maior eficiência do processo.

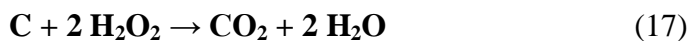


A eficiência na utilização do peróxido de Hidrogênio depende da concentração e do tipo de poluentes contido no efluente, da constante cinética da reação entre os radicais hidroxila e da própria constante cinética da reação de recombinação (Equação 14).



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). 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 15 a 17.



De acordo com as Equações (15), (16) e a equação global (17), 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 et al. (2004) estudou 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 com 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 et al (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.

2.6.5.2 Processos 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. Que é a geração catalítica do radical hidroxila (•OH), resultante da reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (Equação 18) (ZHANG; HUANG, 2005).



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 et al., 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 et al., 2009).

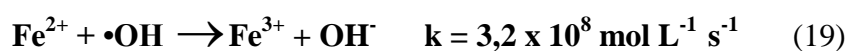
Deng et al. (2006), estudando a aplicação dos reagentes Fenton em vários intervalos de pH, obteve a maior remoção da carga orgânica com o pH próximo de 3. Em contrapartida, o pH abaixo de 3, a eficiência de remoção de DQO diminuiu, principalmente devido à menor taxa de reação de [Fe(H₂O)]²⁺ e H₂O₂, sendo que o excesso de radicais livres de hidroxila pode gerar sub-produtos tóxicos e a inibição da reação entre Fe²⁺, H₂O₂. 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 , como consequência a desativação de íons de ferro em hidróxidos de ferro.

O sistema Fenton requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e certa quantidades 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. Mas não deve ser encarado como uma 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);

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe(II) (Equação 19).



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 19 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 (AMORIM, 2007).

Como pode ser visto na Equação 22, o H_2O_2 pode também atuar como seqüestrador 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. 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 20) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 19). 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.



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).

Lange et al. (2006) analisou 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.

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).

Gotjvan et al. (2009) e seus colaboradores estudaram a aplicação do reagente Fenton no chorume gerado na cidade de Ljubljama na Eslovênia, onde conseguiram uma remoção de DQO acima de 80% num período de 30 minutos, numa relação mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ próxima a 3,0.

Hermosilia et al. (2009) estudou a aplicação do reagente 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.

2.6.1.3 Processos 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 $\cdot\text{OH}$, responsável pelas reações

de oxidação. A geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe(III) 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 23 mostra o primeiro equilíbrio de hidrólise, que para simplificar, foram omitidas as águas de hidratação (NOGUEIRA et al., 2007).



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(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Equação 24), formando radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).



O Fe^{2+} gerado durante a irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton (Equação 9). 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 conseqüentemente 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(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, 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 25 (LOURES, 2011).



Além disso, a menor absorvidade 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).

Hermosillia et al. (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.

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.

Vilar et al. (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 um coletor ($0,59\text{m}^2$) 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 tratado depois de 2 horas de reação.

2.6.1.4 Ozonização

O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise). Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dependendo das espécies envolvidas (PEIXOTO, 2008).

O Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O_2 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 se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

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 et al. (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.

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 26 e 27.



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).

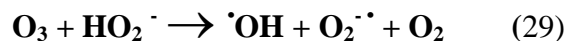
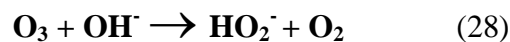
Embora o uso do ozônio apresente uma série de vantagens, também possui desvantagens, a qual limita sua aplicação na tecnologia de tratamento de água (PEIXOTO, 2008). Na Tabela 9 estão apresentadas algumas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

Tabela 9 - 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 em água, aliado ao alto custo de produção do ozônio e a oxidação parcial de compostos orgânicos presente na água, a aplicação da ozonização pode 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 merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, conforme as Equações 28 e 29 (von Gurten; *Water*, 2003).

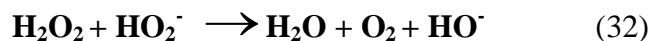
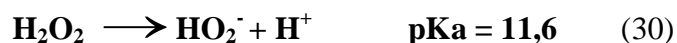


A decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio alcalino), porém na prática ocorre a contribuição dos dois mecanismos (von Gurten; *Water*, 2003).

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 O₃ e OH⁻ desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila. Essa seqüência de reação é complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes (PEIXOTO, 2008).

2.6.5.4.1. Processos O₃/H₂O₂

O H₂O₂ 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 30 a 32.



O uso de dois ou mais oxidantes combinados permite aproveitar os possíveis efeitos de sinergia entre eles, o que produz uma carga adicional da carga orgânica (GABARDO FILHO, 2005). O H₂O₂ pode iniciar a decomposição de O₃ por transferência de elétrons.

Embora seja um processo caro, ele é rápido e pode tratar contaminantes orgânicos que estejam presentes a concentrações muito baixas (ppb), em pH entre 7 e 8; a relação molar ótima de O₃/H₂O₂ é aproximadamente de 2,1 (SALAZAR, 2009).

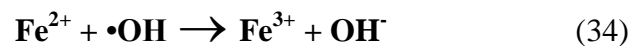
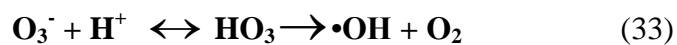
2.6.5.4.2 Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica trata-se de um método efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em águas e efluentes aquosos. No entanto esse método é empregado principalmente em escala laboratorial (PEIXOTO, 2008).

É importante ressaltar que a ozonização por si só, não é capaz de atingir a completa remoção da carga orgânica presente no meio. Embora isto seja bastante evidenciado, quando a ozonização é realizada em meio ácido (devido à formação de compostos

refratários), em reações de ozonização via radical hidroxila (meio alcalino), a completa mineralização da carga orgânica também não é observada. A ozonização catalítica constitui umas das mais recentes e promissoras tecnologias aplicadas ao processo de descontaminação ambiental.

As equações 33 e 34 ilustram propostas de mecanismos de reação do Fe (II) com ozônio (PEIXOTO, 2008). 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, 2004).



Béltran et al. (2005) estudou 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. Peixoto chegou a 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. Similar ao Peixoto (2008), 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 forma vazão da corrente de O₂ 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 atuação de várias tecnologias de processo avançado e obteve uma degradação global de (DQO) da ordem de 75%, entretanto, utilizando apenas a ozonização atingiu apenas remoção da ordem de 13% e um discreto aumento na biodegradabilidade do lixiviado.

É importante ressaltar que a ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico de alguns metais pode inviabilizar a aplicação desta técnica. Além disso, a presença de íons, menos preocupante do ponto de vista toxicológico, como é o caso do ferro, pode estar associado com efeitos indesejáveis, como por exemplo, o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água, etc. (ASSALIN; DURÁN, 2004).

2.6.6. Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POA 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 chamado 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 utilizado à temperatura ambiente. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SALAZAR, 2008).

O mecanismo de ação baseia-se na absorção pelo TiO₂ 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 radical 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).

2.6.6.1 Processos UV / TiO_2

O dióxido de titânio, TiO_2 , 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, relativamente, com energia baixa de 3,2 eV, correspondendo à luz UV-A ($\lambda < 390 \text{ nm}$). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a luz solar pode ser usada no processo. O TiO_2 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 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (ZIOLLI; JARDIM, 1998) (Figura 9) .

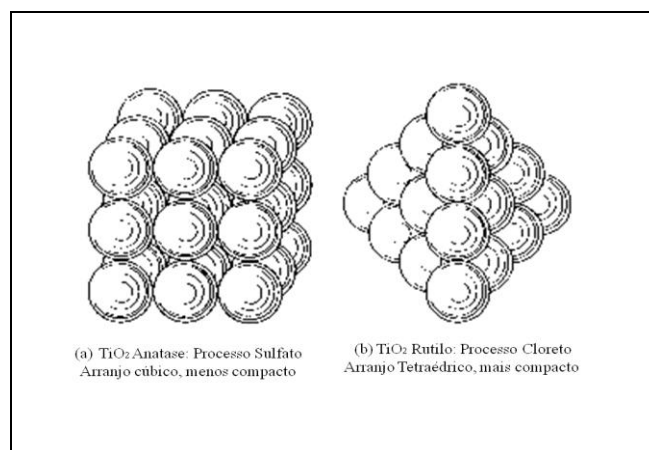


Figura 9 - Cella unitária de TiO_2 . (a) Anatase (b) Rutilo.

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 (ZIOILLI; 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 10).

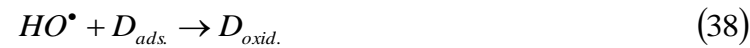
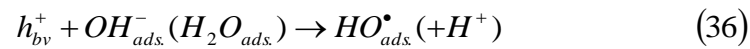
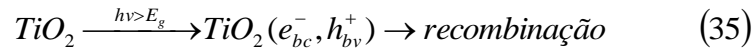
Tabela 10 - Características do TiO_2 - Anatase e Rutilo.

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

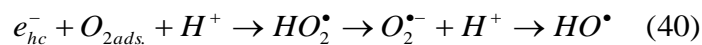
Fonte: Tintas & Vernizes, DuPont do Brasil S.A (2008).

O preparado do TiO_2 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 TiO_2 livre de defeitos é bem diferente da superfície real, na qual a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica (ZIOILLI, 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 (35) a (39) (SALAZAR, 2009).



Geralmente, A é dissolvido por O_2 , que pela condução de elétron da banda de valência pode ser transformado em ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), conduzindo a formação adicional de $\bullet\text{OH}$, como observado na equação (40).



A Figura 10 ilustra esquematicamente o comportamento de um semiconductor quando irradiado por luz UV.

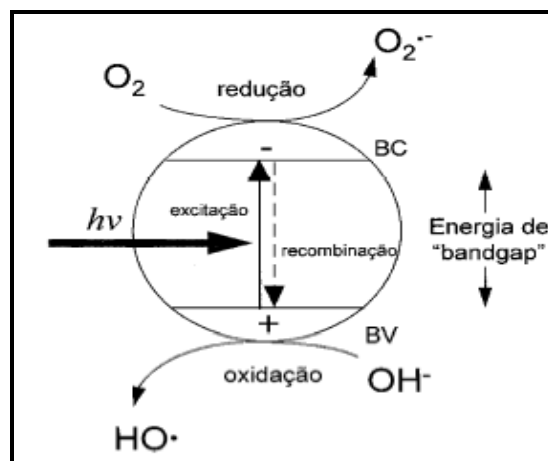


Figura 10 - Esquema eletrônico do processo fotoquímico da partícula de TiO_2 durante a fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

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, 2001), 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 et al., 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+} , exercem 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 seqüestradores 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 emprego do tratamento fotocatalítico em larga escala é o uso de fotocatalisadores na forma de suspensão, o que 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 11 são apresentados alguns estudos de degradação de chorume ou ácidos húmicos por fotocatalise heterogênea.

Tabela 11 - 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 TiO₂ tipo anatase no pré-tratamento do efluente lácteo da DANONE em Guaratinguetá-SP, onde atingiu e 3 horas de reação em pH igual a 5,0, uma degradação na ordem de 55% em DQO e 38% de COT .

Carrocci (2009) estudou a aplicação na placa da fotoirradiação da placa de TiO₂ 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 .

2.6.6.2 Processos 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 CUI 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 et al., 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 et al., 2006). Estes estudos revelaram também que o mecanismo de fotodegradação do ZnO é semelhante ao de TiO₂ (DANESHAR et al., 2004) e, quando são usadas partículas nanométricas, são inclusive mais eficientes.

A maioria dos estudos utilizam 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 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 (TiO₂, 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 TiO₂, 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 zinatos, os quais, em função da sua toxicidade, poderiam influenciar negativamente o processo biológico posterior.

Lamma Samanamud (2011) empregou a foto-catálise heterogênea apresentou 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.

2.6.7 Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Arraste de Ar

O processo de tratamento para remoção de nitrogênio é uma reprodução do que ocorre no ambiente natural dentro do ciclo do nitrogênio, no qual as formas de nitrogênio são transformadas biologicamente, apresentando diferentes estados de óxido-redução. Porém, nos sistemas de tratamento de águas residuárias as condições para que isso ocorra são controladas (CIUDAD et al., 2005). Na Figura 11 podem-se observar as diferentes formas de nitrogênio no ambiente (CICLO DE NITROGÊNIO).

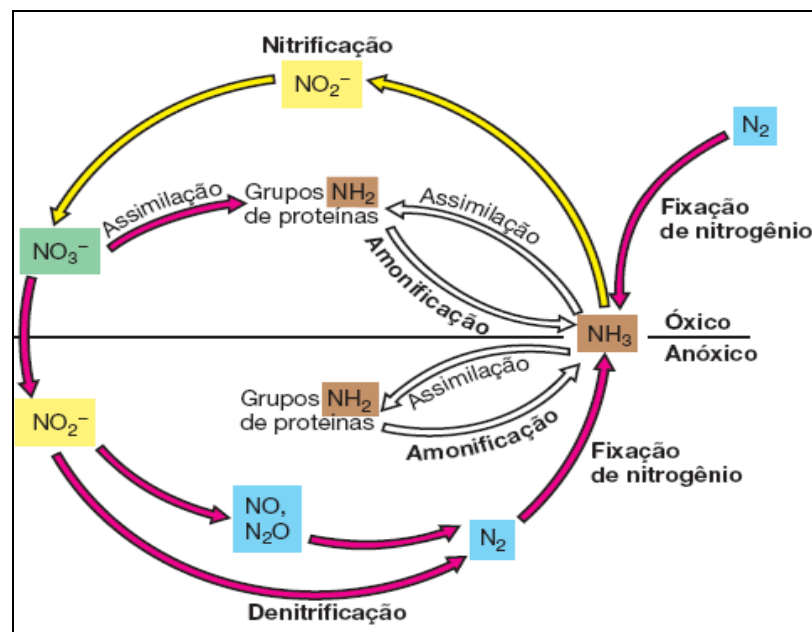


Figura 11 - Diferentes formas do nitrogênio no meio ambiente (Madigan et al., 2004).

A amônia é oxidada a nitrito por espécies de bactérias, principalmente do gênero *Nitrosomonas*, no processo chamado de nitrificação. Na segunda fase o nitrito é oxidado a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*, no processo chamado de nitratação.

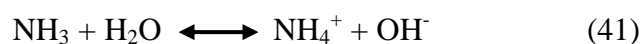
A redução do nitrato por ação dos microrganismos para nitrogênio gasoso (N_2) é chamada de desnitrificação (METCALF; EDDY, 2003). A desnitrificação é realizada por microrganismos heterotróficos que usam o nitrato e o nitrito como aceptores de elétrons na ausência do OD (AHN, 2006).

Segundo Castilhos (2006) a alta concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado pode ocasionar vários problemas. Nessas condições, o lixiviado, quando descartado nos cursos d'água sem um tratamento prévio, pode estimular o crescimento de

algas, o decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido, além de ser tóxico a biota do ecossistema aquático, fenômeno esse denominado eutrofização. No tratamento biológico, o lixiviado com altas concentrações de nitrogênio amoniacal, pode causar problemas de odores e ser tóxico aos microrganismos (KJELDSEN et al., 2002).

Segundo Gomide (1983), o processo de remoção de amônia (stripping) consiste basicamente em retirar os componentes voláteis de uma mistura líquida por meio de um gás que se faz passar pelo líquido. É um processo de transferência de fases de um meio líquido para um meio gasoso e, dependendo da situação, apenas um componente é transferido entre as fases.

A Equação 41 apresenta o equilíbrio da amônia com o íon amônio em pH neutro.



Elevando-se o pH, o equilíbrio da reação se desloca para a esquerda, ou seja, convertendo o íon amônio (NH_4^+) em gás amônia (NH_3). Essa conversão será maior quanto maior for o valor do pH conforme a Tabela 12 .

A remoção de nitrogênio amoniacal pode ocorrer por volatilização através do processo físico de arraste com ar. Este processo envolve a elevação do pH, obtido com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio) ou NaOH (hidróxido de sódio), e injeção de ar, através de difusores ou outros mecanismos de aeração, a fim de promover a transformação dos íons amônio (NH_4^+) para amônia livre (NH_3).

Tabela 12 - Distribuição da amônia em relação ao pH.

pH	Forma predominante
pH < 8	Amônia na forma ionizada (NH_4^+)
pH = 9,5	50% ionizada (NH_4^+) e 50% não ionizada (NH_3)
pH > 11	Amônia na forma não ionizada (NH_3)

Fonte: Von Sperling (2005).

2.6.8 Ciclo de Fósforo na Natureza

O fósforo é um elemento químico que participa estruturalmente de moléculas fundamentais do metabolismo celular, como fosfolipídios, coenzimas e ácidos nucleicos. Além disso, é um nutriente limitante do crescimento de plantas, especialmente as de ambientes aquáticos. Por outro lado, por apresentar-se em grande abundância no meio ambiente, pode causar sérios problemas ambientais (ESTEVEZ, 1998).

Os grandes reservatórios de fósforo são as rochas e outros depósitos formados durante as eras geológicas. Esses reservatórios, devido ao intemperismo, pouco a pouco fornecem o fósforo para os ecossistemas, onde é absorvido pelos vegetais e posteriormente transferido aos animais superiores e, por consequência, ao Homem, via cadeia alimentar (ESTEVES, 1998).

O retorno do fósforo ao meio ocorre pela ação de bactérias fosfolizantes, atuando nas carcaças de animais mortos. O fósforo retorna ao meio na forma de composto solúvel, sendo portanto, facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios e destes para os mares, de forma que o fundo do mar passa a ser um grande depósito de fósforo solúvel (SALAS e MARTINO, 2001).

As aves marinhas desempenham um papel importante na restituição do fósforo marinho para o ambiente terrestre, pois ao se alimentarem de peixes marinhos e excretarem em terra firme, trazem o fósforo de volta ao ambiente terrestre. Ilhas próximas ao Peru, cobertas de guano (excremento das aves), mostram o quanto as aves são importantes para a manutenção do ciclo conforme a Figura 12.

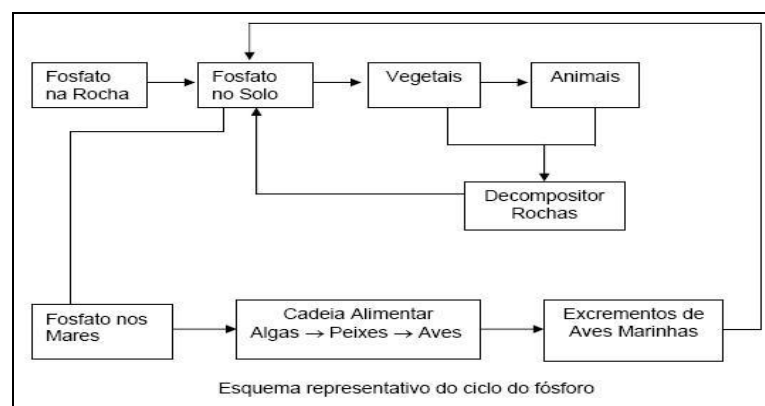


Figura 12 – Ciclo do Fósforo (SALAS; MARTINO, 2001).

Por ter a capacidade de formar compostos solúveis, o fósforo é facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios, sendo justamente nessa etapa que podem ocorrer sérios danos ao meio ambiente, pois se um excesso de componentes nitrogenados e fosfatados, que são largamente utilizados como fertilizantes, entra em um lago ou rio, esses nutrientes podem causar aumento da população bacteriana e de algas verdes (fotossintéticas), originando um processo conhecido como eutrofização. Um lago ou um rio eutrofizado, em um primeiro momento, apresenta uma elevada proliferação de fitoplâncton, com conseqüente incremento na produção de matéria orgânica. As algas que compõem o fitoplâncton possuem um ciclo curto de vida; assim, uma grande quantidade de

algas morre em um espaço de tempo muito curto. Esse material orgânico proveniente das algas mortas provoca o crescimento de organismos decompositores aeróbios, que, ao realizarem a decomposição, consomem todo o oxigênio dissolvido na água. Esse consumo provoca a morte de todos os seres aeróbios, peixes, por exemplo, contribuindo ainda mais para o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser decomposta. Como não há mais oxigênio, os organismos decompositores que se desenvolvem são anaeróbios, que lançam uma quantidade muito grande de toxinas alterando totalmente as propriedades químicas do meio aquático, inviabilizando todas as formas de vida (SALAS; MARTINO, 2001).

2.7. Vantagens e Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

2.7.1. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar (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*;
- Elimina efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro;

2.7.2. Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POA's 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 et al., 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;

4.4 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 (BRUNS et al., 2003).

Este tem sido usado em várias áreas e, suas aplicações têm desempenhado um importante papel na otimização dos processos e validação dos resultados, com menores custos e maior produtividade.

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 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 et al., 2003).

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma idéia 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, vai-se tornando 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 replicas 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.

2.8.1 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.

Determinada a primeira parte de caracterização dos fatores controláveis do experimento, o passo seguinte consiste na escolha do tipo de planejamento que se adaptasse melhor às quantidades de fatores e restrições experimentais. Quando existem muitos fatores, um experimento fatorial completo com todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores envolve um grande número de ensaios, mesmo quando somente dois níveis de cada fator estão sendo pesquisados.

Nesses casos, faz-se útil um plano que exija menos ensaios do que o experimento fatorial completo, chamado de projeto fatorial fracionado. A fração é um subgrupo, cuidadosamente prescrito, de todas as combinações possíveis.

A análise dos projetos fatoriais fracionários é relativamente direta, e a utilização de um fatorial fracionário não impede a possibilidade de uma complementação posterior de todo o experimento fatorial (MONTEGOMERY, 2001).

3. OBJETIVOS

Principal

Este trabalho visa o estudo da aplicação do processo oxidativo avançado (POA), especificamente os efeitos da fotocatalise homogênea (foto-Fenton Solar) no processo para a degradação dos constituintes orgânicos do chorume do aterro da cidade de Cachoeira Paulista-SP.

Específicos

- Caracterizar o efluente antes e após o tratamento por meios de métodos físico-químicos, e técnicas avançadas de espectrométricos e espectrofotométricos, segundo parâmetros do Artigo 34 do CONAMA 340/11 (Anexo A) e Artigo 18 da CETESB (Anexo B).
- Verificar a melhor condição experimental de pré-tratamento do chorume do processo foto-Fenton Solar, pelo método fatorial (2^3), utilizando as seguintes variáveis: pH, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} no reagente Fenton, sendo analisada pelas ferramentas estatísticas (ANOVA e Minitab), em função da redução do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) como fator resposta.
- Avaliar a viabilidade econômica do processo foto-Fenton Solar.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste projeto foi utilizado chorume fornecido pela empresa VSA-Soluções do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP. Os experimentos e as análises de monitoramento ambiental foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) nos laboratórios LOB (Departamento Básico e Ciências Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química).

4.1 Amostragem e preservação

O chorume foi coletado da lagoa junto ao aterro sanitário, em um dia ensolarado e seco numa temperatura média de 23 °C em Agosto de 2010, onde o mesmo foi retirado com um balde e transportado para bombonas de 40 L. Para a realização dos experimentos exploratórios foram recolhidos 80 L (amostragem com única coleta) e depois de homogeneizado, o mesmo foi acondicionado em uma câmara fria a 4 °C do LOT (Departamento de Biotecnologia) da EEL-USP.

4.2 Reagentes e equipamentos

4.2.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes/soluções:

a) Para o processo foto-Fenton: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m/m), solução de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,82 mol L^{-1}), solução de hidróxido de sódio (NaOH , 5 eq L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 eq L^{-1});

b) Para as caracterizações analíticas:

b.1) Determinação da DBO: Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 mol L^{-1}), Cloreto férrico (0,25 mg L^{-1}), Cloreto de cálcio (36,42 mg L^{-1}), sulfato de magnésio (22,5 mg L^{-1}), tampão fosfato (KH_2PO_4 / K_2HPO_4 / Na_2HPO_4 / NH_4Cl), Sulfato de Magnésio ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 36,40 g L^{-1}), azida sódica (NaOH / NaI / NaN_3), 50:14:1 proporção em massa).

b.2) Determinação da DQO: dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,0 eq L^{-1}), solução de ácido sulfúrico concentrado (99% m / m), sulfato de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$), biftalato de potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$).

b.3) Determinação do Nitrogênio Amoniacal e Orgânico: Borato de Sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,025\text{mol L}^{-1}$), Ácido Bórico (H_3BO_3 20 g L^{-1}), Sulfato de Mercúrio (HgSO_4 $0,5\text{ g L}^{-1}$), Sulfato de Potássio (K_2SO_4 $0,1\text{ g L}^{-1}$), Hidróxido-Tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$) e o reagente Nessler.

b.4) Determinação de Fe^{2+} : Acetato de Amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $32,5\text{ g L}^{-1}$), Solução de Fenantrolina ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) e Solução de Íon Ferroso (200 mg L^{-1}).

b.5) Determinação de Fósforo: Molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{ g L}^{-1}$, Fosfato de Potássio (KH_2PO_4 $219,5\text{ g L}^{-1}$) e solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$).

b.6) Determinação de Peróxido Residual: solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 12 eq L^{-1})

b.7) Determinação de Metais: Solução de Água Régia (HNO_3 $65\% \text{ m / m}$ + H_2SO_4 $98\% \text{ m / m}$) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 $30\% \text{ m / m}$).

4.2.2 Equipamentos

4.2.2.1 Determinação de Metais

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “*in natura*” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Analyst 800 (Figura 13), que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida.

O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. 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 $2600\text{ }^\circ\text{C}$ com intervalos de $10\text{ }^\circ\text{C}$) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

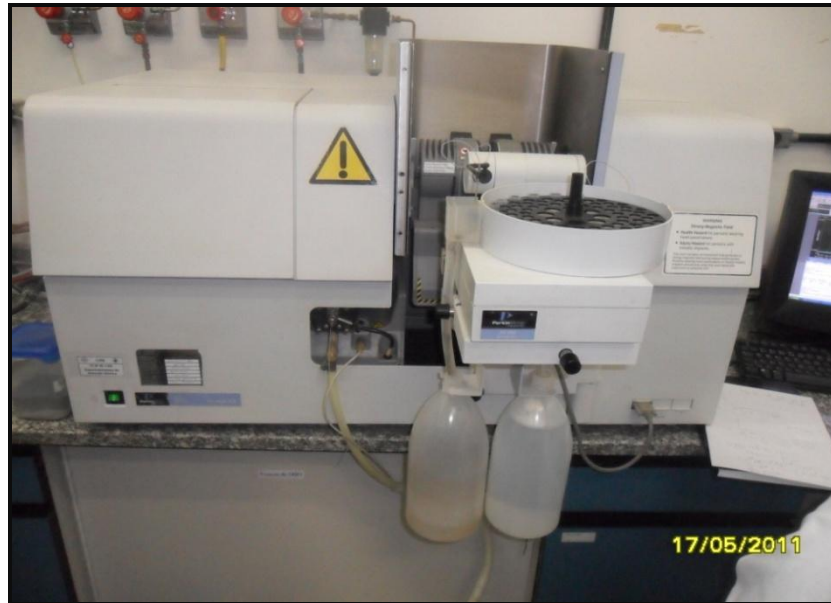


Figura 13 - Espectrômetro de absorção atômica, com módulos da atomização por chama e por forno de grafite utilizado na determinação de elementos metálicos.

4.2.2.2. Determinação dos parâmetros de monitoramento ambiental

Utilizou-se uma balança analítica marca ADA, modelo 210/L; um espectrofotômetro UV-Vis modelo Bel Photonics; uma placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. O forno digestor de DQO foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) à partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio. A medição da radiação solar foi realizado pelo radiômetro (1400-A) que quantificou a radiação solar no mesmo ângulo de incidência da latitude (23 °C) no local do experimento.

4.2.3 Processo foto-Fenton solar para a degradação do chorume

Um reator aberto em sistema batelada foi empregado no processo de fotocatalise homogênea inicialmente, para a absorção da radiação UV solar. Foram mantidos constantes por todo o período da reação fotocatalítica, o volume (3 L) da amostra, por adição contínua de água (minimizando a perda por evaporação), a vazão (13 L min⁻¹) do chorume e o período da reação foi compreendido entre os períodos de maior intensidade radiação UV e monitorados pelo radiômetro. Um suporte de madeira, que permitiu a troca da placa metálica (anatase ou branco), ficou direcionado em sentido ao Equador com um ângulo de inclinação de 23°, como mostra a Figura 14.

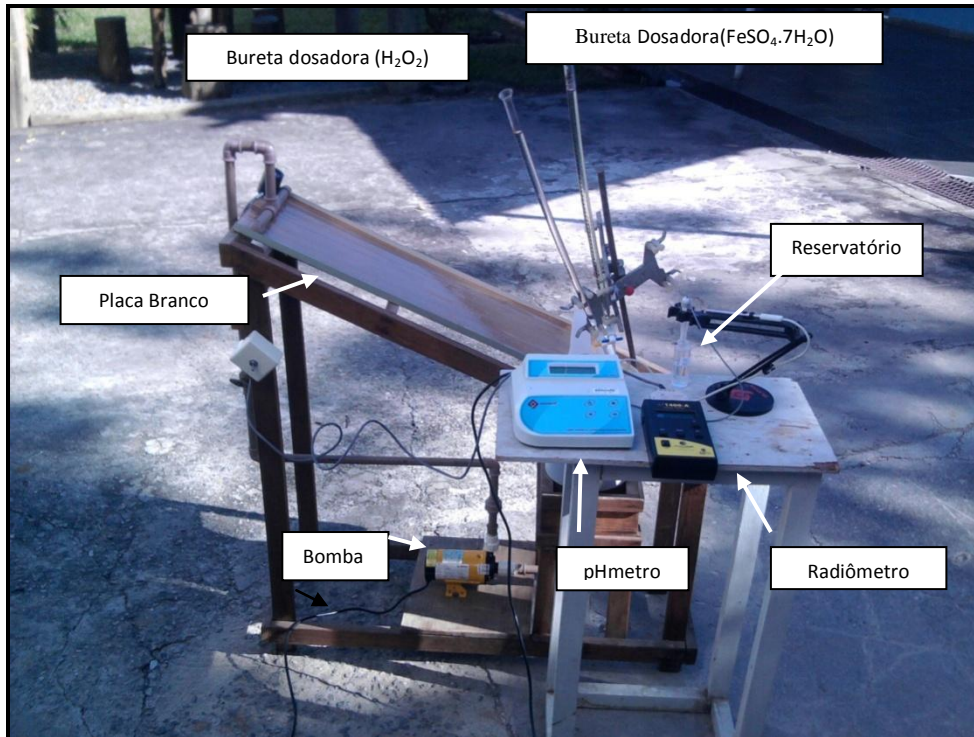


Figura 14 - Layout do procedimento experimental para a etapa de tratamento com Foto-Fenton Solar.

Este sistema (Figura 14) é composto basicamente por um reservatório com formato cilindro (19,9cm x 23,9 cm) (Figura 15), uma bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T – 13 L min⁻¹) e utilizou duas placas nesse estudo, uma placa metálica denominada branco sem pigmentação (25 cm de largura e 75 cm de comprimento) e 50 μm de espessura, e a outra placa metálica revestida (TiO₂) com a mesma dimensão e espessura, na qual o filme revestido foi caracterizado fisicamente por microscopia de varredura no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM) da EEL – USP.

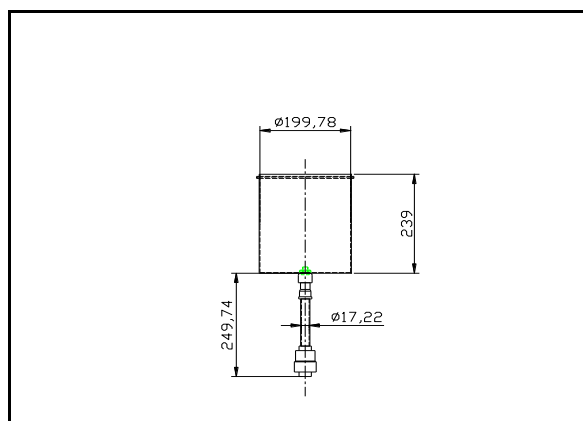


Figura 15 - Reservatório do Reator Solar.

Após o ajuste de acordo com a planilha, os reagentes Fenton foram adicionados concomitantemente de maneira controlada que o Peróxido de Hidrogênio seja consumido integralmente na reação de degradação, aumentando assim sua eficiência. O chorume tratado foi bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto recebia a radiação solar sobre a placa.

Procedeu-se a retirada de alíquotas a cada 10 minutos nesses experimentos. Estas foram neutralizadas a pH entre 8,0 e 9,0, para a precipitação dos íons de Ferro (Fe^{2+}) e, em seguida, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo para sua remoção. Posteriormente, cada alíquota foi submetida às análises de DQO, interferência de H_2O_2 e COT.

4.3 Metodologias Analíticas

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 baseou-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm (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.

Os reagentes utilizados também contêm 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 et al., 2008). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são apresentados no ANEXO D.

4.3.3 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅)

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

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

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO₅ nas amostras de efluente lácteo foram adaptadas do trabalho desenvolvido por Lima et al. (2006), baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, 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., 2000). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por (JARDIM E CANELA, 2004):

$DBO_5/DQO < 0,2$ - Não Biodegradável

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

$DBO_5/DQO > 0,4$ – 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.

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 (APHA-AWWA, 1998). Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 41.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (42)$$

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).

4.3.4.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permaneceu na cápsula após a calcinação dos sólidos (APHA-AWWA, 1998). Para a determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 43.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (43)$$

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).

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 (APHA-AWWA, 1998). A Equação 44 forneceu os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V \quad (44)$$

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 do íon ferroso (Fe^{2+})

Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação a limite de detecção e sensibilidade são: método espectrométrico de absorção atômica, método espectrométrico de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Quando se deseja determinar a espécie, agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir Fe^{2+} e Fe^{3+} (especiação) (APHA-AWWA, 1998).

A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe A - Phenanthroline Method do Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. Os procedimentos adotados para a determinação de Fe^{2+} estão descritos no ANEXO F.

4.3.6 Determinação de nitrogênio

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se 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 foi 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 foi convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrio. O produto digerido foi, em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante foi destilada. Ambas as formas originais presentes na amostra foram 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.

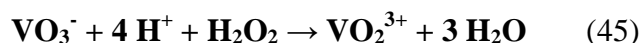
4.3.7 Determinação de fósforo total

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.

4.3.8 Determinação de peróxido residual

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico no espectro visível, com o reagente complexante metavanadato de amônio. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de peroxovanádio, com a máxima absorvidade em 450 nm, pela reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Equação 45), (GUIMARÃES et al., 2007). Os procedimentos adotados estão no ANEXO I.



4.3.9 Carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura 16), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. 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 1 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 46):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (46)$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico



Figura 16 - Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH.

4.3.10 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 400 nm, e as respectivas concentrações dos padrões platina-cobalto, expressa em mg L⁻¹ Pt-Co (APHA, 1998).

4.3.11 Óleos & 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 47.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}} \quad (47)$$

4.3.12 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 necessário uma diluição de 10 vezes com água deionizada, tomando-se 20 mL da amostra para a realização da medida.

4.3.13 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 357 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 serão realizadas via atomização por chama [*Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*], enquanto que para As, Cd e Pb (APHA-AWWA, 1998) as análises serão 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 (H_2SO_4 / HNO_3 ou HClO_4 / HNO_3) e, caso necessário, será adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta mistura será levada para aquecimento em chapa (Figura 17).



Figura 17 - Digestão Ácida da Amostra *in natura*.

4.3.14 Determinação do peso molecular da carga orgânica por cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma técnica de separação fundamentada e utilizada na distribuição dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis, a fase móvel, líquida, e a fase estacionária, contida em uma coluna (COLLINS, 1997). As separações são alcançadas por partição, adsorção, troca iônica, exclusão por tamanho ou interações estereoquímicas, dependendo do tipo de fase estacionária utilizada.

A CLAE apresenta vantagens sobre a cromatografia gasosa para as análises de combinações orgânicas. As amostras não voláteis e termolábeis são, preferencialmente, analisadas por CLAE (ANALITICA, 2007/2008; COLLINS, 1997). As descrições do HPLC utilizados e dos procedimentos adotados foram indexados (Anexo J).

4.3.15 Determinação da taxa de evaporação

O processo fotoquímico se comportou como um sistema em batelada que, neste caso, iniciava-se com um volume fixo de amostra (3,0 L) e, ao final do experimento, observou-se a redução do volume do processo, devido à taxa de evaporação e a retirada de alíquotas de 40 mL para os testes analíticos. Deste modo, determinou-se a taxa de evaporação média do efluente, permitindo que fosse adicionada a quantidade teórica de água destilada durante todo o processo fotocatalítico, minimizando os efeitos da evaporação e da retirada das alíquotas. O percentual do volume total retirado como alíquotas é aproximadamente 7,0 %.

Para o cálculo da taxa de evaporação utilizaram-se as equações 48 e 49 (SALAZAR, 2009).

$$T_{ev} = \frac{V_0 - V_f}{t_e} \quad (48)$$

$$V_f = V_r + n \cdot V_a \quad (49)$$

Em que:

V_0 : volume inicial (mL);

V_f : volume final (mL);

t_e : tempo de experimento (h);

V_r : volume do efluente no reator no final do experimento (mL);

V_a : volume das alíquotas retiradas durante o experimento (mL);

n : número de alíquotas retiradas (mL).

A taxa de evaporação média obtida nos experimentos conduzidos no intervalo de 10:00 às 17:00 horas no período de 2010 e 2012 foi de 216,2 mL/h.

4.4 Estimativas das concentrações de íon ferroso e H_2O_2 utilizados no tratamento foto- Fenton Solar

4.4.1 Cálculo estequiométrico do volume da solução de H_2O_2 para a reação foto-Fenton Solar

Para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, foi necessário saber o total da carga orgânica no efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor do COT segundo Loures (2011).

Determinada a concentração de carbono do chorume, a partir da relação estequiométrica entre o carbono e o H_2O_2 (Equação 50), obtém-se a massa teórica necessária para a degradação da carga orgânica, considerando uma reação quantitativa.



Com o número de mols estequiométrico do peróxido calculado, converteu-o em massa de peróxido de hidrogênio. Através da densidade que é correlacionada ao grau de pureza (30 % m/m), cujo valor correspondente é $d = 1,1121 \text{ g mL}^{-1}$, determinou-se o volume da solução a ser utilizada no reator, conforme o cálculo da Equação 51.

$$V_{H_2O_2} \text{ (mL)} = [m \text{ (g)}/d \text{ (g mL}^{-1})] \quad (51)$$

4.4.2 Cálculo da concentração da solução de Ferro (II)

Para evitar alta diluição durante o processo de oxidação, provocada pela adição das soluções de peróxido de hidrogênio, de sulfato ferroso heptaidratado e dos reagentes NaOH e H₂SO₄, estes dois últimos para o controle do pH durante a reação, optou-se em preparar a solução que contém o íon ferroso mais concentrada. A concentração utilizada na solução de Fe (II) foi de 0,82 mol L⁻¹, utilizando-se o volume da solução (H₂SO₄ + H₂O) de 220 mL na equação 52.

$$[\text{Fe}] = ((m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}) \times (\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}))/(\text{mol}_{\text{Fe}}) \times (V_{\text{solução final}}) \quad (52)$$

4.5 Planejamento experimental

4.5.1 Aplicação do método fatorial de escala total exploratório

Inicialmente realizou-se um planejamento fatorial de escala total para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados (Tabelas 13 e 14) no pré-tratamento do lixiviado via processo oxidativo avançado, que teve como variáveis de entrada o pH (3, 8 e 11), tipo de placa (TiO₂ e Branco), e a relação mássica (mH₂O₂/ mFe²⁺) do reagente Fenton (228, 381 e 1140). A variável resposta nesse planejamento foi a porcentagem da degradação do carbono orgânico total (COT), verificando assim a sua eficiência.

Tabela 13 - Fatores de controle e níveis do pré-tratamento da planilha exploratória

FATORES	Baixo (1)	Médio (2)	Alto (3)
A – pH	3	8	11
B – Tipo de Placa	branco	(TiO ₂)	-
C – Relação Mássica Fenton (m H₂O₂/ m Fe²⁺)*	228	381	1140

*[H₂O₂]=30 % m/m [Fe⁺²]=0,82 mol L⁻¹

TABELA 14 - Planilha experimental exploratória do pré-tratamento do chorume.

EXPERIMENTOS	Placa	pH	m H ₂ O ₂ / m Fe ²⁺
1	1	1	1
2	2	2	2
3	2	2	1
4	1	2	1
5	2	1	2
6	1	1	2
7	1	1	3
8	2	3	2
9	2	3	1
10	2	3	3
11	1	3	2
12	2	3	3
13	2	2	3
14	2	3	1
15	1	3	3
16	1	2	3
17	2	3	3
18	1	2	2

Para a análise estatística foram empregados os *softwares* MINITAB 15.0, STATISTICA 8.0, Origin 6.0 e planilha Excel (Windows 2007).

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

Realizou-se uma planilha de delineamento fatorial fracionado (2^{4-1}), com replicata e triplicata no ponto central, onde suas variáveis de entrada foram (tabela 15): pH (2, 3 e 4), quantidade de H₂O₂ (g) (48,5 , 60,6 e 72,8), quantidade de Fe²⁺ (g) (6,1 , 7,9 e 9,7) e o intervalo da radiação solar. As variáveis respostas nesse planejamento foram as porcentagens da degradação do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) na degradação do lixiviado. Além disso, diferentemente do planejamento exploratório, foi utilizado apenas a placa branco sem pigmentação.

Tabela 15 - Fatores de controle e níveis (planilha de deliencamento) do pré-tratamento do chorume proveniente de Cachoeira Paulista-SP.

FATORES	NÍVEL		
	Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (1)
A – pH	2	3	4
B – Quantidade de H ₂ O ₂ (g) *	48,5	60,6	72,8
C – Intervalo da radiação Solar	8-10 h	12-14 h	15-17 h
D –Quantidade de Fe ²⁺ (g) *	6,1	7,9	9,7

*[H₂O₂]=30 % m/m [Fe⁺²]=0,82 mol L⁻¹

Tabela 16 – Planilha de estudo de delineamento do processo de pré-tratamento do Chorume.

EXPERIMENTOS	pH	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Intervalo UV
1	1	-1	1	1
2	-1	-1	1	-1
3	-1	-1	1	1
4	0	0	0	0
5	1	-1	-1	1
6	-1	-1	1	-1
7	-1	1	-1	1
8	-1	1	1	-1
9	0	0	0	0
10	-1	1	1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	1	1	1
13	1	1	1	1
14	1	1	-1	-1
15	1	-1	-1	1
16	-1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	1
18	0	0	0	0
19	1	1	-1	-1

4.5.3 Aplicação do Método Fatorial (2³)

Realizou-se uma planilha de confirmação fatorial (2³), com replicata e triplicata no ponto central, onde suas variáveis de entrada foram (tabela 17): quantidade de H₂O₂ (g) (73,2 , 85,4 e 97,6), quantidade de Fe²⁺ (g) (4 , 5 e 6) e pH (3, 3,5 e 4) . As variáveis respostas nesse planejamento foram as porcentagens da degradação do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) na degradação do lixiviado. Além disso, diferentemente dos planejamentos anteriores, os experimentos foram realizados em um mesmo período com a intensidade da radiação solar acima de 850 μW/ cm² para minimizar qualquer interferência experimental.

Tabela 17 - Fatores de controle e níveis (planilha de confirmação) do pré-tratamento do chorume proveniente de Cachoeira Paulista-SP.

FATORES	NÍVEL		
	Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (1)
A – Quantidade de H ₂ O ₂ (g) *	73,2	85,4	97,6
B – Quantidade de Fe ²⁺ (g) *	4,0	5,0	6,0
C – pH	3,0	3,5	4,0

*[H₂O₂]=30 % m/m [Fe²⁺]=0,82 mol L⁻¹

Tabela 18 - Planilha de estudo de confirmação do processo de pré-tratamento do chorume.

EXPERIMENTOS	[H₂O₂]	[Fe²⁺]	pH
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1
11	-1	+1	-1
12	+1	+1	-1
13	-1	-1	+1
14	+1	-1	+1
15	-1	+1	+1
16	+1	+1	+1
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do chorume *in natura* do Aterro de Cachoeira Paulista-SP

A Tabela 19 mostrou os valores médios de concentrações dos parâmetros no chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP, e os valores limites de descarte permitido pela legislação CONAMA e CETESB.

Tabela 19 - Caracterização química do chorume *in natura* do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.

Parâmetros	Valores Médios	Legislação*
COT (mg C/L)	618,1	-
DQO (mg O₂/L)	4345,88	-
DBO (mg O₂/L)	409,7	60,0
DBO/DQO	0,094	-
pH	8,78	5,0 a 9,0
Óleos e Graxas	172,9	20,0
Sólidos Totais (mg/L)	6035,2	-
Sólidos Fixos (mg/L)	1032,0	-
Sólidos Voláteis (mg/L)	5003,2	-
Turbidez (NTU)	630,0	40,0
Cor (Pt-Co / mg/L)	1763,2	100,0
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ / L)	1582,3	20,0
Nitrogênio Orgânico (mg N _{org} / L)	860,0	-
Nitrito (mg N/ L)	0,3	-
Nitrato (mg N/ L)	2,1	-
Nitrogênio Total (mg N/ L)	2444,7	-
Fósforo Total (mg P _T /L)	2,1	-
Arsênio (mg As / L)	0,016	0,2
Cadmio (mg Cd / L)	0,091	0,2
Cromo Total (mg Cr / L)	0,256	5,0
Chumbo (mg Pb / L)	0,209	0,5
Ferro total (mg Fe total / L)	4,3	15,0
Manganês (mg Mn / L)	0,037	1,0
Níquel (mg Ni / L)	0,073	2,0
Prata (mg Ag / L)	0,72	0,02
Zinco (mg Zn / L)	0,089	5,0

* CONAMA 430/2011 e Artigo 18 CETESB.

As concentrações dos parâmetros encontrados no chorume quando comparadas àquelas permitidas pela legislação, indicou que há a necessidade de um tratamento antes do descarte deste lixiviado ao rio, destacando os seguintes parâmetros: concentrações de DQO, DBO₅, biodegradabilidade, óleos e graxas, sólidos voláteis, nitrogênio amoniacal e do metal Prata (Ag).

A quantidade de Nitrogênio Amoniacal monitorada está 700 vezes acima do permitido, esta quantidade pode ocasionar vários problemas, quando descartada diretamente nos corpos receptores sem nenhum tratamento prévio, ocasionando o crescimento de algas, decréscimo de oxigênio dissolvido e tóxico para a biota aquática, sendo esse fenômeno denominado eutrofização. Como consequência há a mortalidade das biotas (peixes) e algas, gerando odores desagradáveis.

A alta concentração de Prata (Ag) apresentada na caracterização do chorume pode estar associada ao descarte das chapas de raios-X, que contêm Prata em sua composição no lixo orgânico urbano e que não foram recicladas em consultórios médicos e hospitais, apenas separadas do lixo hospitalar classificado como perigoso (classe 1).

Observa-se que o chorume *in natura* apresentou 82,9 % de sólidos voláteis, tendo em vista uma alta quantidade de material orgânico dificultando a incidência da luz solar no processo de degradação.

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental. Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. Se a relação DBO₅/DQO for menor que 0,1, indica um aterro maduro e estável. Já se a relação DBO₅/DQO estiver entre 0,1 e 0,4, indica um aterro moderadamente estável e pode ser passível de biodegradação. Porém, se a relação DBO₅/DQO for maior que 0,4, indica que é um aterro novo e instável (Malato et al., 2000).

5.2 Avaliação exploratória na remoção de carbono orgânico total (COT)

A Tabela 20 mostra a remoção percentual do carbono orgânico total (COT) obtido nas condições experimentais no tratamento do chorume em estudo, conforme o planejamento fatorial de escala total.

Tabela 20 – Remoção percentual da carga orgânica total (COT) de cada experimento realizado no tratamento fotoquímico do chorume.

EXPERIMENTOS	Placa	pH	m H ₂ O ₂ / m Fe ²⁺	% COT
1	Branco	3	228	22,0
2	TiO ₂	8	381	18,0
3	TiO ₂	8	228	8,1
4	Branco	8	228	24,3
5	TiO ₂	3	381	27,0
6	Branco	3	381	21,9
7	Branco	3	1140	32,1
8	TiO ₂	11	381	16,4
9	TiO ₂	11	228	11,0
10	TiO ₂	11	1140	25,2
11	Branco	11	381	15,8
12	TiO ₂	11	1140	9,1
13	TiO ₂	8	1140	2,1
14	TiO ₂	11	228	27,3
15	Branco	11	1140	8,8
16	Branco	8	1140	9,6
17	TiO ₂	11	1140	11,4
18	Branco	8	381	12,3

De forma a verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento, construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de COT no tratamento do chorume (Figura 18).

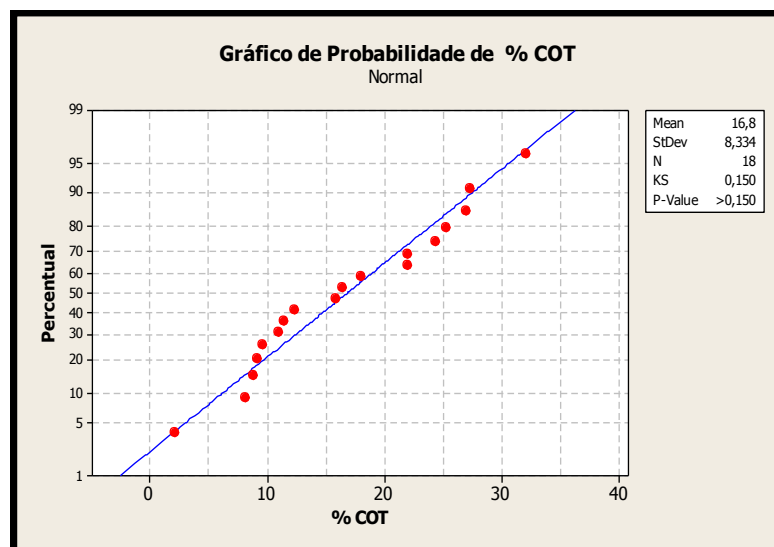


Figura 18- Resultado percentual de redução do %COT do planejamento de experimentos do tratamento de chorume com o processo foto-Fenton solar.

Uma resposta numérica foi obtida através do teste de Kolmogorov-Sirnov (KS), no qual para $p\text{-valor} > 0,15$ indicou que a distribuição dos dados não segue a normalidade, como mostra a Figura 18. Além disso, analisou-se a probabilidade normal percentual e verificou-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 18), proveniente da matriz fatorial de escala total, não possui comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas não apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma de resíduos (Figura 19). Os valores de resíduos não estão distribuídos simetricamente, mostrando a não conformidade dos pontos experimentais gerados na planilha exploratória (BRUNS et al., 2003).

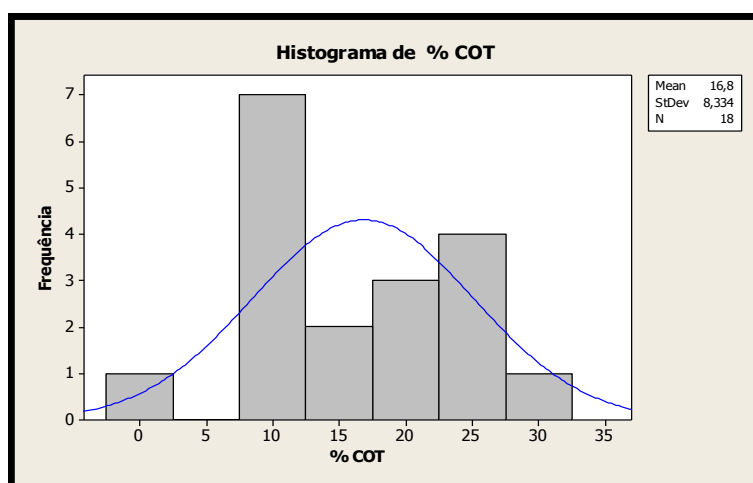


Figura 19 - Histograma Percentual de redução do %COT do planejamento de experimentos do pré-tratamento de chorume com o processo foto-Fenton solar.

Na Figura 19 pode-se observar ainda que a porcentagem média de redução do COT do chorume foi da ordem de 16,8%, para um tempo de reação de 120 minutos para todos os experimentos.

Nenhuma interação dos parâmetros teve significância de acordo com o teste t (95%) como mostra os dados da Tabela 21, onde todas as combinações entre os fatores apresentaram valor de P maiores do que 0,05, ou seja, tiveram pouca influência no processo.

Tabela 21 - Análise de variância dos fatores experimentais do tratamento de chorume.

FATOR	Grau de liberdade	SOMA dos Quadrados	Média da Soma dos quadrados	F>2	P<0,05
Placa	1	31,76	31,76	1,23	0,648
pH	2	727,35	363,68	13,2	0,001
[H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	2	52,31	26,16	0,96	0,344
Placa x pH	2	43,36	21,68	0,78	0,642
Placa x [H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	2	69,89	34,94	1,27	0,579
pH x [H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	4	140,52	35,13	1,28	0,582
Placa x pH x [H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	4	110,13	27,5325	-	-
Erro	0	0	0		
Total	17				

Como não há replicatas, o erro é igual a zero, onde para definir as significâncias utilizou-se o fator Placa x pH x [H₂O₂]/[Fe⁺²] como erro para determinar o teste t.

A Figura 20 do gráfico dos efeitos mostrou que as melhores condições de degradação do chorume foi utilizar a placa branca sem pigmentação, pois apresentou melhor desempenho comparado à placa de TiO₂. A relação mássica (H₂O₂/Fe²⁺) obteve melhores reduções com valores entre 228 e 381, e o pH atingiu melhores reduções com pH(3,0) devido a este estar na faixa Fenton (DENG, 2006).

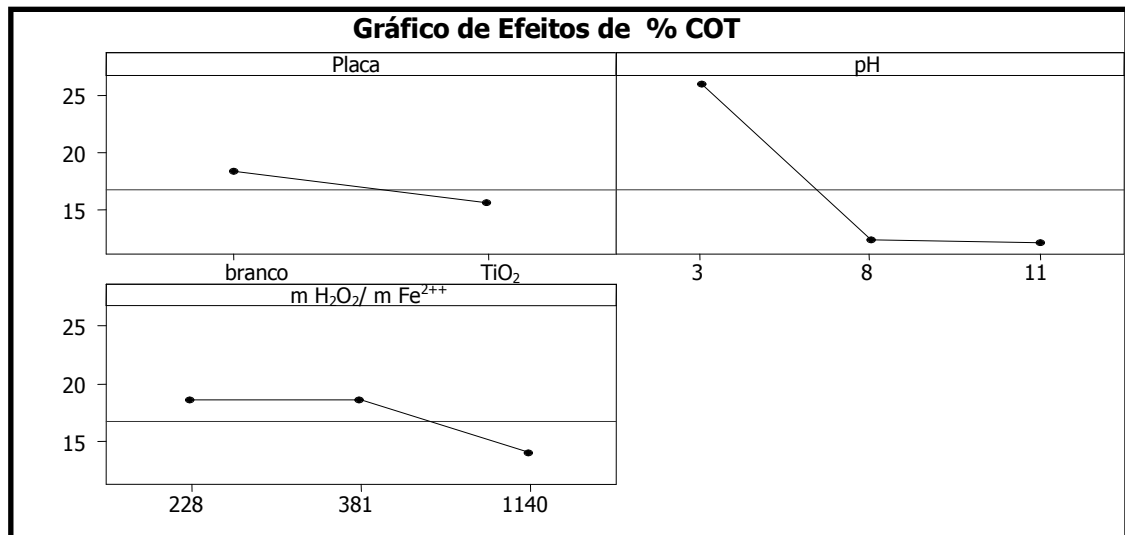


Figura 20 - Resultado de % de Redução do COT sobre as variáveis do processo pH, relação [H₂O₂/Fe²⁺] e placa, no planejamento experimental do tratamento de chorume nos processos fotoquímicos.

Os resultados dessa planilha exploratória de escala total obtiveram baixa remoção percentual de COT (< 35%) devido à falta de sinergismo entre a placa de TiO₂ e o reagente Fenton, onde cada catalisador tem sua particularidade e eficiência em determinados níveis de pH. No caso a placa de TiO₂, Salazar (2008) atingiu boa eficiência em efluente lácteo

com pH básico; em contrapartida, Deng et al. (2006) e Zhang et al. (2005), atingiram utilizando reagente Fenton melhores resultados em pH ácido no pré-tratamento do chorume. Desta forma, na planilha de delineamento, procurou-se utilizar maiores quantidades de Fe^{2+} para aumentar a velocidade de degradação do chorume. Foi retirada a placa de TiO_2 , utilizando apenas a placa branco sem pigmentação. O objetivo era verificar se havia a possibilidade dos dois catalisadores, de processos diferentes, apresentarem sinergismo entre si, entretanto foi verificada sua ineficiência, principalmente em pH ácido. Acrescentando que na planilha de delineamento utilizou-se uma faixa de pH ácida e mais estreita (2,0 a 4,0) para pesquisar o ponto ótimo de eficiência no seu pré-tratamento.

5.3 Avaliação da planilha experimental fatorial fracionado (2^{4-1})

A Tabela 22 mostra a remoção percentual do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) obtido nas condições experimentais no tratamento do chorume em estudo, conforme o planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}).

Tabela 22 – Remoção percentual da carga orgânica total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) de cada experimento realizado no planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}).

EXPERIMENTO	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	Intervalo UV	COT(%)	DQO(%)
1	4,00	48,5	9,7	15-17 h	74,32	84,44
2	2,00	48,5	9,7	8-10 h	49,67	54,56
3	2,00	48,5	9,7	15-17 h	53,76	67,86
4	3,00	60,6	7,9	12-14 h	68,34	75,32
5	4,00	48,5	6,1	15-17 h	39,15	47,00
6	2,00	48,5	9,7	8-10 h	46,32	52,31
7	2,00	72,8	6,1	15-17 h	66,32	72,32
8	2,00	72,8	9,7	8-10 h	67,23	70,12
9	3,00	60,6	7,9	12-14 h	71,08	74,26
10	2,00	72,8	9,7	15-17 h	63,32	71,12
11	4,00	48,5	9,7	8-10 h	73,45	82,23
12	4,00	72,8	9,7	15-17 h	80,91	87,56
13	4,00	72,8	9,7	15-17 h	82,12	89,92
14	4,00	72,8	6,1	8-10 h	55,08	69,00
15	4,00	48,5	6,1	15-17 h	42,67	49,00
16	2,00	72,8	9,7	8-10 h	58,63	66,32
17	2,00	48,5	6,1	15-17 h	51,24	68,53
18	3,00	60,6	7,9	12-14h	74,07	78,40
19	4,00	72,8	6,1	8-10h	52,43	66,12

A planilha experimental fatorial fracionada 2^{4-1} utilizou o conceito de confundimento, onde a interação dos três primeiros parâmetros da planilha resultou no 4º fator, a radiação solar, um fator que influencia no sistema, por ser um fenômeno natural de difícil controle no processo. O pH nesta planilha foi otimizado de acordo com a literatura (Deng et al., 2006), na faixa Fenton (2 a 4,5) onde ocorreu a melhor cinética de degradação no chorume.

A quantidade de peróxido de hidrogênio foi utilizada em excesso percentual 0%, 25% e 50% respectivamente, pois nos experimentos da planilha exploratória não ocorreram incidência de peróxido residual nas amostras, e sim, houve grande decomposição do mesmo à incidência ao sol. A quantidade de $[\text{Fe}^{2+}]$ foi otimizada para melhorar a velocidade de reação de degradação do chorume. Segundo Zhang et al. (2005), a utilização de ferro e peróxido depende das características de cada lixiviado, mas em seu trabalho demonstrou que pode-se obter remoção do lixiviado com a relação mássica variando de 3 a 10. Com relação à luz solar, por ser um parâmetro de difícil controle operacional, verificou-se a necessidade de utilizar no planejamento três intervalos distintos do dia, para melhor verificarmos a sua significância no processo fotocatalítico.

O melhor resultado experimental (experimento 13) do planejamento de delineamento (tabela 13) atingiu remoções percentuais de 55,3 % DBO, 89,92 % DQO e 82,12 % COT, quando a melhor condição experimental foram pH (4,0), período do dia (15-17 h), quantidade de H_2O_2 (72,8 g) e Fe^{2+} (9,7 g). A Figura 21 mostrou as diversas alíquotas retiradas ao longo do experimento e após a precipitação do íon de ferro em meio alcalino.

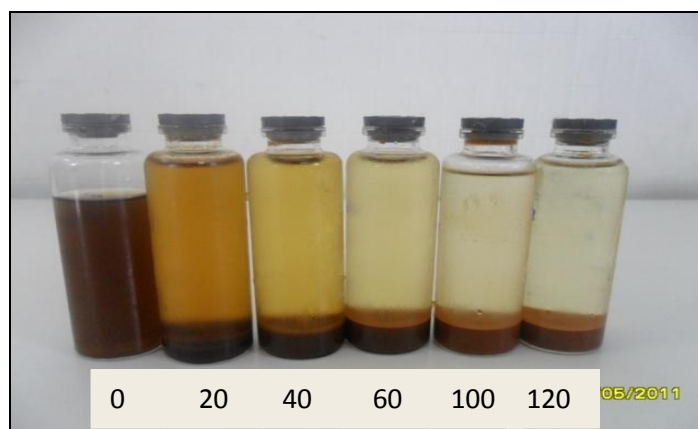


Figura 21- Imagem da Degradação do Experimento 13 (após) a precipitação durante os 120 minutos de reação.

O resíduo gerado após a precipitação do íon ferroso em meio alcalino, conforme mostra a Figura 21, pode ser reaproveitado como reagente no processo novamente. A segunda alternativa é reutilizar esse lodo formado para a indústria de materiais cerâmicos, como telhas e tijolos, para suprir a demanda da indústria civil, sabendo que um resíduo formado deixa de ser um passivo ambiental quando transformado em subproduto no processo (CETESB, 2011).

No experimento 13 analisado, foi observado um pequeno excesso de peróxido de hidrogênio nas alíquotas 70 e 80 minutos, entretanto não ocorreu nas alíquotas finais de 90 a 120 minutos qualquer vestígio, devido à ação da radiação solar que auxiliou rapidamente na formação de radicais hidroxilas para que o peróxido fosse totalmente consumido no processo.

Para melhor visualização dos resultados da Tabela 19, foram plotados os gráficos (Figuras 22, 23, 24, 25 e 26) de superfície da variável resposta (% COT) em função dos fatores (pH, quantidade de H_2O_2 , quantidade de Fe^{2+} e período do dia).

Observou-se na Figura 22 a variação de % COT em função do pH e período do dia, que quanto maior o valor de pH(4,0) nesses níveis analisados ocorreram maiores radiações, e logo, maiores resultados na remoção de % COT.

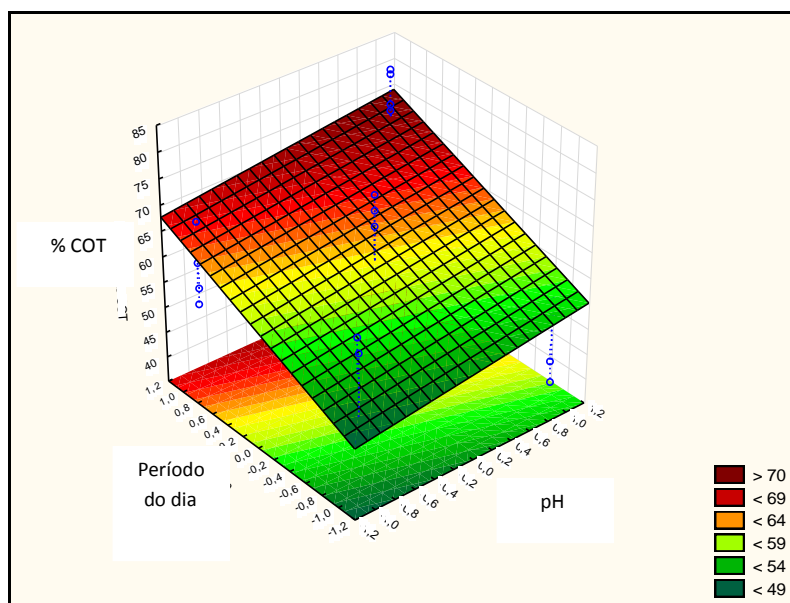


Figura 22 – Variação do COT em função do pH e período do dia no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na Figura 23, % COT em função do H_2O_2 e pH, verificou-se que quanto maior a quantidade de H_2O_2 e maior nível de pH, melhores foram os desempenhos apresentados na remoção percentual de redução de COT .

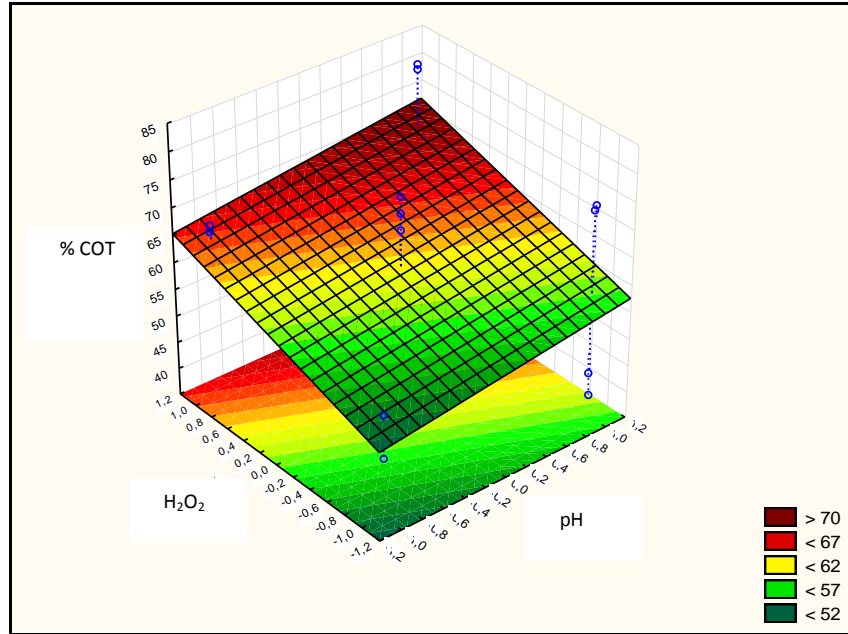


Figura 23 – Variação do COT em função do H_2O_2 e pH no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na Figura 24, COT em função de Fe^{2+} e pH, pode-se observar que não ocorreu variação na redução do COT em seus níveis utilizados como foi evidenciado pela tabela 24, onde esses fatores apresentaram baixa significância no processo devido ao excesso de quantidade do catalisador (Fe^{2+}) verificando uma formação de complexo ao invés de efetiva oxidação interferindo diretamente na remoção (DENG et al., 2006).

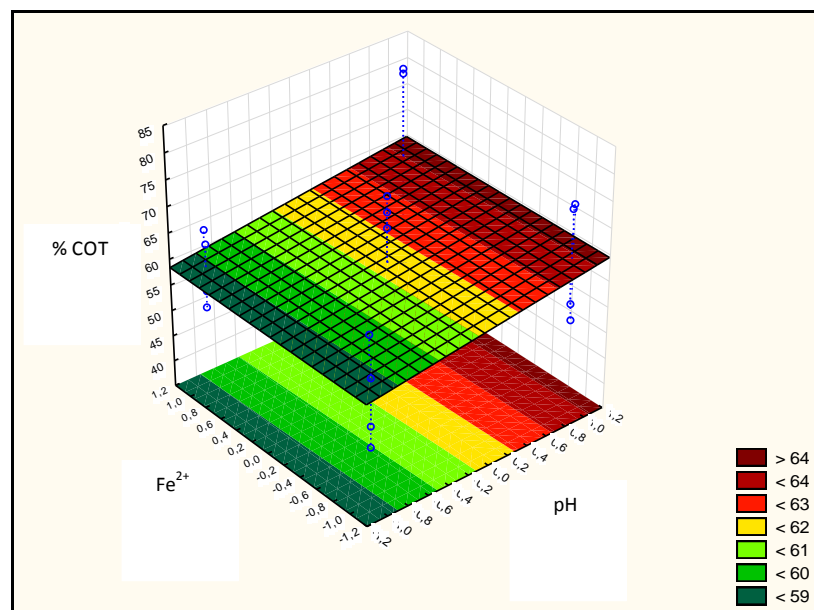


Figura 24 – Variação do COT em função do Fe^{2+} e pH no processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na Figura 25, a variação % COT em função de Fe^{2+} e período do dia, pode-se observar que ocorreu maior variação na redução percentual de COT em seus níveis mais elevados quando se utilizou a quantidade máxima de catalisador (Fe^{2+}) concomitantemente com o período da tarde, quando a radiação solar é mais intensa e elevada, garantindo que ocorresse o efetivo processo de oxidação (VILAR et al., 2011).

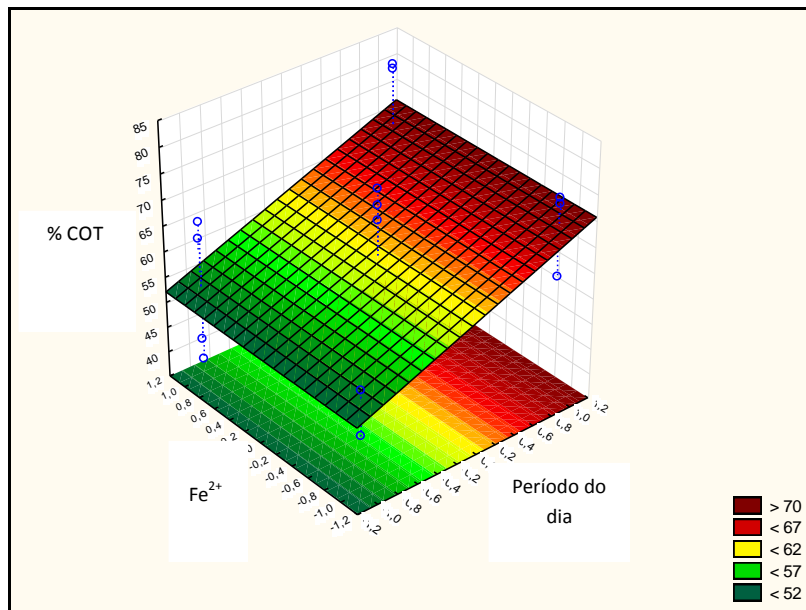


Figura 25 – Variação do COT em função do Fe^{2+} e período do dia do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na Figura 26, a variação percentual do COT em função da maior intensidade da radiação de UV e concentração de H_2O_2 (Oxidante), pode-se observar que o aumento da concentração aliada à maior intensidade de UV no período da tarde, apresentou resultados de porcentagem de redução do COT da ordem de 80 % devido ao aumento de formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), ocorrido pela maior radiação solar e a quantidade de máxima de peróxido (LOURES, 2011).

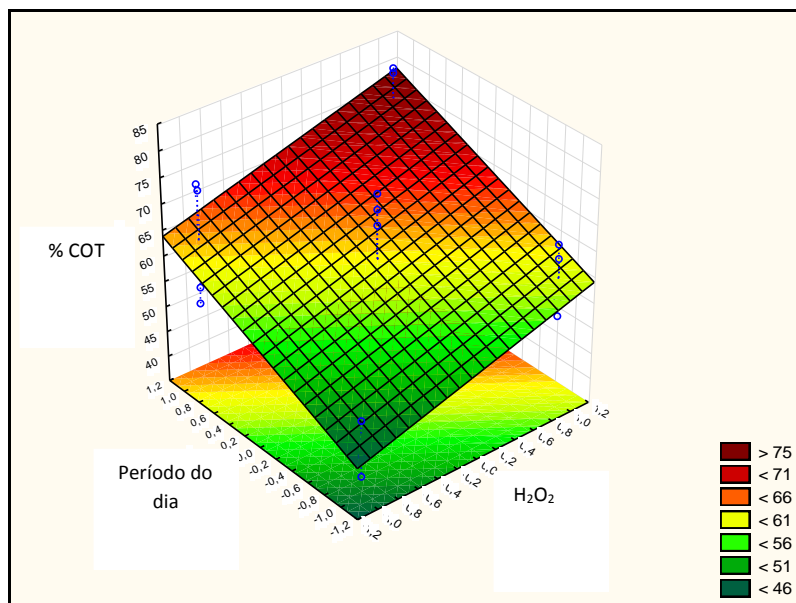


Figura 26 – Variação do COT em função do H_2O_2 e período do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

A fim de confirmar o comportamento do processo foto-Fenton Solar, verificou-se também através da análise de superfície de resposta em relação à % redução de DQO, utilizando os mesmos fatores de entrada analisados anteriormente para sua melhor visualização (Figuras 27 a 32).

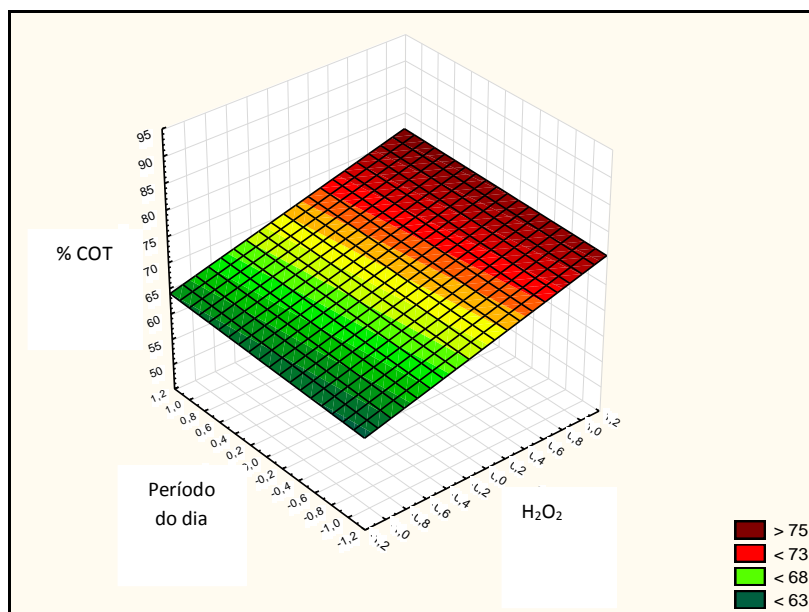


Figura 27 – Variação da DQO em função do Fe^{2+} e H_2O_2 do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

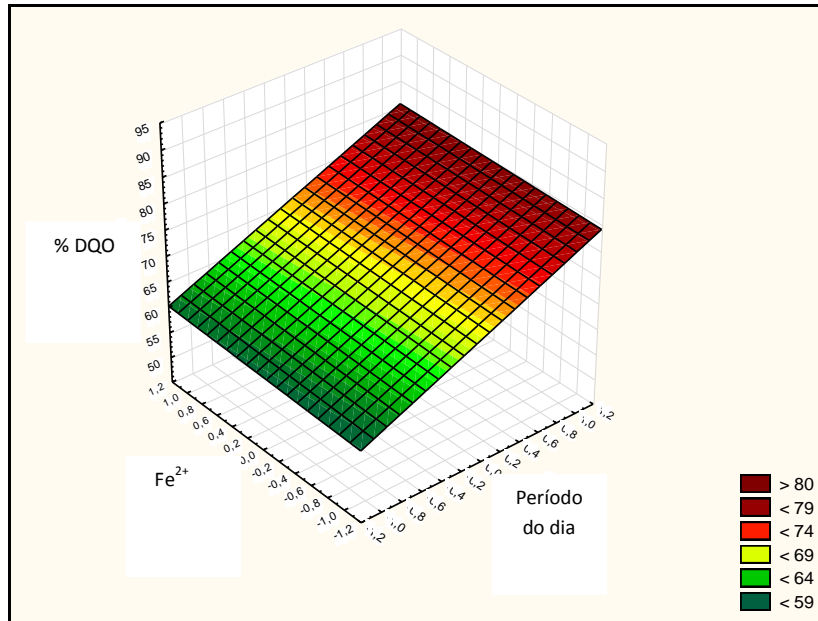


Figura 28 – Variação da DQO em função do Fe^{2+} e período do dia do processo foto-Fenton solar no tratamento de chorume.

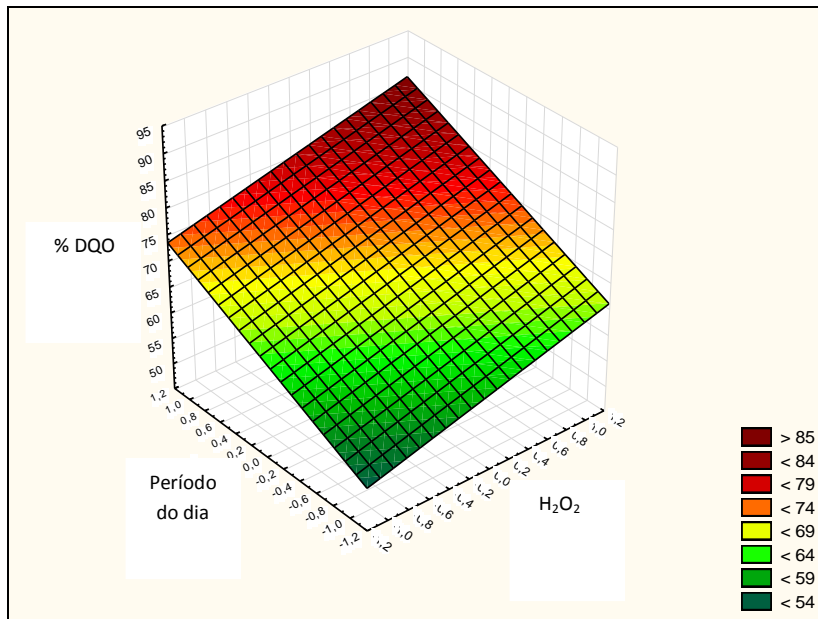


Figura 29 – Variação da DQO em função do H_2O_2 e período do dia do processo foto-Fenton solar no tratamento de chorume.

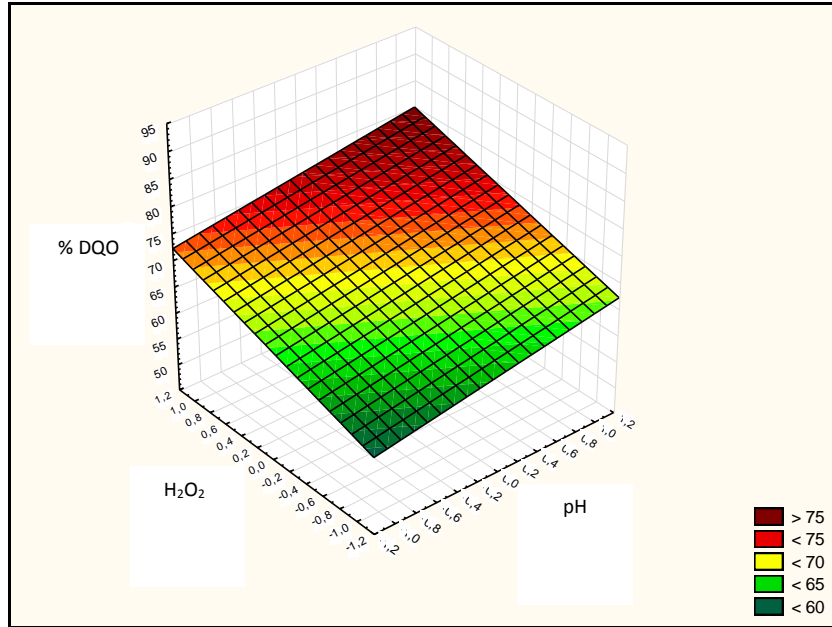


Figura 30 – Variação da DQO em função do H₂O₂ e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

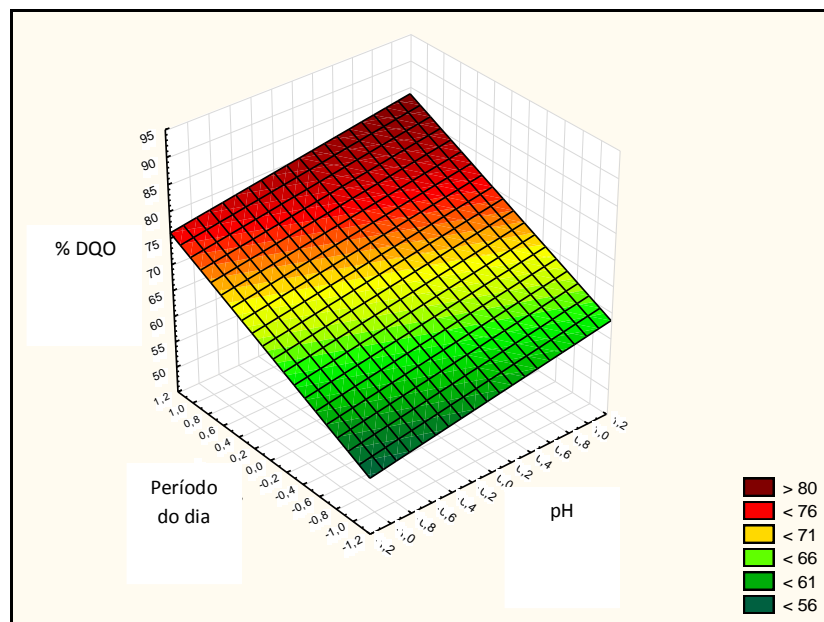


Figura 31 – Variação da DQO em função do período do dia e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

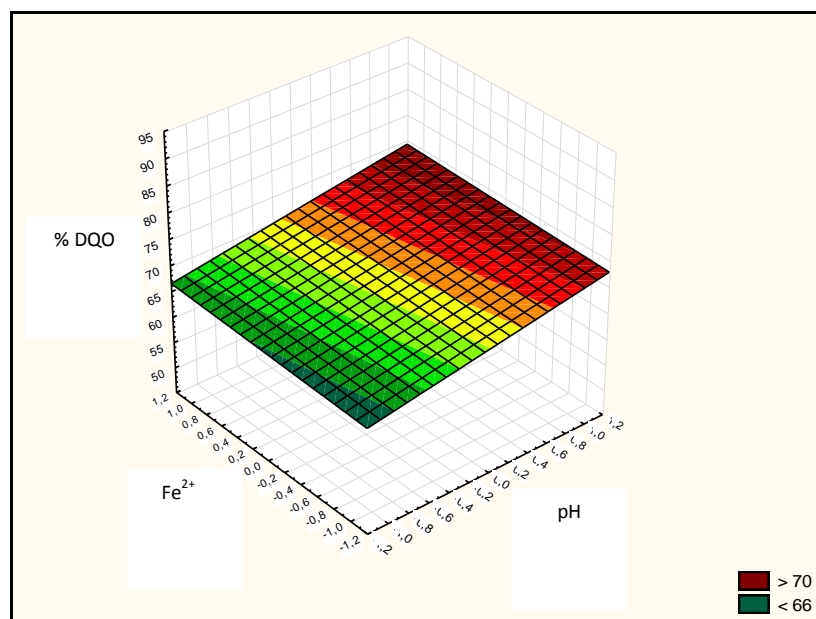


Figura 32 – Variação da DQO em função do Fe^{2+} e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

As Tabelas 23 e 24 apresentaram o teste de análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento do chorume com o processo foto-Fenton solar em função de COT e DQO, respectivamente.

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.

FATOR	Grau de liberdade	SOMA dos Quadrados	Média da Soma dos quadrados	F > 2	P < 0,05
pH(1)	1	105,06	105,06	1,17	0,297
H_2O_2 (2)	1	540,56	540,56	6,02	0,027
Período do dia(3)	1	976,56	976,56	10,88	0,005
Fe^{2+} (4)	1	0,063	0,063	0,007	0,979
Erro	14	1256,17	89,72		
Total SS	18	2878,42			

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de DQO.

FATOR	Grau de liberdade	SOMA dos Quadrados	Média da Soma dos quadrados	F > 2	P < 0,05
pH(1)	1	162,56	162,56	1,44	0,140
H_2O_2 (2)	1	451,56	451,56	6,78	0,0207
Período do dia(3)	1	1139,06	1139,06	17,11	0,001
Fe^{2+} (4)	1	5,062	5,062	0,076	0,786
Erro	14	931,55	66,56		
Total SS	18				

Os fatores 2 e 3 apresentaram efeito significativo ($P < 0,05$) na redução percentual de COT e DQO, sendo o período do dia (fator 3), o mais significativo ($F > 2$), com F igual a 10,88 e p-valor igual a 0,005.

O fator 4, referente à quantidade Fe^{2+} obteve uma baixa significância, possivelmente devido a sua intrínseca turvação da amostra (pouco solúvel acima de pH 5) verificada durante o processo de oxidação em todos os níveis, dificultando a ação da incidência da luz solar, como pode ser visto na Figura 33.

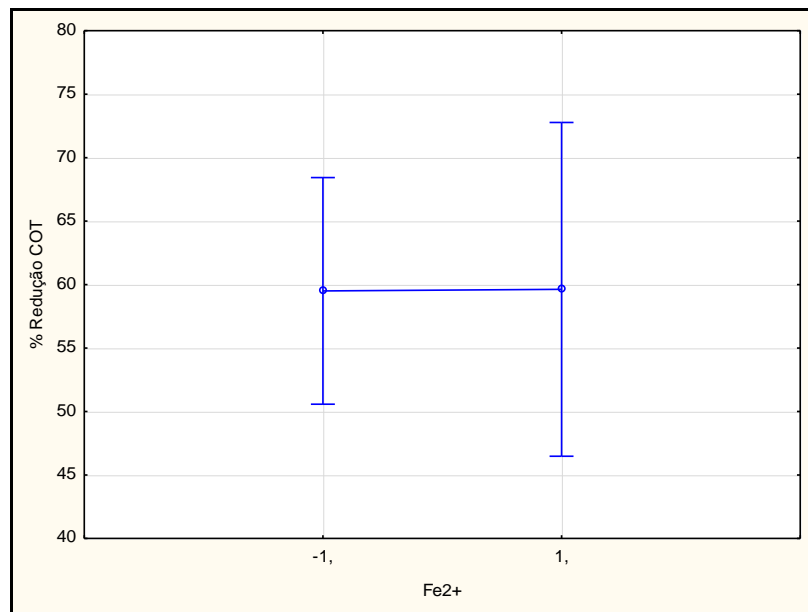


Figura 33 – Gráfico do efeito Fe^{2+} em relação à % redução COT (Delineamento).

Podemos notar na Figura 34, que os experimentos realizados no período da tarde apresentaram valores de porcentagem de redução de COT na faixa de 80%, pois a presença do UV potencializa a reação de formação do radical hidroxila (LOURES, 2011).

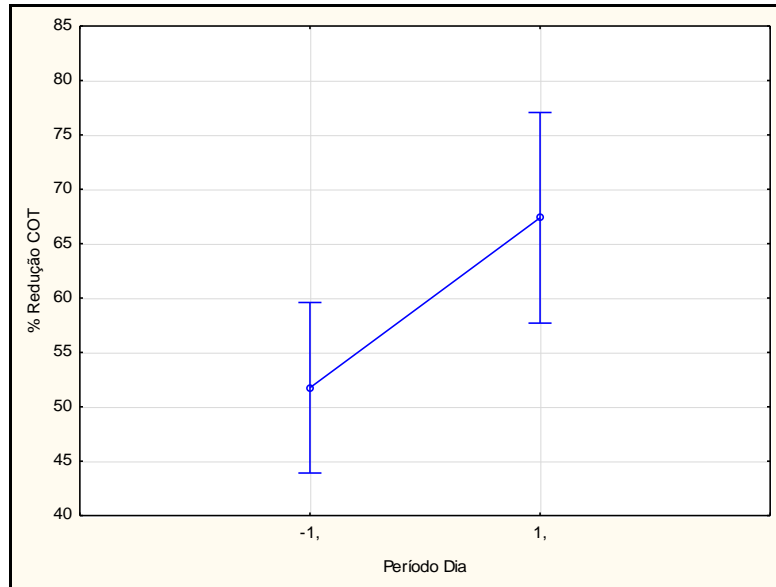


Figura 34 – Gráfico do efeito Período de dia em relação à % Redução COT (Delineamento).

O rendimento do processo foto-Fenton Solar foi relacionado com a quantidade ótima de oxidante (H_2O_2) utilizada no processo oxidativo (Figura 35), que nesse caso está em seu nível mais alto na planilha experimental (72,8 g), potencializando a degradação da carga orgânica na ordem de 75%.

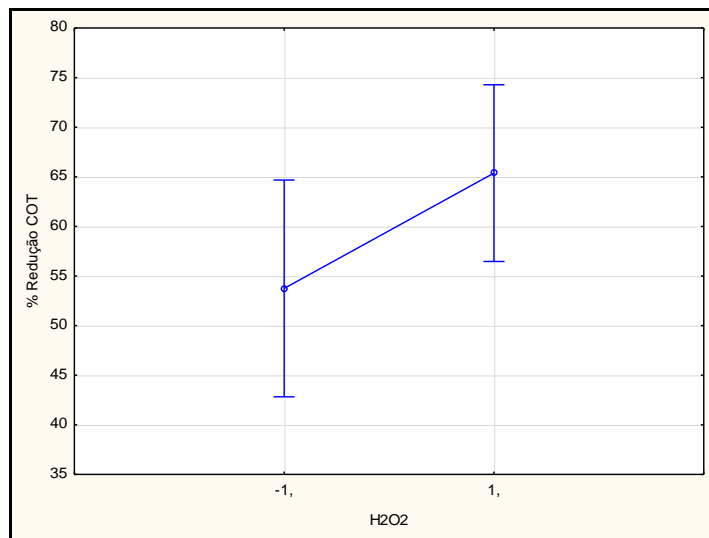


Figura 35 – Gráfico do efeito H_2O_2 em relação à % Redução COT (Delineamento).

Importante salientar que o nível mais alto, pH (4,0), obteve melhores resultados na planilha experimental para a obtenção do rendimento no tratamento com foto-Fenton Solar, como mostrado na Figura 36. Porém a sua baixa significância sucedeu devido aos seus níveis de entrada estarem fixados na faixa Fenton de degradação, não obtendo diferença significativa do fator no processo nessa planilha. Por isso, a planilha de confirmação utilizou a faixa de pH mais estreita com objetivo de verificar o seu real efeito.

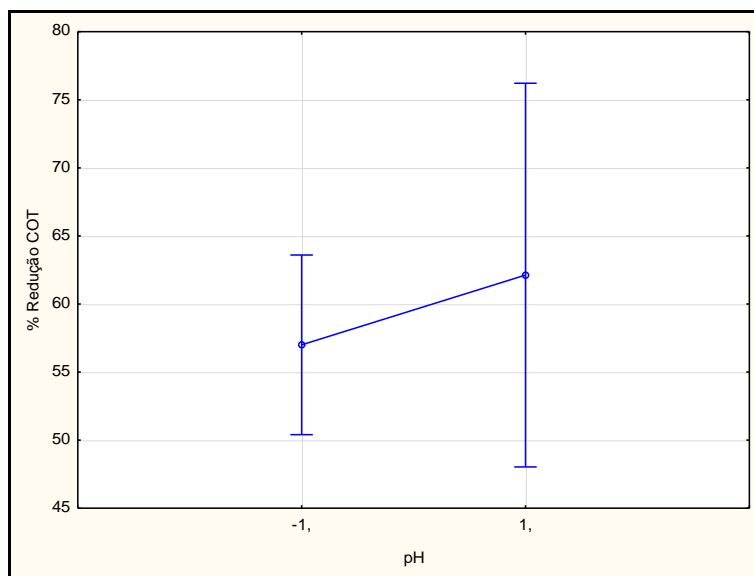


Figura 36 – Gráfico do efeito pH em relação à % redução COT (Delineamento).

Assim, foi possível verificar que o comportamento dos fatores em relação à DQO é similar ao encontrado na redução COT. Em função destes resultados de delineamento, a fim de encontrar o ponto ótimo, que demonstrasse maiores taxas de redução de COT de tratamento do chorume, buscou-se, através do planejamento experimental fatorial 2^3 , com os fatores pH, quantidades peróxido de hidrogênio (g) e íon ferroso (g), uma maior otimização, retirando-se o período de radiação solar como fator e mantendo condicionado (radiação $> 800 \mu\text{W} / \text{cm}^2$).

As novas condições experimentais, estimadas em função dos resultados obtidos no planejamento de delineamento, foram avaliadas em uma matriz mais estreita de interações entre as variáveis, buscando um ponto ótimo entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para obter uma maior degradação do chorume.

5.3.1 Perfil da degradação do processo foto-Fenton Solar (Delineamento)

Para melhor discutir os resultados e visualização do perfil do processo foto-Fenton Solar na planilha de delineamento, avaliaram-se os perfis reacionais entre a redução percentual de COT em função do tempo (Figuras 37 a 40). Cada perfil foi representado pelas médias da razão COT/COT_0 entre as respectivas réplicas e, para melhor discussão, as reações experimentais foram divididas em quatro blocos em relação ao percentual de redução de COT, sendo: (Bloco 1) $COT < 50\%$ - (2, 5); (Bloco 2) $50\% < COT < 60\%$ - (3, 14); (Bloco 3) $60\% < COT < 70\%$ - (7, 8) e (Bloco 4) $COT > 70\%$ - (1, 4 e 12).

Para expressar matematicamente o perfil reacional, utilizou-se um ajuste de 1ª ordem de decaimento exponencial segundo a equação 53, e a sua obtenção de correlação maior que 0,97, que representa um bom ajuste entre os pontos analisados.

$$Y = Y_0 + A_1 * e^{(-x/t_1)} \quad (53)$$

O bloco 1 (Figura 37) mostrou a porcentagem média de remoção menor de 50%, e sua variável mais significativa foi o intervalo de realização dos experimentos, no caso o período da manhã, quando a radiação solar media abaixo dos $750 \mu w/cm^2$, nas Figuras (31 a 35). Os gráficos de superfície de resposta mostraram que com o pH (2,0) e no período da manhã ocorreram menores taxas de degradação, e obteve uma correlação baixa ($R^2 < 0,97$) devido ao seu alto desvio ($d > 0,05$) e variabilidade dos pontos analisados.

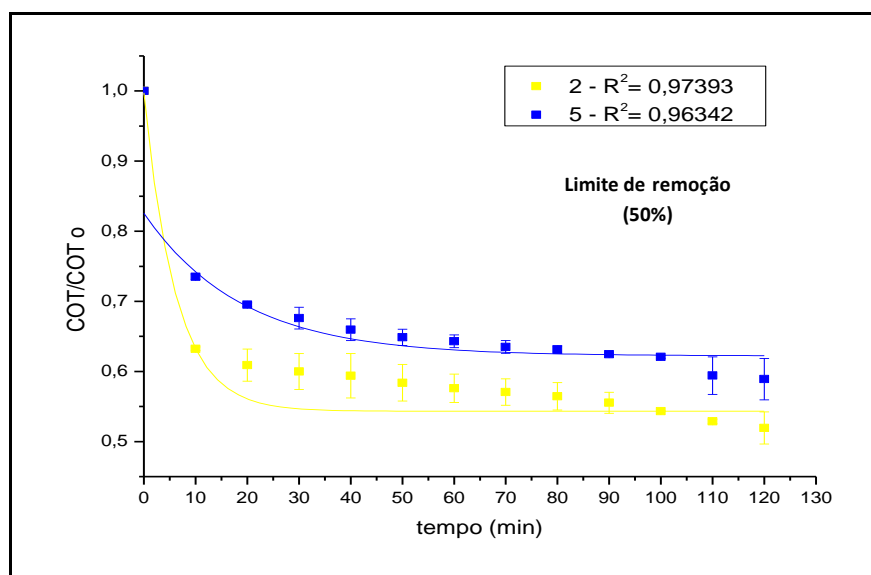


Figura 37 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (<50%) (Bloco 1).

Através das curvas de degradação da Figura 38, verificou-se que a reação praticamente se processa entre 30 a 40 min nos experimentos do bloco 2. Nessa faixa de remoção entre 50% a 60%, as variáveis que mais influenciaram o seu processo foram: pH (2,0) e o período da reação (manhã). O ajuste linear mostrou correlação pouco significativa ($R^2 < 0,97$) para esse bloco, e um perfil com uma fraca tendência de 1ª ordem em sua degradação durante esse intervalo de tempo (2h), devido ao alto desvio ($d > 0,05$) entre os pontos analisados e a alta variabilidade da radiação solar no processo fotocatalítico.

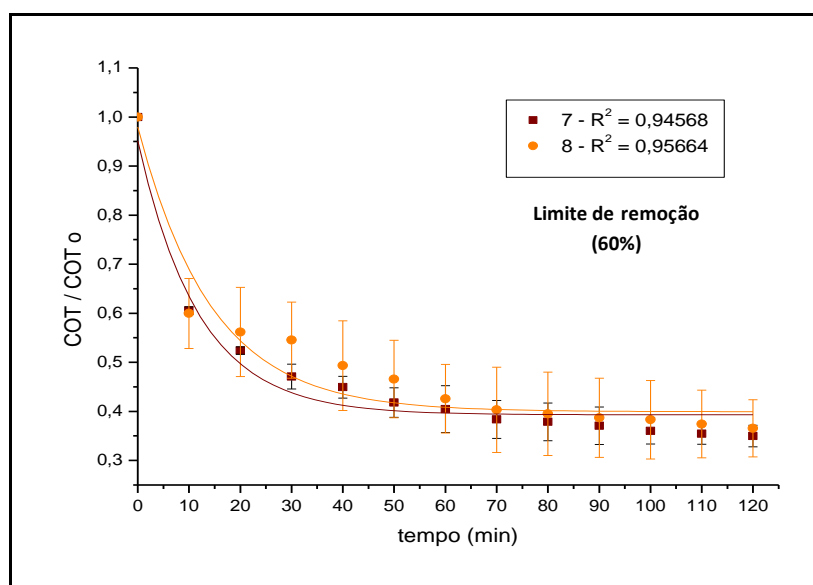


Figura 38 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual ($50\% < \%COT < 60\%$) (Bloco 2).

Realizou-se uma comparação com os intervalos de remoção entre 60% e 70%, em que se verificou uma tendência no perfil de decaimento de 1ª ordem em sua degradação, obtendo uma correlação significativa ($R^2 > 0,97$) como mostra a Figura 39, pois suas reações obtiveram um desvio padrão significativo em algumas amostras analisadas, devido à variabilidade da radiação solar durante o processo fotocatalítico.

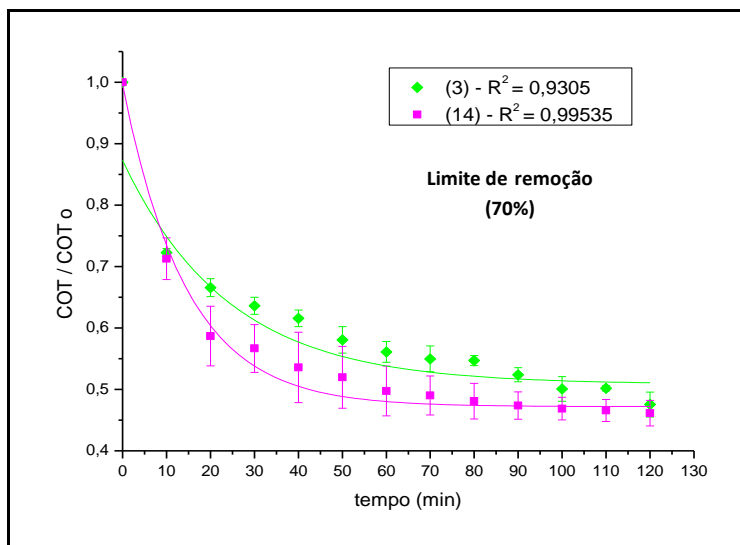


Figura 39 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual ($60\% < \%COT < 70\%$). (Bloco 3).

A reação se processa praticamente entre 50 a 60 min nos experimentos com remoções acima de 70% conforme a Figura 40. As variáveis que influenciaram o seu processo foram: pH (4,0), período de reação (tarde), e as maiores quantidades de H_2O_2 (72,8 g) e Fe^{2+} (9,7 g) respectivamente. Verificou-se um ajuste de correlação ($R^2 > 0,99$) devido ao baixo desvio ($d < 0,05$) e variabilidade dos pontos analisados.

As quantidades de reagente concomitante com maiores intensidades da radiação solar, elevou a interação do agente oxidante (H_2O_2) com o íon ferroso (Fe^{2+}) nessa faixa de pH, obtendo maior formação de radicais hidroxilas auxiliando na degradação do chorume (DENG et al., 2006).

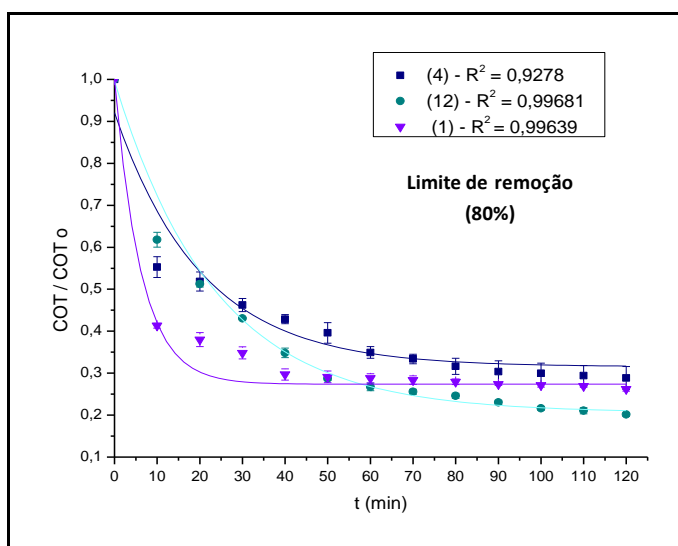


Figura 40 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual ($> 70\%$). (Bloco 4).

5.3.2 Avaliação da remoção da carga orgânica como variável resposta Massa Molecular Médio (KDa)

A Tabela 25 mostra a remoção da carga orgânica como variável resposta a massa molecular obtidas nas condições experimentais de pré-tratamento do chorume em estudo, conforme o planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}).

Tabela 25 - Resultado (%) massa removida através do Massa Molecular (MM).

EXPERIMENTOS	ENTRADA (KDa)	SAÍDA(KDa)	(%) MASSA REMOVIDA
1	15,67	6,782	56,72
2	14,83	11,43	22,93
3	16,01	10,72	33,04
4	15,93	7,136	55,20
5	14,83	12,45	16,05
6	15,07	11,85	21,37
7	15,65	8,241	47,34
8	15,86	8,517	46,29
9	15,44	7,487	51,51
10	15,12	7,972	47,28
11	15,36	6,455	57,98
12	16,11	5,831	63,81
13	15,92	5,628	64,55
14	15,28	9,011	41,03
15	15,42	11,97	22,37
16	15,23	9,576	37,12
17	15,71	9,387	40,25
18	15,76	7,451	52,72
19	15,81	10,32	34,71

O melhor resultado experimental do planejamento de delineamento ocorreu no 13º experimento, onde a maior redução percentual de carga orgânica como variável resposta, massa molecular (KDa), foi 64,55% conforme a Figura 41. O gráfico mostra o volume de eluição (ml) x absorvância, sendo sua área formada, como tamanho da partícula ou massa Molecular (KDa). A obtenção da área de cálculo da massa Molecular (KDa) foi determinada no intervalo de volume de eluição (ml) entre 7,5 e 19 na faixa de absorvância de 280nm, para evitar qualquer interferência físico-química (ANALITICA, 2008).

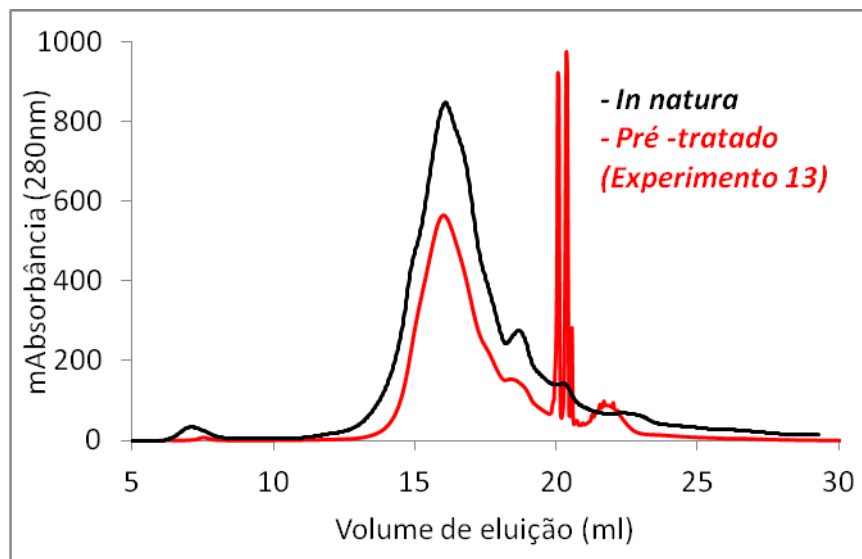


Figura 41 - gráfico do Comportamento Massa Molecular (KDa) da amostra *in natura* e pré-tratada.

O chorume *in natura* analisado possui massa molecular médio (15,0 KDa) conforme a planilha de delineamento sendo considerado um peso molecular com tamanho médio (>10,0 KDa) de partícula, dificultando a ação de degradação. Logo, com a utilização do processo foto-Fenton Solar, conseguiu reduzir em 64,55% do peso inicial obtendo um peso molecular 5,628 KDa (peso molecular baixo <10,0 KDa) que pode ser mais rapidamente degradado posteriormente no tratamento biológico (COLLINS, 1997).

5.3.3 Avaliação econômica do processo foto-Fenton solar na planilha de delineamento (2⁴⁻¹)

Para a estimativa do custo dos reagentes (insumos) no processo fotocatalítico, levou-se em conta a reação de oxidação, sendo necessários o ácido sulfúrico (H₂SO₄ a 98% m/m) e o hidróxido de sódio (NaOH a 98 % m/m) para o ajuste e o controle do pH reacional, o agente oxidante peróxido de hidrogênio (H₂O₂ a 30 % m/m) e o catalisador sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄ 7H₂O a 98 % m/m), e para a reação de precipitação alcalina, sendo utilizado somente o hidróxido de sódio. Para a estimativa de consumo energético dos equipamentos pHmetro (PH21 pH / mV HANNA) e da bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T), foram medidas as potências (kWh) pelo equipamento ICEL ME-2500 (220 V e 60 Hz) e certificado de conformidade com a numeração (201111011512). Onde pHmetro consumiu 0,00166 kWh para o controle operacional e a bomba centrífuga, 0,0276 kWh para o fluxo de reação, totalizando 0,02926 kWh para todos os 19 experimentos realizados.

O custo foi baseado em uma cotação dos reagentes da Empresa Nacional J K Comércio e Representação de Produtos Químicos Ltda. em 29/02/2012, sendo que para o ácido sulfúrico 98 % m/m a R\$ 1,23/Kg, o hidróxido de sódio 98 % m/m a R\$ 3,69/Kg, o peróxido de hidrogênio 30 % m/m a R\$ 3,05/Kg e o sulfato de ferroso heptahidratado 97 % a R\$ 1,66/Kg, utilizou-se custo da potência Nacional (1 KWh – R\$ 0,32357) para a taxa de conversão (PORTAL BUSINESS BRASIL, 2012).

A variável resposta utilizada foi COT, pois a carga orgânica real final deve ser considerada em função de sua concentração, uma vez que a concentração de DQO, que diverge significativamente da concentração de TOC, foi incrementada possivelmente por íons (cátions e ânions) que reagem com o dicromato de potássio a quente (cloreto, nitrogênio, ferro, entre outros) diminuindo a precisão do processo (APHA, 1999).

A otimização na redução de COT foi avaliada através do cálculo final do consumo total (energia + reagente) à relação custo/benefício (menor é melhor), realizado em cada experimento, e pode ser encontrado nas Tabelas 26 e 27.

Tabela 26 – Quantidade de reagente consumida no processo foto-Fenton solar (2 horas).

Fase Operacional	Nível Operacional	Reagentes (g)			
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ 7H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH
Ajuste de pH	-1			18,4	
	0			9,2	
	1			-	
Reação foto-Fenton	-1	48,5	6,1	33,1	
	0	60,6	7,5	40,9	
	1	72,8	9,7	53,2	
Controle de pH	-1				2
	0				1,5
	1				1

Tabela 27 – Valores de consumo de reagentes e energia no tratamento de 3 L pelo processo foto-Fenton solar na planilha de delineamento.

Experimentos	Consumo energia R\$/3L*	Consumo Reagente R\$/3L**	Valor total R\$/3L	Redução (%) COT	Relação R\$/ % red (x1000) ***
1	0,00952	0,267	0,2764	74,32	3,72
2	0,00952	0,269	0,2781	49,67	5,60
3	0,00952	0,298	0,3078	53,76	5,72
4	0,00952	0,314	0,3237	68,34	4,74
5	0,00952	0,297	0,3060	39,15	7,82
6	0,00952	0,269	0,2781	46,32	6,00
7	0,00952	0,372	0,3819	66,32	5,76
8	0,00952	0,343	0,3523	67,23	5,24
9	0,00952	0,314	0,3237	71,08	4,55
10	0,00952	0,372	0,3819	63,32	6,03
11	0,00952	0,267	0,2764	73,45	3,76
12	0,00952	0,371	0,3802	80,91	4,76
13	0,00952	0,371	0,3802	82,12	4,63
14	0,00952	0,341	0,3506	55,08	6,36
15	0,00952	0,297	0,3060	42,67	7,17
16	0,00952	0,343	0,3523	58,63	6,01
17	0,00952	0,298	0,3078	51,24	6,01
18	0,00952	0,314	0,3237	74,07	4,37
19	0,00952	0,341	0,3506	52,43	6,69

A otimização na redução percentual de COT do experimento 13 (o melhor com redução da concentração de TOC de 82,12%) foi avaliada através do cálculo final do consumo total (energia + reagente), com o custo de energia R\$ 0,00952 / 3 L e consumo de reagente US\$ 0,371 / 3 L, totalizando R\$ 0,3802 / 3 L durante as 2 horas de reação fotocatalítica, mostrando, assim, viabilidade econômica no processo foto-Fenton solar.

5.4 Avaliação da planilha experimental fatorial (2³)

A Tabela 28 mostra a remoção percentual do Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) obtido nas condições experimentais no pré-tratamento do chorume em estudo, conforme o planejamento fatorial fracionado (2³).

Tabela 28 – Planilha experimental fatorial (2³) do processo de pré-tratamento do chorume.

EXPERIMENTOS	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	pH	% COT	% DQO
1	73,2	4,0	3,0	69,12	73,35
2	97,6	4,0	3,0	81,22	82,25
3	73,2	6,0	3,0	74,56	76,31
4	97,6	6,0	3,0	88,76	92,82
5	73,2	4,0	4,0	52,89	55,43
6	97,6	4,0	4,0	55,71	59,64
7	73,2	6,0	4,0	57,23	60,45
8	97,6	6,0	4,0	62,89	65,43
9	73,2	4,0	3,0	67,65	68,56
10	97,6	4,0	3,0	83,57	85,03
11	73,2	6,0	3,0	73,33	77,56
12	97,6	6,0	3,0	86,66	90,08
13	73,2	4,0	4,0	48,45	52,88
14	97,6	4,0	4,0	57,65	55,79
15	73,2	6,0	4,0	59,67	60,11
16	97,6	6,0	4,0	61,78	63,67
17	85,4	5,0	3,5	78,56	83,47
18	85,4	5,0	3,5	75,47	79,89
19	85,4	5,0	3,5	79,22	82,34

O pH nesta planilha (tabela 18) foi otimizado de acordo com a literatura (Deng et al., 2006), na faixa Fenton (3,0 a 4,0) onde ocorreu a melhor cinética de degradação nos planejamentos anteriores e o que melhor se adaptou ao processo foto-Fenton solar em estudo. A luz solar é um parâmetro de difícil controle operacional, e para obter o melhor resultado com menor interferência possível, utilizou-se o período de maior intensidade da radiação solar. A quantidade de peróxido de hidrogênio foi utilizada em excesso percentual de 50%, 75% e 100% respectivamente, pois nos experimentos exploratórios e delineamento não ocorreram incidência de peróxido residual nas amostras, por causa de sua decomposição à incidência ao sol durante a reação fotocatalítica. A quantidade de [Fe²⁺] foi otimizada para melhorar a velocidade de reação de degradação do chorume, pois na planilha ocorreu turvação nos 3 níveis estudados na planilha anterior, dificultando a ação da incidência da luz conforme a Figura 42.

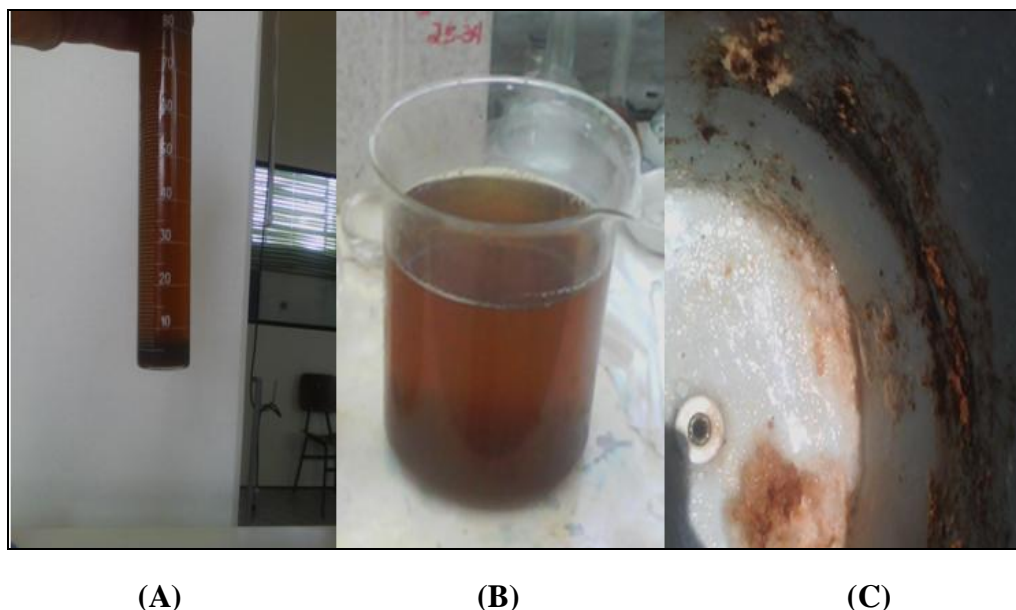


Figura 42 – (A) O excesso de ferro no tubo de ensaio, (B) O béquer contendo o chorume reagido com excesso de ferro na planilha de delineamento, (C) O resíduo de ferro formado na parede do Reator após a reação fotocatalítica.

O melhor resultado experimental (experimento 4) do planejamento de confirmação (Tabela 28), atingiu remoções percentuais de 58,3% DBO, 92,8% DQO e 88,7% COT, com a melhor condição experimental: pH (3,0), quantidade de H_2O_2 (97,6 g) e Fe^{2+} (6,0 g), conforme a Figura 43, mostrando a alíquota retirada no início e final do experimento.



Figura 43 - Imagem do chorume *in natura* e pré-tratado do experimento 4.

No experimento 4 analisado houve um excesso de peróxido de hidrogênio nas alíquotas 30 e 40 minutos, entretanto não ocorreu nas alíquotas finais de 50 a 60 minutos qualquer vestígio, ocorrendo o mesmo princípio mencionado nas planilhas de delineamento e exploratória.

Para melhor visualização dos resultados da Tabela 28, foram plotados os gráficos (Figuras 44, 45 e 46) de superfície da variável resposta em função dos fatores (pH, quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+}).

Na Figura 44, representada pela redução % COT em função das quantidades de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferroso (Fe^{2+}), pode-se observar que o aumento de suas quantidades em seus níveis mais altos apresentaram resultados na redução % COT da ordem de 80 % devido a maior interação entre as quantidades, produzindo grandes quantidades de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), obtendo maior remoção percentual.

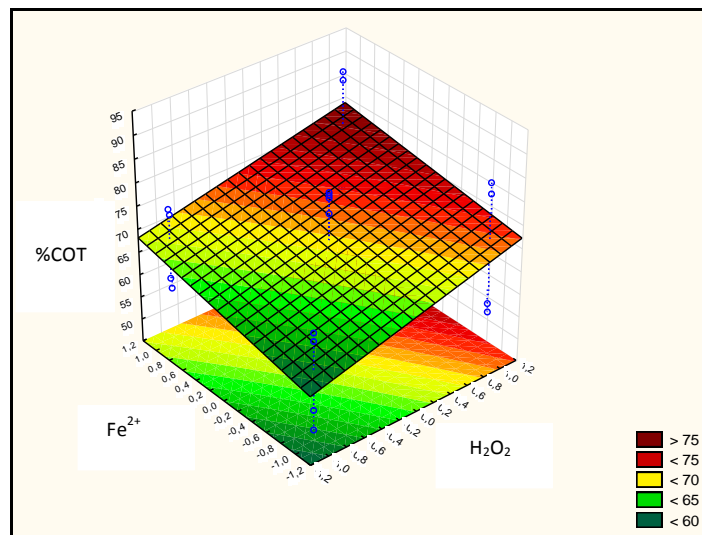


Figura 44 - Variação do COT em função do H_2O_2 e Fe^{2+} do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na figura 45, representada pela redução % COT em função do pH e a quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pode-se observar que o seu aumento de quantidade aliada ao pH (3,0), apresentou resultados na redução % COT da ordem de 90 %, devido a maior produção de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

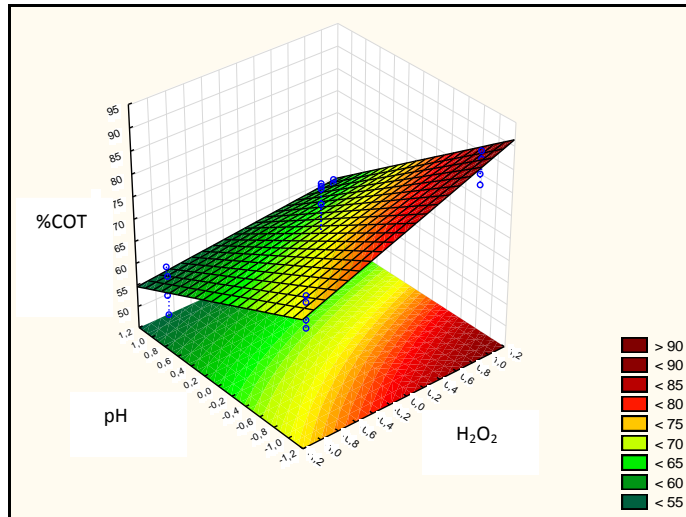


Figura 45 - Variação do COT em função do H_2O_2 e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Na figura 46, representada pela redução % COT em função do pH e a quantidade de do íon ferroso (Fe^{2+}), pode-se observar que o seu aumento de quantidade aliada ao pH (3,0), apresentou resultados na redução % COT da ordem de 85%, devido a maior produção de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

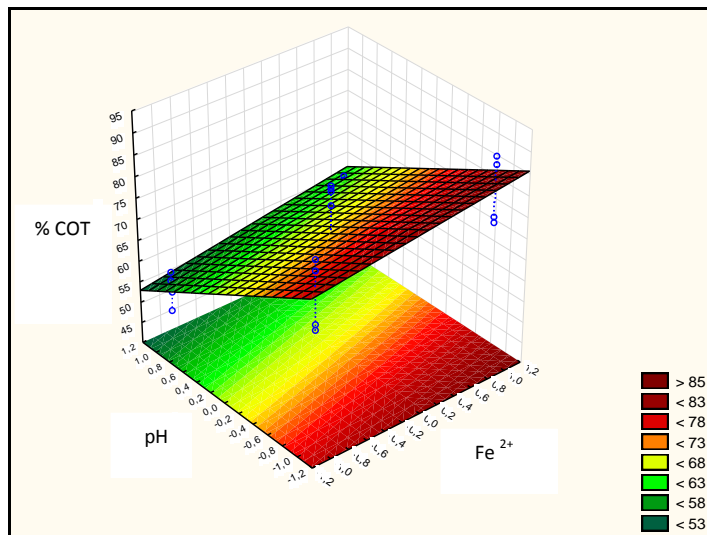


Figura 46 - Variação do COT em função do Fe^{2+} e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Utilizaram-se para confirmar o comportamento do processo foto-Fenton Solar: a análise de superfície de resposta em relação à % redução de DQO e os mesmos fatores de entrada analisados anteriormente para sua melhor visualização (Figuras 47, 48 e 49).

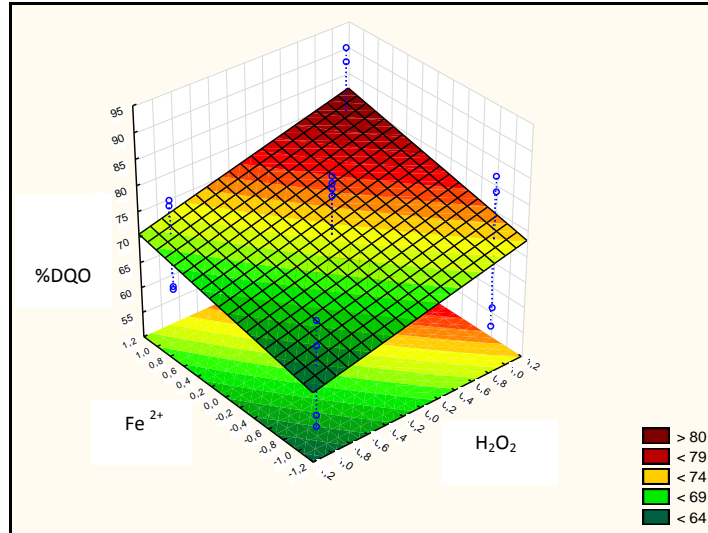


Figura 47 - Variação da DQO em função do Fe^{2+} e H_2O_2 do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

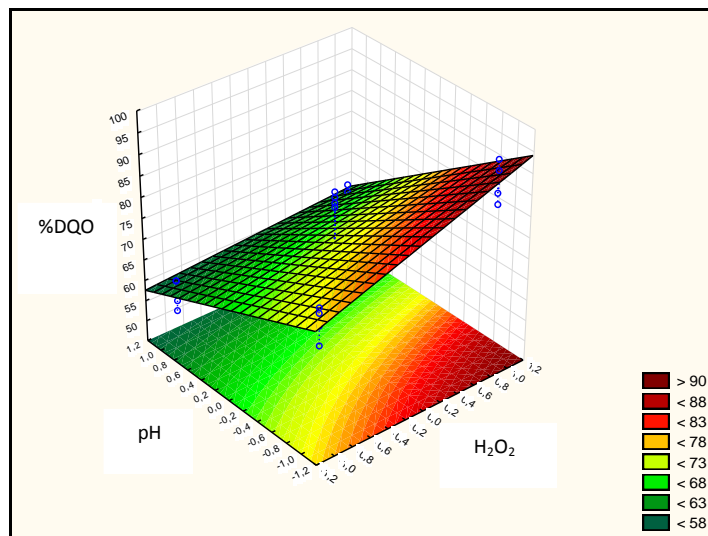


Figura 48- Variação da DQO em função do H_2O_2 e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

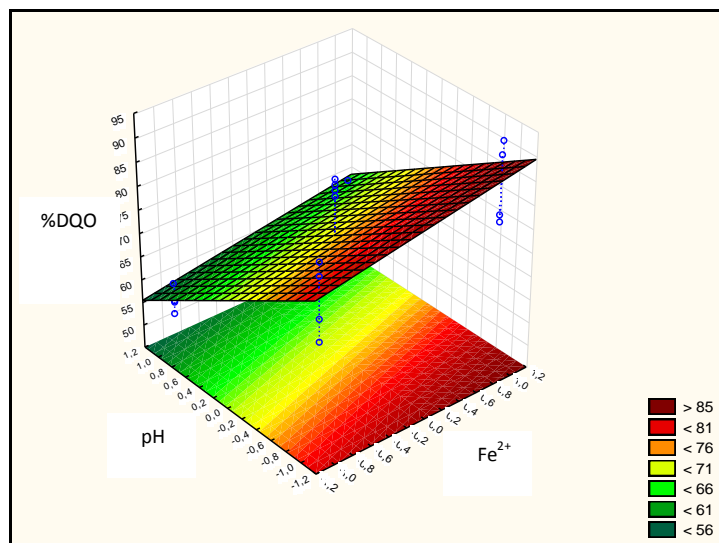


Figura 49 - Variação da DQO em função do Fe^{2+} e pH do processo foto-Fenton Solar no tratamento de chorume.

Assim, foi possível verificar que o comportamento dos fatores pH, Fe^{2+} e H_2O_2 , em relação à DQO, são similares aos encontrados na redução de COT.

As Tabelas 29 e 30 apresentam os resultados verificados para análise de variância (ANOVA) dos fatores envolvidos no tratamento do chorume com o processo foto-Fenton solar na planilha de confirmação.

Tabela 29 - Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de COT.

FATOR	Grau de liberdade	SOMA dos Quadrados	Média da Soma dos quadrados	F>2	P<0,05
$\text{H}_2\text{O}_2(1)$	1	357,21	357,21	11,46	0,0048
$\text{Fe}^{2+}(2)$	1	147,62	147,62	4,73	0,0485
pH(3)	1	1780,74	1780,74	57,14	0,000004
Erro	13	405,19	31,17		
Total SS	16	2773,21			

Tabela 30 - Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de redução percentual de DQO.

FATOR	Grau de liberdade	SOMAdos Quadrados	Média da Soma dos quadrados	F>2	P<0,05
$\text{H}_2\text{O}_2(1)$	1	305,81	305,81	8,305	0,0128
$\text{Fe}^{2+}(2)$	1	177,88	177,88	4,831	0,0466
pH(3)	1	1867,31	1867,31	50,71	0,000008
Erro	13	478,68	36,82		
Total SS	16	2924,26			

Segundo Phadke (1989), um valor estatisticamente é considerado como um efeito (fator) significativo ($P < 0,05$) e ($F > 2$). Assim, conforme valores do teste F e P, o efeito da variável pH é aproximadamente 5 vezes mais significativo em relação à variável H_2O_2 e 14 vezes em relação à variável Fe^{2+} , em função da redução percentual das variáveis respostas COT e DQO. Também, pode-se observar o alto valor de confiança dado pelo teste p-valor, na mesma sequência de significância das variáveis do teste F, sendo a de maior percentual (superior a 99,99 %) para a variável pH e a menor (96,15 %) para as variáveis H_2O_2 e Fe^{2+} .

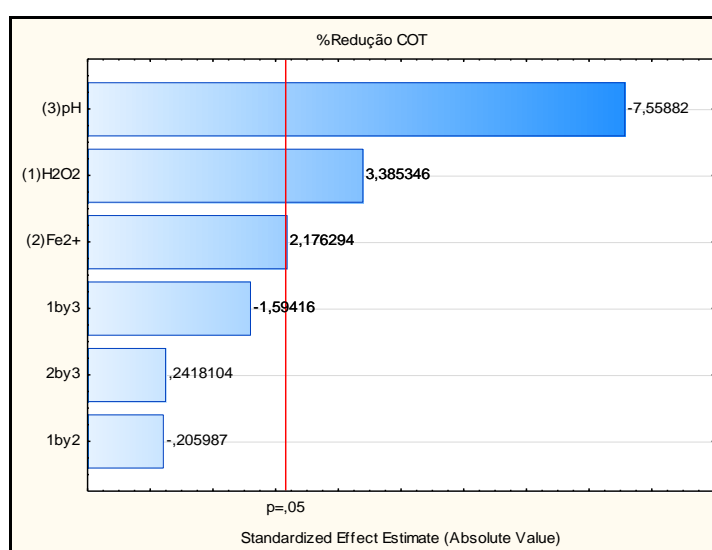


Figura 50 - Gráfico dos efeitos em relação à % redução de COT (Confirmação).

A Figura 51 mostrou o gráfico dos efeitos em relação à % redução de DQO, e verificou o mesmo comportamento em relação à % redução em COT, em que todos os fatores de entrada analisados foram significativos ($p < 0,05$), confirmando também os resultados apresentados na Tabela 28.

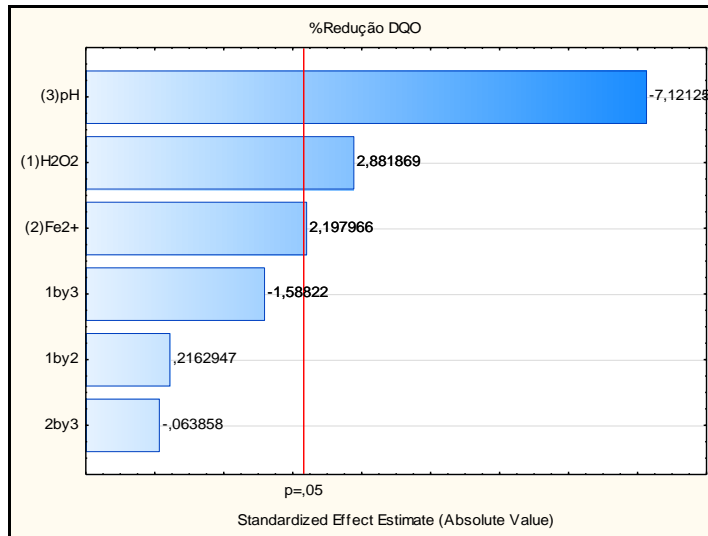


Figura 51 - Gráfico dos efeitos em relação à % redução de DQO (Confirmação).

Analisando a quantidade de peróxido e íon ferroso, verificou-se através do gráfico de efeitos (Figura 52 e 53) que a melhor cinética de remoção ocorreu em seu maior nível experimental (97,6 g) concomitantemente com a quantidade de Fe^{2+} (6,0 g) em seu maior nível, onde houve maior interação entre os reagentes em pH (3,0) na reação fotocatalítica, potencializando a formação dos radicais hidroxilas e a remoção de seus passivos.

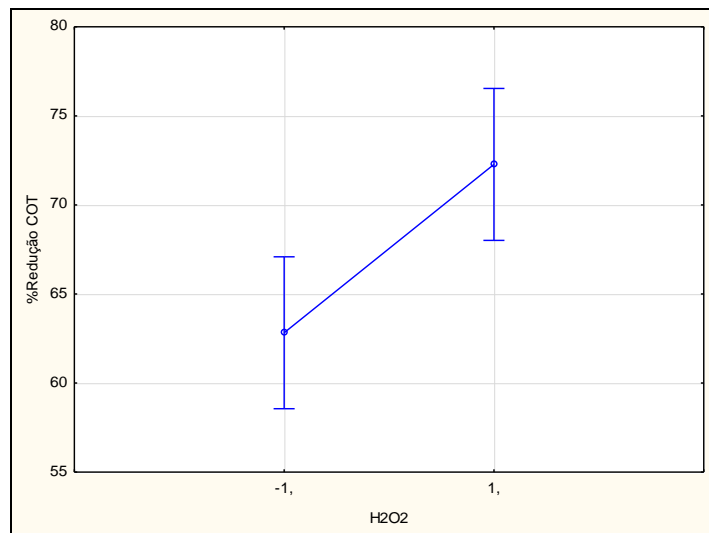


Figura 52 - Gráfico do efeito H_2O_2 em relação à % redução COT (Confirmação).

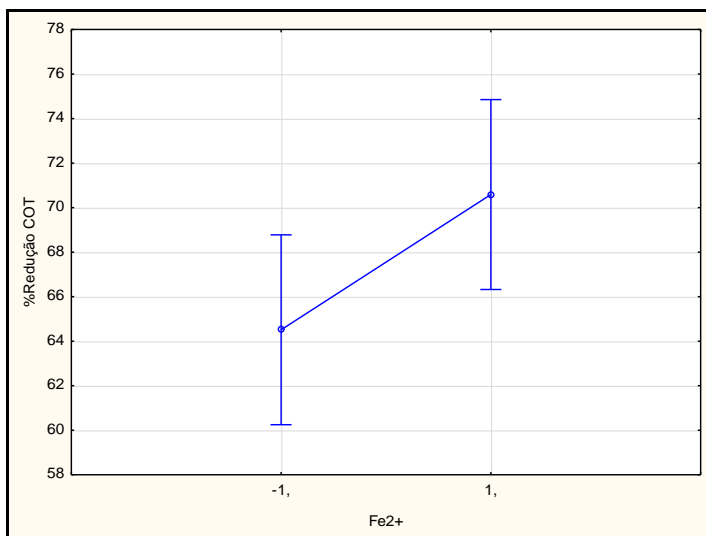


Figura 53 - Gráfico do efeito Fe^{2+} em relação à % redução COT (Confirmação).

A velocidade de degradação tende a ser maior para (pH=3,0) no nível mais baixo da planilha de confirmação, e tende a diminuir com o aumento do pH devido à formação em excesso de espécies de ferro que decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, além de dificultar a penetração da luz solar, impedindo a formação de radicais hidroxila como mostrou a Figura 54.

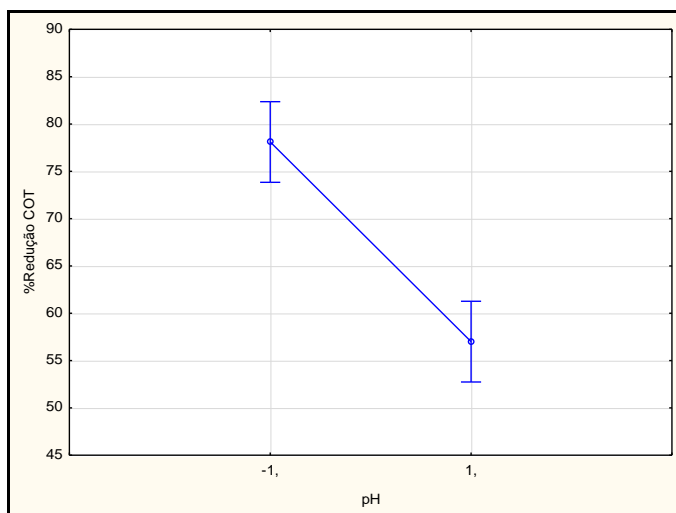


Figura 54 - Gráfico do efeito pH em relação à % redução COT (Confirmação).

5.4.1 Caracterização do chorume pré-tratado do aterro de Cachoeira Paulista-SP

A caracterização do chorume tratado do melhor resultado experimental (experimento 4) da planilha de confirmação (2³) foi realizada segundo aos parâmetros físico-químicos mais relevantes, conforme a Tabela 31, como pH, DQO, DBO₅, Fósforo total, Nitrogênio amoniacal e orgânico, TOC, turbidez, cor, sólidos totais, fixos e dissolvidos, óleos e graxas, razão entre DBO₅/DQO e metais pesados.

Tabela 31 - Caracterização química do chorume pré-tratado do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.

Parâmetros	Bruto	pré-tratado	Legislação*
COT (mg C/L)	618,1	75,6	-
DQO (mg O₂/L)	4345,88	312,03	-
DBO (mg O₂/L)	409,7	172,4	60,0
DBO/DQO	0,094	0,55	-
pH	8,78	9,46	5,0 a 9,0
Óleos e Graxas	172,9	8,0	20,0
Ferro Total (mg / L)	4,3	0,23	15,0
Sólidos Totais (mg / L)	6035,2	1234,26	-
Sólidos Fixos (mg / L)	1032,0	208,91	-
Sólidos Voláteis (mg / L)	5003,2	1025,35	-
Turbidez (NTU)	630,0	2,75	40,0
Cor (Pt-Co / mg/L)	1763,2	9,3	100,0
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ / L)	1582,3	425,3	20,0
Nitrogênio Orgânico (mg N _{org} / L)	860,0	652,1	-
Nitrito (mg NO ₂ / L)	0,3	0,22	-
Nitrato (mg NO ₃ / L)	2,1	1,45	-
Nitrogênio Total (mg N / L)	2444,7	1079,07	-
Fósforo Total (mg P _T /L)	2,1	0,9	-
Arsênio (mg As / L)	0,016	0,009	0,2
Cádmio (mg Cd / L)	0,091	0,083	0,2
Cromo Total (mg Cr/ L)	0,256	0,016	5,0
Chumbo (mg Pb / L)	0,209	0,062	0,5
Ferro total (mg Fe/ L)	4,3	0,391	15,0
Manganês (mg Mn/ L)	0,037	0,022	1,0
Níquel (mg Ni/ L)	0,073	0,042	2,0
Prata (mg Ag/ L)	0,72	0,63	0,02
Zinco (mg Zn/ L)	0,089	0,049	5,0

*CONAMA 430/2011 e Artigo 18 CETESB.

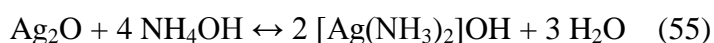
De acordo com a lei Federal e Estadual (CETESB), é recomendado o mínimo na redução dos valores de DBO_5 ($< 60.0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), ou o mínimo de 80,0% em eficiência no processo de tratamento de remoção da carga orgânica.

Os resultados verificados para o experimento 4 da planilha mostraram a eficiência de 57,9 % DBO_5 , 92,82 % DQO e 87,76% COT no processo foto-Fenton Solar, porém não atendeu em relação ao DBO_5 . No entanto, o processo mostrou viabilidade técnica com a utilização da luz solar concomitante ao reagente Fenton, conseguindo-se obter a melhora da biodegradabilidade, elevando a razão $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ em 456% de 0,094 a 0,55. Após o tratamento foto-oxidativo, este resultado indica que o chorume obteve uma acentuada melhora na biodegradabilidade. Nesse sentido, possibilitou o seu envio a uma estação de tratamento de lodo ativado com um tempo de retenção hidráulico e ser descartado no corpo receptor (Figura 55).



Figura 55 - Ilustração apresenta o chorume *in natura* e pré-tratado do aterro de Cachoeira Paulista-SP.

No que se refere às concentrações de íons metálicos, foi possível verificar que a redução das concentrações, após a oxidação, ocorreram, possivelmente, em função dos produtos pouco solúveis formados em pH alcalino. Exceto a prata, que em pH alcalino e na presença de concentração amoniacal elevada, ocorre a formação de um complexo solúvel (Vogel, 1981), segundo as Equações 54 e 55.



Em relação aos parâmetros sem limitação de concentração máxima, destacam-se a diminuição significativa dos sólidos (fixos e voláteis) e a alteração acentuada nas características visuais (cor e turbidez).

5.4.2 Avaliação da degradação efetiva na planilha experimental fatorial (2³) após o processo POA

Como o lixiviado estudado apresenta uma mudança físico-química, principalmente da carga orgânica em função da variação do pH, realizou-se um estudo complementar com o processo foto-Fenton Solar antes da etapa de precipitação, a fim de quantificar a matéria orgânica total presente no mesmo (co-precipitação) e a degradação efetiva do processo (LOURES, 2011) conforme mostra a Tabela 32.

Utilizou-se o aparelho TOC para quantificar o resultado da matéria orgânica antes e depois da precipitação, obtendo uma diferença do valor final de 65,86 mg C L⁻¹, sendo este o valor da carga orgânica precipitada.

Tabela 32 – Resultado de degradação efetiva do processo foto-Fenton solar.

EXP	% COT Real	Degradação Efetiva % COT	Fração Orgânica co-precipitada % COT
1	69,12	56,06	13,06
2	81,22	66,34	14,88
3	74,56	59,03	15,53
4	88,76	77,21	11,55
5	52,89	26,17	26,72
6	55,71	31,28	24,43
7	57,23	30,85	26,38
8	62,89	36,10	26,79
9	67,65	52,72	14,93
10	83,57	68,55	15,02
11	73,33	56,69	16,64
12	86,66	74,82	11,84
13	48,45	30,26	18,19
14	57,65	34,52	23,13
15	59,67	35,31	24,36
16	61,78	34,23	27,55
17	78,56	65,44	13,12
18	75,47	63,87	11,60
19	79,22	67,25	11,97

Durante a precipitação do hidróxido de ferro, espécies co-precipitadas (complexos de ânions e cátions) formaram hidróxidos absorvidos pela superfície de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por interação eletrostática aumentando a eficiência real do processo.

Nota-se através dos resultados apresentados, que a precipitação em meio alcalino influenciou o processo foto-Fenton Solar, devido à quantidade de matéria contida no precipitado.

Observa-se no experimento 4, onde ocorreu a maior degradação na planilha experimental em questão, que o efeito real de degradação do processo foto-Fenton Solar, em termos de porcentagem foi 77,21%, obtendo uma diferença de fração orgânica co-precipitada de 11,55% COT na degradação, mostrando uma grande significância no resultado de remoção do processo, em que apenas a filtração foi utilizada para sua separação.

5.4.3 Perfil da degradação do processo foto-Fenton Solar (Confirmação)

Para melhor discutir os resultados e visualização das Figuras 56 a 59 sobre o comportamento do processo foto-Fenton Solar na planilha de confirmação, dividiram-se as 9 condições experimentais e suas respectivas repetições em 4 blocos de intervalos com limites dos valores da remoção percentual de COT: (Bloco 1) 60% - (5, 6 e 7), (Bloco 2) 70% - (1, 8), (Bloco 3) 80% - (3, 17) e (Bloco 4) 90% - (2,4).

A Figura 56 mostra as condições experimentais que obtiveram remoções abaixo de 60% (bloco 1), pois estes foram executados em pH 4, onde ocorre alta taxa de co-precipitação, diminuindo a eficiência do processo. Também, verificou-se que a correlação entre os pontos analisados nas condições 6 e 7 estão acima de 0,97, mostrando através da equação, um perfil de decaimento de 1^a ordem. Contudo, a condição experimental 5 obteve uma correlação ($R^2 < 0,97$), devido a alguns pontos analisados terem alto desvio padrão ($d > 0,05$), ocasionados possivelmente pela diferença de radiação no momento da reação fotocatalítica.

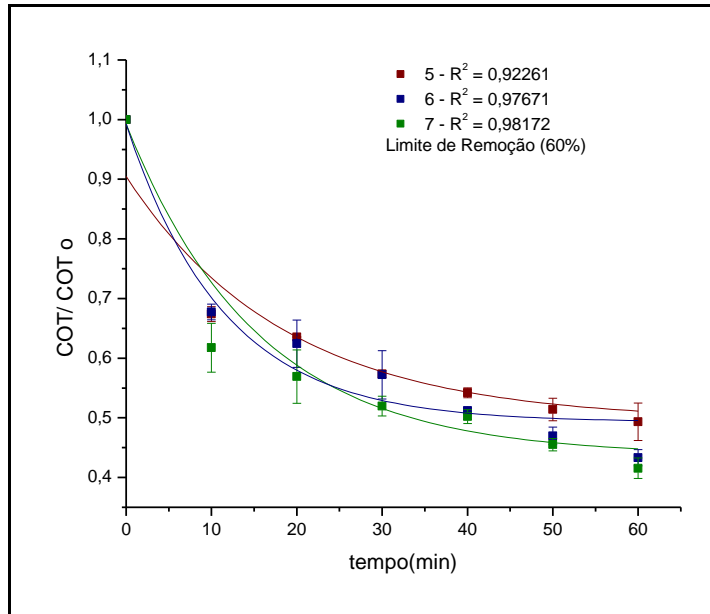


Figura 56 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (< 60%) (Bloco 1).

As Figuras 57, 58 e 59 mostraram as condições experimentais que obtiveram remoções de 70%, 80% e 90%, respectivamente. As condições experimentais apresentaram um perfil de 1ª ordem de acordo com a equação 53, devido a sua correlação ser maior que 0,99 e ao baixo desvio padrão ($d < 0,05$) verificado nas amostras analisadas durante o processo fotocatalítico.

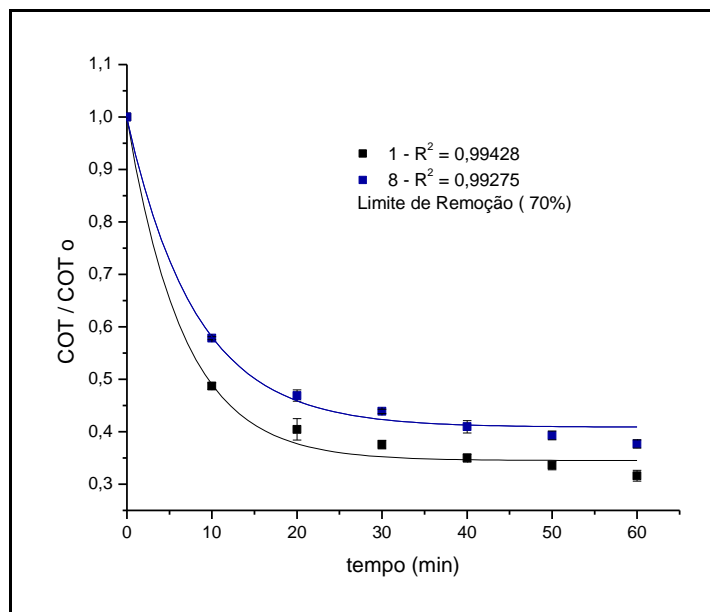


Figura 57 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (< 70%) (Bloco 2).

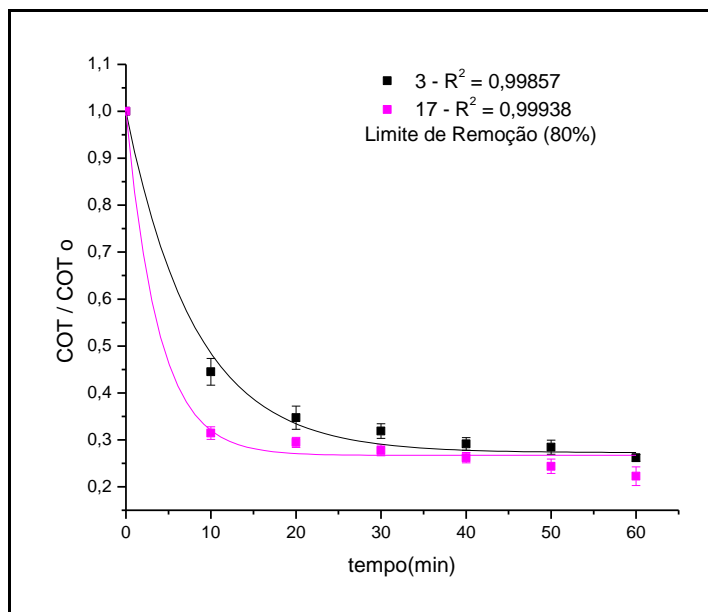


Figura 58 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (< 80%) (Bloco 3).

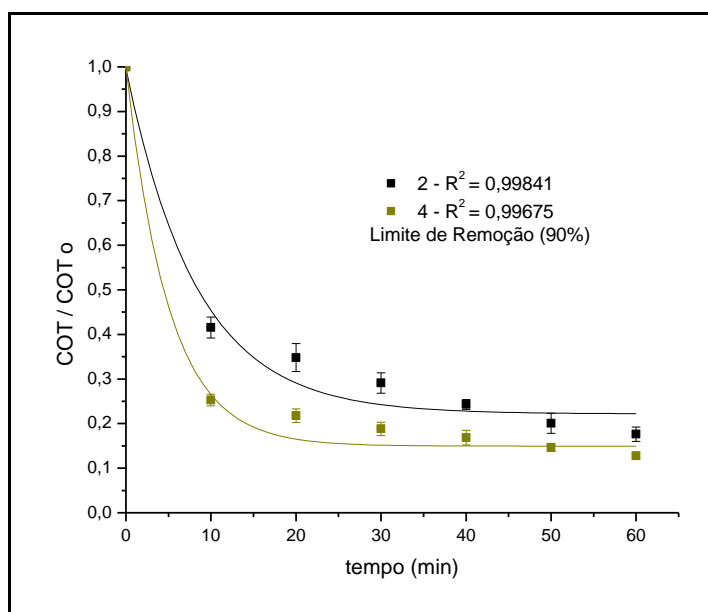


Figura 59 – Perfil da degradação do chorume no intervalo de remoção percentual (< 90%) (Bloco 4).

5.4.4 Avaliação econômica do processo foto-Fenton solar na planilha de confirmação (2³)

A avaliação econômica (consumo energéticos e reagentes) no tratamento do chorume de acordo com o planejamento fatorial (2³) considerou apenas o processo foto-Fenton Solar.

A energia consumida pelos equipamentos no processo foto-Fenton Solar, com duração de 1 hora de reação foram: pHmetro (PH21 pH/mV HANNA) e a bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T).

Essa estimativa de consumo energético dos equipamentos através do equipamento foi realizada ICEL ME-2500 (220V e 60 Hz) e certificada em conformidade com a numeração (201111011512). E a estimativa de consumo de reagentes de acordo com os níveis da planilha é: H₂SO₄ (98% m/m), NaOH (98% m/m), H₂O₂ (30% m/m) e FeSO₄ 7H₂O (98 % m/m).

O pHmetro consumiu 0,00082 KWh para o controle operacional e a bomba centrífuga, 0,0138 KWh para o fluxo de reação, totalizando 0,01462 KWh para todos os experimentos realizados.

A otimização na redução de COT foi avaliada através do cálculo final do consumo total (energia + reagente) à relação custo/benefício (menor é melhor), realizado em cada experimento, e pode ser encontrado nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33 – Quantidade de reagente consumida no processo foto-Fenton solar (1 hora).

Fase Operacional	Nível Operacional	Reagentes (g)			
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ 7H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH
Ajuste de pH	-1			7,8	
	0			4,5	
	1			-	
Reação foto-Fenton	-1	73,2	4,0	21,6	
	0	85,4	5,0	26,9	
	1	97,6	6,0	32,3	
Controle de pH	-1				1
	0				0,75
	1				0,5

Tabela 34 – Valores de consumo de reagentes e energia no tratamento de 3 L pelo processo foto-Fenton Solar na planilha de confirmação.

Experimentos	Consumo energia R\$/3L*	Consumo** Reagente R\$/3L	Valor total R\$/3L	Redução (%) COT	Relação R\$/ % red (x1000) ***
1	0,00473	0,270	0,2745	69,12	3,972
2	0,00473	0,344	0,3489	81,22	4,296
3	0,00473	0,277	0,2813	74,56	3,773
4	0,00473	0,351	0,3558	88,76	4,008
5	0,00473	0,268	0,2727	52,89	5,155
6	0,00473	0,342	0,3471	55,71	6,230
7	0,00473	0,275	0,2795	57,23	4,884
8	0,00473	0,349	0,3539	62,89	5,627
9	0,00473	0,270	0,2745	67,65	4,052
10	0,00473	0,344	0,3489	83,57	4,175
11	0,00473	0,277	0,2813	73,33	3,837
12	0,00473	0,351	0,3558	86,66	4,105
13	0,00473	0,268	0,2727	48,45	5,628
14	0,00473	0,342	0,3471	57,65	6,021
15	0,00473	0,275	0,2795	59,67	4,684
16	0,00473	0,349	0,3539	61,78	5,729
17	0,00473	0,310	0,3149	78,56	4,008
18	0,00473	0,310	0,3149	75,47	4,172
19	0,00473	0,310	0,3149	79,22	3,975

* 1KWh – R\$ 0,32357; Energia Elétrica – Portal Business Brasil.

** Cotação H₂SO₄ (98% m/m) R\$ 1,23 / Kg, NaOH (98% m/m) R\$ 3,69 / Kg, H₂O₂ (30% m/m) R\$ 3,05 / Kg e FeSO₄ 7H₂O (98 % m/m) R\$ 1,66 / Kg.

J K Comércio e Representação de Produtos Químicos Ltda 29/02/2012.

***Fator para avaliar a relação custo-benefício.

Analisando os resultados da Tabela 34, percebeu-se que o melhor resultado custo/benefício da planilha não está relacionado ao melhor rendimento de degradação. O melhor desempenho na degradação fotocatalítica foi 88,76% COT (experimento 4), e o seu resultado em custo/benefício não foi o melhor da planilha, devido ao seu alto consumo de reagentes, principalmente o H₂O₂ (30% m/m), obtendo 4^a menor relação custo/benefício (4,008) entre todos os experimentos. Entretanto, tornou-se mais viável que o melhor experimento da planilha de delineamento, devido ao seu baixo valor de custo total (RS 0,3558/3L) do processo, verificando, assim, viabilidade técnico-econômica para escalas maiores, levando-se em conta que a empresa que administra o aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP, atualmente transporta em média de 60000L/dia para a SAAEG (SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE GUARATINGUETÁ) realizar o seu pré-tratamento.

5.5 Comparação das planilhas de delineamento e confirmação

O processo analisado mostrou-se viável, através da avaliação econômica nas planilhas de delineamento e confirmação. Obtiveram expressivos resultados, tanto em eficiência na remoção da carga orgânica como na viabilidade econômica.

O melhor resultado da planilha de delineamento atingiu 82,12 % COT com custo de processo R\$ 0,3802 / 3L de chorume em 2 horas de reação fotocatalítica. Utilizou-se de acordo com a planilha: 72,8 g H₂O₂, 9,7 g Fe²⁺, pH (4,0) e período com radiação média (1000 μW/ cm²). Já o melhor resultado da planilha de confirmação atingiu patamares maiores em eficiência na remoção da carga orgânica, obtendo 88,76 % COT com custo de processo R\$ 0,3558 / 3L de chorume em 1 hora de reação. Diferenciou-se da planilha anteriormente mencionada, pois se utilizaram no processo essas condições experimentais: 97,6 g H₂O₂, 6,0 g Fe²⁺ e pH (3,0). A eficiência maior de remoção do resultado da planilha de confirmação foi devido à maior quantidade de oxidante no processo em pH (3,0), obtendo maior quantidade de radicais hidroxila (·OH) (PARSONS, 2005). Utilizou um intervalo de quantidade Fe²⁺ mais estreito que a planilha anterior evitando uma co-precipitação forçada de íons Fe²⁺ em Fe³⁺ antes de ocorrer a oxidação da carga orgânica (KANG, 2000). Essas quantidades utilizadas fizeram com que o processo em 1 hora fosse mais viável em termos técnicos e financeiros, comparados àquele apresentado anteriormente. Mesmo utilizando 24,8 g H₂O₂ a mais, o custo de seu processo tornou-se mais otimizado pelo tempo de reação e menor quantidade utilizada de outros reagentes.

6. CONCLUSÃO

Durante a etapa de caracterização do chorume *in natura* verificou-se que a razão DBO/DQO foi de 0,094, o que indica que existe uma recalcitrância, devido à presença de substâncias húmicas (macromoléculas) complexas, fato que mostra que o aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP está transitando da fase aeróbia para a fase anaeróbia. Os parâmetros de monitoramento ambiental como DQO, DBO, óleos & graxas, Nitrogênio Amoniacal, Cor e Turbidez estão bem acima do limite de descarte determinado pela legislação. Com essa mudança de fase no lixiviado cria-se uma grande dificuldade no tratamento biológico convencional, justificando, assim, a utilização dos POAs como pré-tratamento, principalmente a utilização do foto-Fenton Solar como uma alternativa viável, pois a radiação solar na região em períodos quentes mostrou-se viável por sua alta intensidade de radiação UV.

A placa de TiO_2 com $0,025 \text{ g/cm}^2$ mostrou-se ineficiente, trabalhando concomitantemente com o reagente Fenton, obtendo baixos valores de remoção de Carbono Orgânico Total (% COT) para este tipo de efluente (chorume). Desta forma, os planejamentos de delineamento e confirmação utilizaram apenas a placa branca sem pigmentação, que mostrou ser mais eficiente no pré-tratamento do chorume, aliada ao reagente Fenton.

O processo fotocatalítico mostrou um perfil de 1ª ordem ($R^2 > 0,99$), através da análise matemática dos blocos com maiores remoções percentuais, e verificou-se o efeito da dosagem do reagente Fenton com maior efeito significativo entre 30 a 40 minutos. Depois desse intervalo de tempo houve pouca variabilidade na remoção da carga orgânica.

A análise de Cromatografia Líquida (CLAE) confirmou que o processo fotocatalítico obteve uma remoção percentual de 64,55% em peso molecular, confirmando a eficiência do processo foto-Fenton solar na degradação do chorume.

Através da análise de TOC verificou-se a remoção percentual efetiva do processo fotocatalítico (77,21%) e a fração co-precipitada (11,55%) no melhor experimento da planilha de confirmação, mostrando-se significativo na remoção da carga orgânica.

Os resultados experimentais do planejamento fatorial experimental (2^3) mostraram que a fotocatalise homogênea atingiu, em caráter de confirmação, resultados significativos na remoção percentual da carga orgânica de chorume com 86,6% COT, 92,1% DQO, 58,3% DBO₅ e o aumento de sua biodegradabilidade para $(\text{DBO}_5/\text{DQO}) = 0,55$ (incremento de 428%) com o custo mais otimizado de 0,3558 R\$/ 3L. O chorume tratado nesse processo não atende a todos os limites da legislação, entretanto há possibilidade de este ser enviado a uma estação de tratamento de lodo ativado e, em seguida, descartado no corpo receptor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, Y. H. "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review." *Process Biochemistry*, N° 41, n 8, p. 1709-1721, 2006.

ALESSANDRO S.; STEFANO M. L., Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 609–614, 2009.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, R.M; ROSA, M. A. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 8, p. 818-824, 2004.

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.

ANALITICA. Coluna HPLC. In: CONSUMIVEIS para cromatografia e espectrometria. Catalogo 2007/2008 (CD).

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. *Catalysis. Today* v. 53, p. 51-59, 1999

APHA-AWWA. **Standart methods for examination of water and wastewater.** 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos Sólidos: Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

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.

BELTRAN, F. J.; RIVAS, F.J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. Stabilize leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. *Water Research*, v. 37, p. 4823-4834, 2003.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A.C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n 2/3, p. 235-242, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** 2nd ed. São Paulo: CETESB, 1993.

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

CAETANO, M. O. **Aplicação do reator de chicanas no tratamento de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos para remoção de nitrogênio amoniacal por “stripping”**. Dissertação (mestrado). 167 f. 2009.

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.

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.

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.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical . Biodegradability. **Water. Research**, 35v., n.4., 1047 p, 2001.

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.

CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; MUÑOZ, P.; RUIZ, R.; CHAMY, R.; VERGARA, C.; JEISON, D. "Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process." **Process Biochemistry**, v. 40, n.5, p. 1715-1719, 2005.

COLLINS, C. H.; BRAGA, C. H.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. 7.ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2006. 452p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#dbo>>, Acesso em: 20 abril. 2011.

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 2011.

CORDI, S.; ASSALIN, M.R.; DIEZ, M.C. ; DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químico e biológicos. **Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p. 97-115, jan/abr 2008.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**. v. 32, n. 1, p. 125-135,1998.

DENG, Y.; Englehardt, A. Treatment of landfill leachate by Fenton process – a review, **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.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: ELIMINACIÓN de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. La Plata: Rede CYTED, 2001.Cap. 1.

DUPONT DO BRASIL S.A. **Tintas e Vernizes**. Apostila Curso Básico de Tintas. 2008.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1988. 602 p.

FARIA, E. A.; RODRIGUES, I. C.; BORGES, R. V. **Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínio em Minas Gerais**. Trabalho de conclusão de Curso (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente), UFMG, Belo Horizonte, 2004.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada o tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUTOTA, L. T; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Quim. Nova**, 23, 504, 2000.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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.

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.

GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Pho-Fenton Processes for Effluent Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 8, p. 1134–1139, 2007.

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.

HARVEY, D. Química analítica moderna. McGraw-Monte, 2000.

HERMOSILLA, D; CORTIJO, M; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Sci. Total. Environ.** 407, 3473–3481, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA-IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**, Rio de Janeiro, 247p. 2008.

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 Reaserch**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

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

KIM S.; GEISSEN S.; VOLGEPohl A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science Technology**. V.35, p. 239–248, 1997.

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**. A 43, 619-626, 2008.

KOH, I.O; CHEN-HAMACHER, X.; HICKE, K.; THIENANN, W. Leachate treatment by combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry**, v.162, 261-271, 2004.

KURNIAWAN, T. A. **Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment**. Department of Applied Biology and Chemical Technology and Lo Ka Chung Hong, China. 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, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M.C.S.; JUNIOR, W. R. M. **Tratamento de lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton**. Artigo técnico. 2006.

LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 79 – 86, 1991.

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, 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 Analítica**, v. 25, p. 52-57, 2006.

LIN, S.H., KIANG, C.D. Combined Physical, Chemical and Biological Treatments of Wastewater Containing Organics from a Semiconductor Plant. **Journal of Hazardous Materials**. B: 159-171, 2003.

LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN, L.; YATES JR, J. T., Photocatalysis on TiO_2 surface: Principles, Mechanisms and Selected Results. **American Chemical Society**. V. 95, p. 735-758, 1995.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**. V. 54, p.1005 - 1010, 2004.

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.

MADIGAN, M. T.; MARKITO, J. M.; PARCKER, J. **Microbiologia de Brock**, SP: Pearson Pretice Hall, 2004.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, 2002.

MAKHOTKINA, O.A.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHK, E.V., Water Delignification by Advanced Oxidation Processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-Fenton Assisted Reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2009.

MÁXIMO, V. A., **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis**. Dissertação (Mestrado), UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

METCALF E EDDY. **Waste Engineering**, NY: McGraw Hill, 2003, 1334 p.

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**. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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.

MORAVIA, W. G. **Estudo de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. Dissertação (Mestrado) apresentado ao Programa de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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) apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2004.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Curitiba, Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, 2004.

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.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2nd ed. United Kingdom, 2005.

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⁺**. 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.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN, N. **Chemosphere**, v. 38, p. 835, 1998.

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.

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. 2nd ed. New York: Editora Prentice Hal, 1989.

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, 1986.

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

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

RAMOS, S. I. P. **Sistematização técnico-organizacional de programas de gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos em municípios do estado do Paraná**. Dissertação (Mestrado de Ciências)., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2004.

REINHART, D. R. Full-scale experiences with leachate recirculation landfills: case studies, **Waste Management & Research**, v. 14, pp 347-365, 1996.

REGO, D. R.; NASCIMENTO, F. C.; AVERNA, F. R. J.; IDA, H. **Lixão de Franco da Rocha: Uma reflexão a respeito dos impactos e aspectos ambientais gerados**. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Saúde Pública da USP, 2002.

RENOU, S., POULAIN, S., GIVAUDAN, J. G. AND MOULIN, P., Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis, **Journal of Membrane Science**, v. 313, p. 9-22, 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**. Dissertação (Mestrado em Ciências), PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SÁ, L. F. **Evaporação natural do lixiviado do aterro da Muribeca através de um destilador solar**. Dissertação (Mestrado em Ciências), UFPE, Recife, PE, 2008.

SALAS, H.; MARTINO, P. **Metodologias Simplicadas para la Evaluación de Eutroficación en Lagos Cálidos Tropicales**. Programa Regional CEPIS/HPE/IOPS, Versão revisada, 2001, 51p.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. Exame de Qualificação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

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

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 Ativados**. 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 (Doutor em Ciências), 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., 16p. **Anais**, MG, Brasil, 2007. B.H.

SOUZA, A. L. **Efeito do Íon Metálico Férrico na Catálise do Processo de Ozonização do Chorume Proveniente do Aterro Sanitário da Cidade de Cachoeira Paulista-SP** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 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.

SPERLING, M . V. **Lodos Ativados**, 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

STROOT, P. G.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. “Anaerobic Condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions – I. Digester Performance”, **Water Research**, v. 35, p. 1804 – 1816, 2001.

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**, v. 3, 2004.

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.

TELLES,C.A.S. **Processos Combinados para o Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário**. 22-23f.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

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.

VOGEL, ARTHUR ISRAEL. **Química Analítica quantitativa**. 5. ed. São Paulo, 1981.

VON GURTEN, U. **Water Research**, v. 37, p. 1443, 2003.

WANG, Z.-P.; ZHANG, Z.; LIN, Y.-J.; DENG, N.-S.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 2887, p. 1-7, 2002.

WU, J. J.; WU CHIH-CHAO; MA HONG-WEN; CHANG CHIA-CHI. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, **Chemosphere**, v. 54, p. 997-1003, 2004.

XU, Y. D.; YUE, D. B.; ZHU, Y.; NIE, Y. F. Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes, **Chemosphere**, v. 64, pp. 903 – 911 , 2006 .

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.

ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment fo landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 16-174, 2005.

ZHANG T., DING L., REN H., “Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 911-915, 2009.

ZOUBOULIS A. I., JUN W., KATSOYIANNIS I. A, “Removal of humic acids by flotation”, **Colloid Surf**, v. 231, p. 181-193, 2003.

ANEXOS**ANEXO A****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 obedeçam 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 B**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 mL L⁻¹ (cem miligramas por litro);

V - DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL 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 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

b) Bário - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

c) Boro - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

d) Cádmio - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

e) Chumbo - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

f) Cianeto - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);

g) Cobre - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);

h) Cromo hexavalente - 0,1 mL L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);

i) Cromo total - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);

j) Estanho - 4,0 mL L⁻¹ (quatro miligramas por litro);

k) Fenol - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);

l) Ferro Solúvel (Fe²⁺) - 15,0 mL L⁻¹ (quinze miligramas por litro)

m) Fluoretos - 10,0 mL L⁻¹ (dez miligramas por litro)

n) Manganês solúvel (Mn²⁺) - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);

o) Mercúrio - 0,01 mL L⁻¹ (um centésimo de miligrama por litro);

p) Níquel - 2,0 mL L⁻¹ (dois miligramas por litro);

q) Prata - 0,02 mL L⁻¹ (dois centésimos de miligrama por litro);

r) Selênio - $0,02 \text{ mL L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);

s) Zinco - $5,0 \text{ mL L}^{-1}$ (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 individualizadas, 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 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 (mg L ⁻¹)	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
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
Aldrin + dieldrin	D014	0,003**	309-00-2;60-57-1
DDT	D016	0,2	50-29-3
Endrin	D018	0,06	72-20-8
Heptacloro	D019	0,003	76-44-8
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
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
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
Cloreto	250,0
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
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
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (0,67 % m/v)	2,5 mL
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \text{ eq.L}^{-1}$	0,5 mL
H_2O (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 0 a 2131 mg L⁻¹. Em caso de amostras com DQO superior a 2131 mg L⁻¹, as amostras foram diluídas com água deionizada.

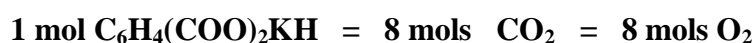
Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 1700 mg L⁻¹, que deve apresentar uma concentração de DQO de 2131 mg O₂ L⁻¹. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de biftalato de potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 1700 mg L⁻¹ tem a seguinte proporção:

$$1700 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = 3,40 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



$$204,22 \text{ g mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad 8 \times 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$3,40 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 4,262 \text{ mg}$$

Então, a concentração de O₂ expresso em mg/L será:

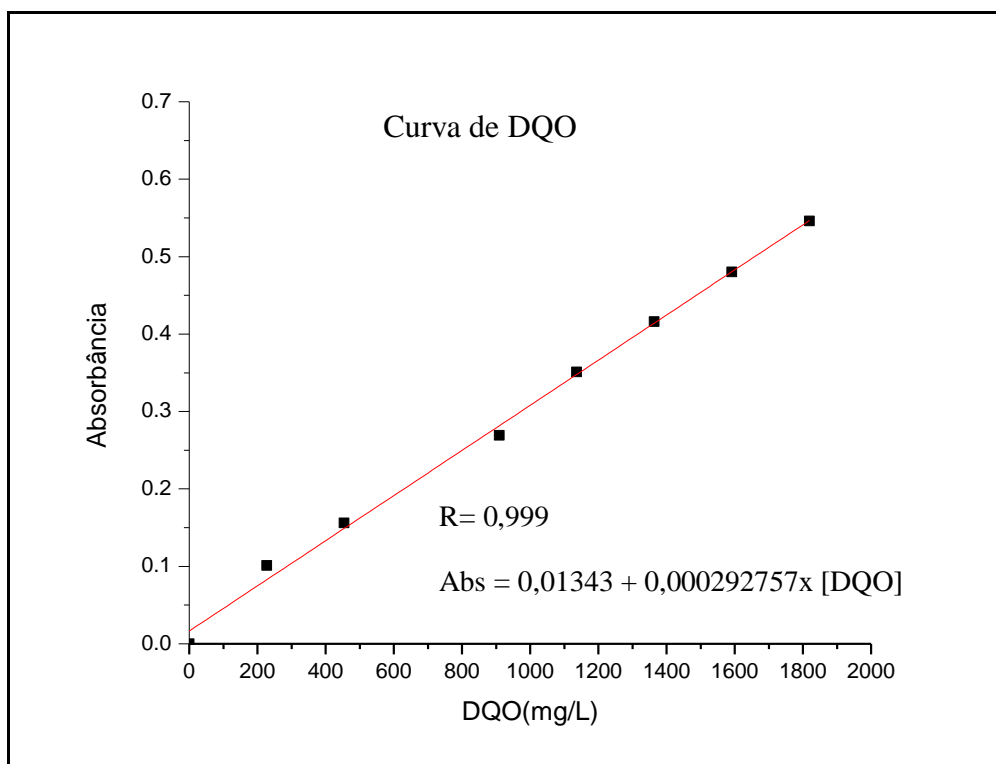
$$\text{CO}_2 = \frac{m_{\text{O}_2} \times 1000}{V_{\text{amostra}}} = \frac{0,004262 \times 1000}{0,002} = 2131,0 \text{ mg L}^{-1}$$

diferentes do padrões, diluídos a partir da solução de biftalato de potássio preparada, conforme mostra a Tabela D2.

Tabela D2 – Preparo da curva analítica para determinação de DQO alto teor.

Pontos	Conc. Biftalato (mg L ⁻¹)	Concentração O ₂ (mg L ⁻¹)	Absorvância
Branco	0	0	0,000
1	227,1	200	0,101
2	454,3	400	0,156
3	909,5	1200	0,269
4	1136,8	1400	0,351
5	1364,2	1600	0,416
6	1591,4	1800	0,481
7	1818,9	2000	0,546

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.

**Figura D1-** Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO.

ANEXO E

Metodologia de DBO (LIMA et al., 2006)

Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$

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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, 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 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, 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-escura, devido à formação do complexo solúvel $[I_2/\text{amilose}]$. Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escura 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 microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do *Seed*. Agitou-se a solução durante 1 hora.

Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar.

Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o “seed”

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução seed, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO.

Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções *seed* (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra *in natura*, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação de 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).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{frasco} \times dil}{V_{aliqu}} \quad (E5)$$

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_{aliqu}: volume de amostra utilizada para os testes (mL);

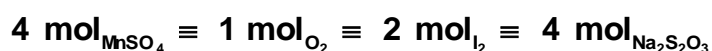
O teste com o branco é, de certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O₂ consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

A seqüência 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 seqüência.

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:

$$0,025 \text{ mol L}^{-1} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(\text{g})}{32 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = 0,20 \text{ mg O}_2$$

Então, a concentração de O₂ 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 Na₂S₂O₃ 0,025 mol L⁻¹ consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a 1 mg L⁻¹ O₂.

ANEXO F

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de Fe^{2+} pelo método fenantrolina (Standart Methods)

Preparo dos Reagentes

- Solução padrão de Acetato de Amônio: para a preparação do tampão de Acetato de Amônio foram adicionados 62,5 g de acetato em 37,5 mL de água deionizada e, posteriormente, colocados 175 mL de ácido acético concentrado.
- Solução de Fenantrolina: foram dissolvidos 250 mg de fenantrolina monohidratada em 250 mL de água deionizada aquecida a 80 °C, guardado em frasco âmbar e conservado em geladeira.
- Solução de Íon Ferroso (Padrão Secundário) a 200 mg L^{-1} : dissolveram-se 0,9950 g do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 20 mL de H_2SO_4 concentrado em 50 mL de água deionizada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o volume com água deionizada. Por ser um padrão secundário, a solução de ferro deve ser padronizada.

Aferição do padrão do íon ferroso

Para a aferição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota de 100,0 mL da solução de ferro, juntamente com 10 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1 v/v) e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta solução é titulada com solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 eq L^{-1}), através de uma bureta de 25,00 mL, até obter uma coloração do meio reacional violeta, devido a oxidação do indicador a difenilcarbazida.

Preparo dos padrões para a curva analítica e das amostra

Em nove balões volumétricos de 25,0 mL adicionaram-se 2,5 mL da solução padrão de acetato de amônio. Em seguida, adicionaram-se 1 mL da solução de fenantrolina. A adição de padrão obedeceu a uma razão de 0,05 mL até 0,75 mL, em um total de dez pontos para a elaboração de curva de calibração mais o branco analítico, conforme mostrado na Tabela F 1.

Após a adição de todos os reagentes, completou-se o volume dos balões com água deionizada. A reação ocorreu na ausência total de luz por 15 a 20 minutos. Em seguida, as medidas espectrofotométricas foram realizadas em 510 nm.

Tabela F 1 - Absorvância do complexo ferroso em função da massa de Fe^{2+} adicionado.

Pontos	m Fe^{2+} (μg)	V (μL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0,0	0,000
1	11,21	50	0,066
2	22,64	100	0,184
3	38,12	150	0,265
4	50,03	200	0,372
5	62,53	250	0,487
7	72,19	300	0,548
8	83,24	350	0,623
9	106,36	400	0,792

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas massa de íon ferroso expresso em μg (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.

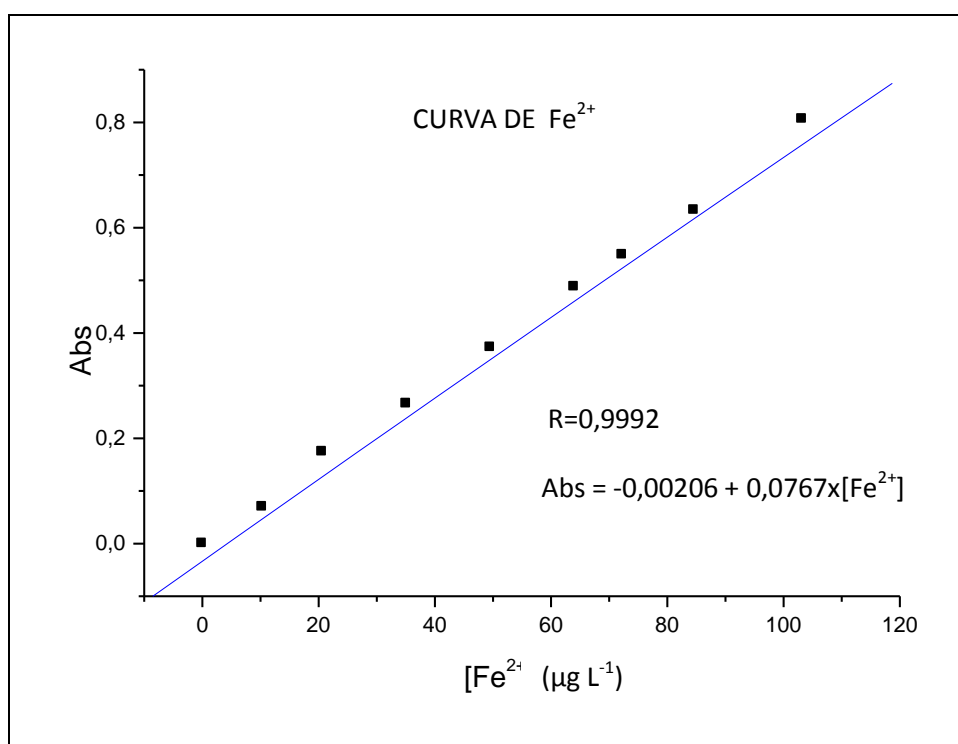


Tabela F1- Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Ferro(Fe^{2+})

Observa-se na Figura F 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

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 HgI_2 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 NH_4Cl 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- NH_3).
- 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- NH_3).

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 H_2SO_4 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 idêntica 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.

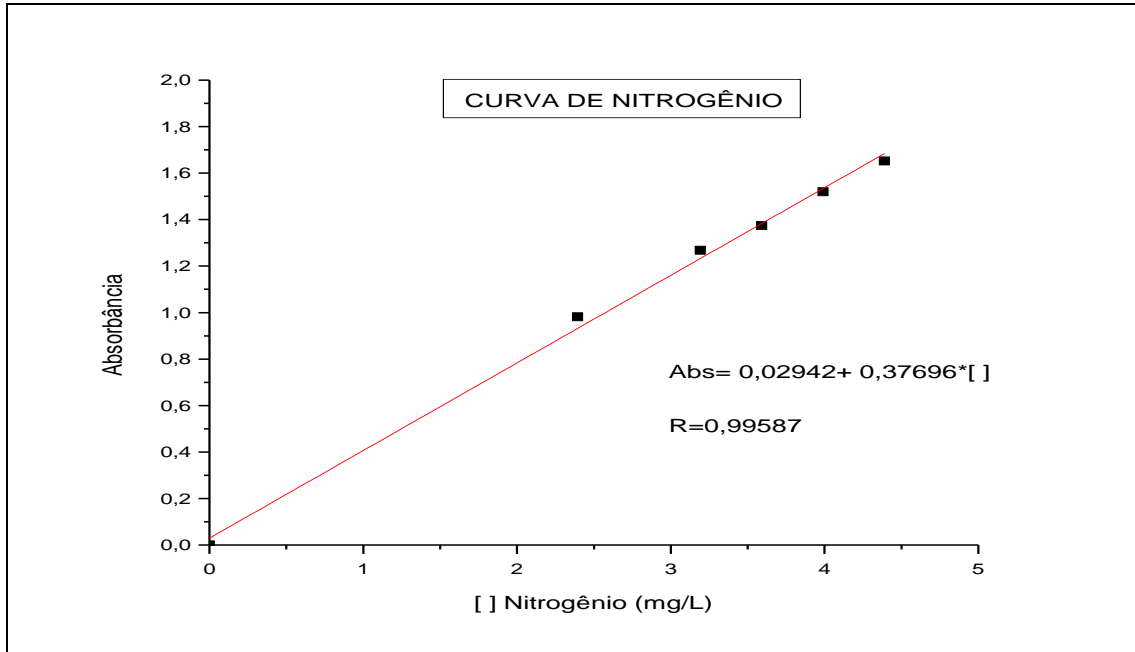


Tabela F1- Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Nitrogênio

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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ em 300 mL de água deionizada;

Solução B: dissolveram-se 1,25 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) 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 KH_2PO_4 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 $\text{PO}_4^{3-}\text{—P}$.

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

Procedimentos empregados para a determinação de H₂O₂ residual

O procedimento analítico consistiu em adicionar uma alíquota de 2,0 mL da amostra em um balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 1,0 mL de solução de metavanadato de amônio a 0,1 mol L⁻¹, em meio ácido (H₂SO₄ 12 eq L⁻¹), sendo, em seguida, após completar o volume com água deionizada, realizada a medida da absorvância em 450 nm em um espectrofotômetro modelo Bel Photonics. A concentração de H₂O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de H₂O₂. Uma solução diluída de água oxigenada foi previamente padronizada por titrimetria de permanganatometria, onde por diluição com água deionizada, preparou-se soluções padrão de H₂O₂ com concentrações de 3000 a 1,5.10⁶ µg L⁻¹. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1,5.10⁶ µg.L⁻¹ foram utilizadas menos volume ou alíquotas diluídas. Os resultados foram expresso em µg L⁻¹ H₂O₂.

Tabela II – Valores das concentrações do padrão de H₂O₂ e respectiva absorvância

Pontos	[H ₂ O ₂] (µg L ⁻¹)	V (µL) Padrão	Absorvância
Branco	0	0	0
1	41,3175	75	0,070
2	55,09	100	0,142
3	110,018	200	0,127
4	165,27	300	0,208
5	220,36	400	0,254
6	385,63	700	0,446
7	440,72	800	0,493
8	605,99	1100	0,686

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de H₂O₂ expresso em µg 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 I 1.

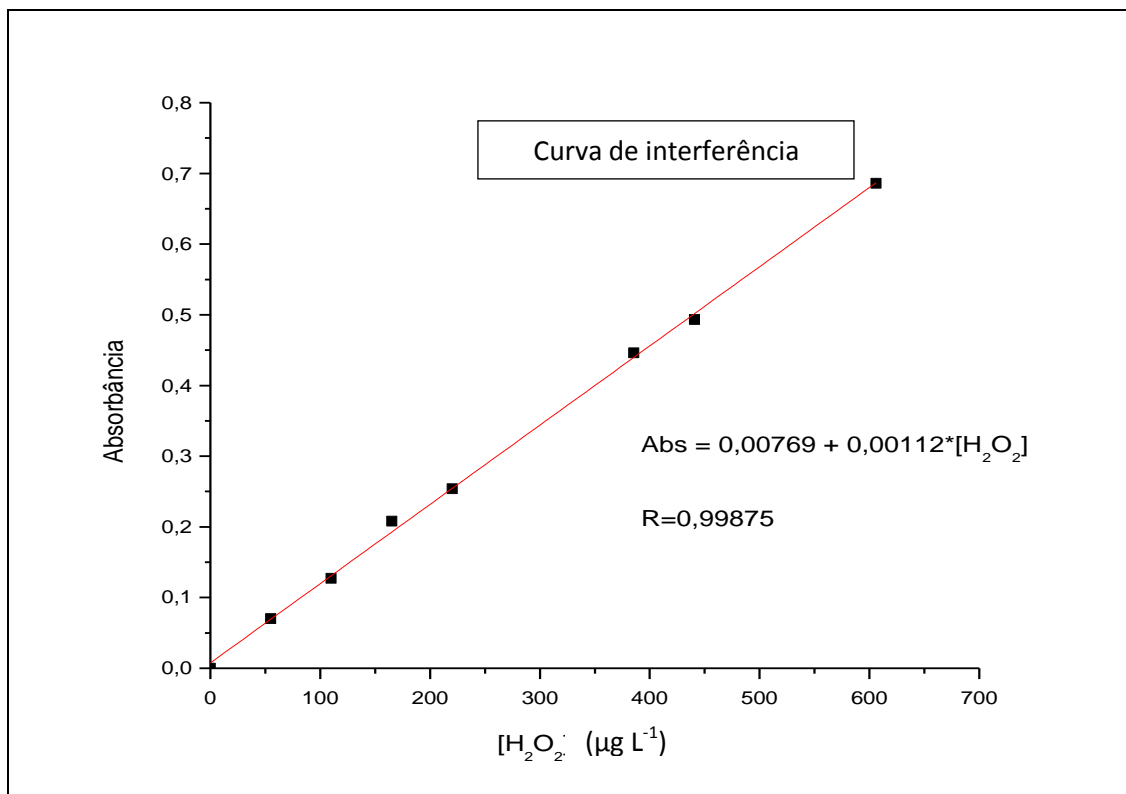


Figura I 1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de H₂O₂ residual

Observa-se na Figura I 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO J

Descrição de equipamentos, insumos e procedimentos empregados para a determinação do Peso Molecular

Aparelhagem e reagente

O cromatógrafo líquido utilizado para as análises foi um CLAE Shimadzu, equipado com um detector por índice de refração IR @ 32x. O sistema tem um auto-injetor Shimadzu Sil-9A, no qual se injetaram 20 μL da amostra. As separações cromatográficas foram feitas com uma coluna Aminex™ HPX-87H, 300 mm X 7,8 mm (Marca: BIO-RAD). A eluição isocrática foi realizada com um fluxo de 0,60 mL min^{-1} com uma solução de 0,005 eq L^{-1} H_2SO_4 , pressão de 60 psi e temperatura de 25 °C.

Preparo das amostras para determinação por HPLC

O procedimento utilizado é uma adaptação da metodologia de preparo de amostra para análise em HPLC utilizado pelo Laboratório de Materiais Lignocelulosicos do Departamento de Biotecnologia (LOB) da EEL - USP. O procedimento analítico é descrito abaixo.

As amostras ($n = 38$) foram homogeneizadas e condicionadas a 25 °C, utilizando-se ultrassom por 40 min para melhor homogeneização e solubilização do material em suspensão. Para a preparação das soluções, retiraram-se alíquotas de 2,0 mL, transferindo para Erlenmeyer 100 mL, condicionando-se a $\text{pH} = 1$ com adição de H_2SO_4 e tampando-os, posteriormente, com rolhas de algodão e gaze. Em seguida, fez-se a autoclavagem das amostras por 30 minutos a 1 atm, de maneira a degradar os polissacarídeos e oligossacarídeos a monômeros. Após resfriamento, filtraram-se as amostras em papel de filtro (Wathman, 6 Φ), previamente tarados, para a determinação da massa residual, e o papel foi lavado com 40 mL de água deionizada, de maneira a garantir a exatidão analítica. O filtrado foi recolhido em balões de 100,0 mL e avolumado. Por fim fez-se a filtração das amostras contidas no balão com uso de filtro Seppak (C18) e o material eluído era, então, levado para análise no CLAE.