

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 102

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DO ATERRO SANITÁRIO DA MURIBECA (PE)**

Geraldo Martins Rodrigues Filho

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DA MURIBECA
(PE)

GERALDO MARTINS RODRIGUES FILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dsc. Valdinete Lins da Silva

Co-orientador: Prof. Dsc. Maurício A. da M. Sobrinho

Recife

Outubro/2007

R696d

Rodrigues Filho, Geraldo Martins

Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Muribeca / Geraldo Martins Rodrigues Filho.- Recife: O Autor, 2007.

xvi, 111 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

Inclui bibliografia e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Processo Oxidativo Avançado (POA)
3.Fenton 4.Lixiviado. Título.

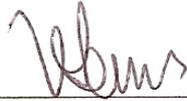
UFPE

660.2

CDD (22. ed.)

BCTG/2007-132

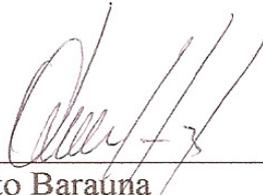
Dissertação de Mestrado defendida em 01 de outubro de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Profa.Dra. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Osmar Souto Baraúna
Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco - ITEP

*“Vencer não é nada, se não se teve muito trabalho;
fracassar não é nada se fez o melhor possível.”*

Nadia Boulanger

AGRADECIMENTOS

A Deus, que está sempre comigo e tem me ajudado todos os dias.

Aos meus pais Zélia da Silva Rodrigues e Geraldo Martins Rodrigues que me deram a vida e educação, para alcançar meus objetivos.

À professora Valdinete Lins da Silva, pela orientação, incentivo, competência, dedicação, companheirismo, amizade e carinho transmitidos no decorrer deste trabalho.

Ao professor Mohand Benachour, pela ajuda na interpretação de resultados do trabalho e por disponibilizar o (TOC).

Ao professor Nelson pela grande ajuda na modelagem do processo.

Aos meus amigos, Natanael Soares e Otidene Rossiter, pelo incentivo à pesquisa, companheirismo, o carinho e apoio nos momentos difíceis em que passei.

A Ana Maria, Técnica do LEAQ, que muito me ajudou neste trabalho tanto, para enfrentar as dificuldades encontradas nessa trajetória a quem desejo muitas felicidades e realizações.

Aos colegas de laboratório e turma: Ana Maria, Lêda, José Edson e Daniela, pela ajuda, esclarecimento, alegria e companheirismo.

A todos do LAMSA, em especial a Lilian pela análise de metais.

Aos colegas do LEAQ e em especial a Diogo, aluno voluntário, pela amizade e valiosa colaboração na realização da parte experimental deste trabalho.

A Flávio, secretário do curso de pós-graduação no DEQ pela atenção, dedicação e paciência comigo.

Aos funcionários que trabalham no Aterro Sanitário da Muribeca - Pe, que direta ou indiretamente colaboraram, principalmente Eduardo e Ingrid pela disposição.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química que me recebeu de braços abertos e em especial ao coordenador no período Prof. Dr. Néilson Medeiros.

À Fundação Capes pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa, pois sem o mesmo, seria quase impossível desenvolvê-la.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O crescimento urbano e a industrialização vêm provocando o aumento da geração de resíduos sólidos contribuindo para a poluição do ar, da água e do solo. A decomposição desses resíduos gera um líquido denominado lixiviado, cuja composição é variada e complexa. A presença de diversos poluentes no lixiviado impõe a necessidade de um tratamento adequado antes de seu lançamento no corpo receptor. Uma grande variedade de processos físicos, químicos e biológicos é empregada no tratamento desses lixiviados. O lixiviado de aterros sanitários é geralmente tratado por processos biológicos para remoção da carga orgânica presente no efluente. Algumas vezes se faz uso de tratamento por combinação dos processos biológico e avançado. Nos últimos 20 anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm merecido destaque devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Através de um estudo de um planejamento fatorial em sistema de batelada avaliou-se as variáveis (pH, peróxido de hidrogênio e tempo) em 2 níveis, mais um ponto central em triplicata em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro. A resposta estudada foi a quantidade de matéria orgânica degradada em mg por Litro de grama de lixiviado. Para a otimização do processo, foi realizado um planejamento experimental, onde se buscou como respostas a maximização do percentual de redução da DQO e do teor de carbono orgânico total (TOC). Esta redução variou de 21,3 a 77,6% e 38,2 a 69,2%, respectivamente, para a DQO e para o TOC.

PALAVRAS – CHAVE: POA, Fenton, Foto-Fenton, Lixiviado.

ABSTRACT

The urban growth and the industrialization have been provoking the increase of the generation of solid residues contributing to the pollution of the air, of the water and of the soil. The decomposition of those residues generates a lixiviated liquid, the composition being varied and complex. The presence of several pollutants in the lixiviated liquid imposes the need of an adequate treatment before its release in the receiving body. A great variety of physical, chemical and biological processes is used in the treatment of these lixiviated liquids. The lixiviated liquid of sanitary embankments is generally treated by biological processes for removal of the emanating organic load present. However sometimes treatment takes place through a combination of treatments. In the last 20 years, the advanced oxidative processes (AOP) have been deserving prominence due to its high efficiency in the degradation of countless organic compositions and low operational cost. Through a study of factorial planning in a diversified system, the variables (pH, hydrogen peroxide and time) in 2 levels, plus a triplicate central point at random, were evaluated, with the purpose of obtaining an estimate of the pure experimental error. The response that was studied was the amount of organic matter degraded in mg per Liter of lixiviated gram. For the optimization of the process, an experimental plan was realized, where we searched for answers on the maximization of the reduction of the DQO percentile and of the total organic carbon (TOC) contents. This reduction varied from 21,3 to 77,6% and 38,2 to 69,2%, respectively, for DQO and for TOC.

KEY-WORDS: POA, Fenton, Fenton-Photo, Lixiviated liquid.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE NOMENCLATURAS	XIII
ABREVIATURAS	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	4
2.2. RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL	5
2.3. DESTINAÇÃO FINAL	7
2.4. GESTÃO E CUSTOS DE OPERAÇÃO	8
2.5. OS LIXIVIADOS.....	11
2.6. COMPOSIÇÃO DOS LIXIVIADOS.....	12
2.7. DEGRADABILIDADE	18
2.8. TRATABILIDADE DOS LIXIVIADOS.....	21
2.8.1. LODOS ATIVADOS.....	21
2.8.2. LAGOAS AERADAS.....	22
2.8.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	22
2.8.4. NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO	23
2.8.5. PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	23
2.8.6. TECNOLOGIA DE MEMBRANA	24
2.8.7. OSMOSE REVERSA	24
2.8.8. EVAPORAÇÃO	25
2.8.9. WETLAND.....	25
2.8.10. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
2.8.10.1. SISTEMAS HOMOGÊNEOS	28
2.8.10.2. SISTEMAS HETEROGÊNEOS	29
2.8.10.3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$	29
2.8.10.4. PRODUÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$ ATRAVÉS DO USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	30
2.8.10.5. PRODUÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$ ATRAVÉS DO USO DE $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	30
2.8.10.6. PRODUÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$ ATRAVÉS DO USO DE $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (FENTON)	31
2.8.10.7. PRODUÇÃO DE RADICAIS $\bullet\text{OH}$ ATRAVÉS DO USO DE $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (FOTO-FENTON)	32
2.8.10.8. FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE	32
2.8.10.9. PRESENÇA DE OXIDANTES AUXILIARES.....	32
2.9. CARACTERÍSTICAS DA FONTE LUMINOSA	34
2.9.1. RADIAÇÃO UV	34
2.10. EFEITO DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES FOTOQUÍMICAS	35
2.11. EFEITO DO PH SOBRE OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	36
2.12. PRESENÇA DE ÂNIOS NOS PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS	36
2.13. INFLUÊNCIA DO TIPO DE REATOR FOTOQUÍMICO	36
2.14. MONITORAMENTO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	37
2.15. PLANEJAMENTOS FATORIAIS.....	38
2.16. PLANEJAMENTO FATORIAL EM DOIS NÍVEIS.....	39
2.17. ANÁLISE DA VARIÂNCIA	40
2.18. MÉTODO DO VALOR P (PROBABILIDADE)	41
2.19. MODELO CINÉTICO.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. COMPOSIÇÃO DO LIXO	44
3.1.1. COMPOSIÇÃO DO ATERRO DA MURIBECA.....	44

3.2. MATERIAIS	45
3.3. MÉTODOS	47
3.4. PONTO DE COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL	47
3.5. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	48
3.6. REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	49
3.7. ANÁLISE DO TOC	49
3.8. ESTUDO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM BATELADA ATRAVÉS DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	52
4.2. TRATAMENTO NOS REATORES.....	55
4.3. REMOÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS	55
4.4. ANÁLISES EM REATOR DE LUZ BRANCA, NEGRA E SOLAR.....	56
4.4.1. REATOR DE LUZ BRANCA	57
4.4.2. REATOR DE LUZ NEGRA.....	60
4.4.3 REATOR DE LUZ SOLAR	64
4.5. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA DQO	69
4.5.1. RESULTADOS DA MODELAGEM.....	71
5. CONCLUSÃO	74
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
7. APÊNDICE	85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - SITUAÇÃO DO ATERRO DA MURIBECA APÓS RECUPERAÇÃO	4
FIGURA 2.2 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO – ETC	5
FIGURA 2.3 – GRÁFICO DA QUANTIDADE DE RESÍDUOS URBANOS GERADOS DIARIAMENTE NO BRASIL.....	7
FIGURA 2.4 – GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA DESTINAÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS NO BRASIL	8
FIGURA 2.5 - CONCENTRAÇÃO DOS LIXIVIADOS EM RELAÇÃO AO TEMPO	16
FIGURA 2.6 – ESTRUTURA PROPOSTA PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS	17
FIGURA 2.7 – ESQUEMA INTERNO DE UMA LÂMPADA FLUORESCENTE	35
FIGURA 3.1 – COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DO ATERRO DA MURIBECA	45
FIGURA 3.2 - REATOR COM LUZ NEGRA	46
FIGURA 3.3 - REATOR COM LUZ BRANCA	47
FIGURA 3.4 - ENTRADA DO SISTEMA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO	47
FIGURA 3.5 – COLETA DAS AMOSTRAS.....	48
FIGURA 3.6 – LIXIVIADOS UTILIZADOS PARA OS EXPERIMENTOS	48
FIGURA 3.7 – (A) LIXIVIADO BRUTO SENDO TRATADO COM H ₂ SO ₄ , (B) ÉTAPA DE FILTRAÇÃO	49
FIGURA 3.8 - EQUIPAMENTO TOC-V-CSH-SHIMADZU	50
FIGURA 3.9 – PHMETRO UTILIZADO NA ANÁLISE	51
FIGURA 4.1 - (A) LIXIVIADO BRUTO E (B) LIXIVIADO APÓS A PRECIPITAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	56
FIGURA 4.2 - LIXIVIADO APÓS TRATAMENTO POA EM REATOR COM LUZ BRANCA	57
FIGURA 4.3 - CARTA DE PARETO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REMOÇÃO DE DQO EM REATOR DE LUZ BRANCA	59
FIGURA 4.4 - CARTA DE PARETO DOS VALORES DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REDUÇÃO DE TOC EM REATOR DE LUZ BRANCA.....	60
FIGURA 4.5 – LIXIVIADO APÓS TRATAMENTO POA EM REATOR COM LUZ NEGRA	60
FIGURA 4.6 - CARTA DE PARETO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REMOÇÃO DE DQO EM REATOR DE LUZ NEGRA	63
FIGURA 4.7 - CARTA DE PARETO DOS VALORES DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REDUÇÃO DE TOC EM REATOR DE LUZ NEGRA.....	63
FIGURA 4.8 – (A) LIXIVIADO BRUTO E (B) LIXIVIADO APÓS TRATAMENTO POA EM REATOR COM LUZ SOLAR	64
FIGURA 4.9 - CARTA DE PARETO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REMOÇÃO DE DQO EM REATOR DE LUZ SOLAR.....	67
FIGURA 4.10 - CARTA DE PARETO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS UTILIZANDO COMO RESPOSTA A REDUÇÃO DE TOC EM REATOR DE LUZ SOLAR.....	68
FIGURA 4.11 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MATÉRIA ORGÂNICA DO LIXIVIADO MONITORADA PELA DQO	70
FIGURA 4.12 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO LIXIVIADO MONITORADA PELO TOC	70
FIGURA 4.13 – CURVA DA MODELAGEM E PONTOS EXPERIMENTAIS	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – ESTIMATIVA DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL	6
TABELA 2.2 – TIPO DA DESTINAÇÃO FINAL EM PERCENTUAL (%).....	8
TABELA 2.3 – TIPO E CUSTOS DA DESTINAÇÃO FINAL	9
TABELA 2.4 - ORIGENS DOS ÍONS ENCONTRADOS NO LIXIVIADO	13
TABELA 2.5 - PARÂMETROS E FAIXA DE VARIAÇÃO DO LIXIVIADO.....	14
TABELA 2.6 - DADOS TÍPICOS DA COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO PARA ATERROS NOVOS E ANTIGOS... 15	15
TABELA 2.7 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE ÁGUAS E SOLOS EM %	18
TABELA 2.8 – CONTEÚDO DE GRUPOS OXIGENADOS (MEQ/KG) DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE VÁRIOS SOLOS	18
TABELA 2.9 - BIODEGRADABILIDADE DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS PRESENTES NOS RESÍDUOS SÓLIDOS MUNICIPAIS.....	19
TABELA 2.10 – PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO E RESPECTIVA APLICAÇÃO	21
TABELA 2.11 - POTENCIAL REDOX DE ALGUNS OXIDANTES	26
TABELA 2.12 - SISTEMAS TÍPICAS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADAS.....	27
TABELA 3.1 - REAGENTES UTILIZADOS	45
TABELA 3.2 – VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³	50
TABELA 3.3 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO DO FATORIAL 2³	50
TABELA 4.1 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE LIXIVIADO	52
TABELA 4.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS NO LIXIVIADO	53
TABELA 4.3 – MÉDIA DAS AMOSTRAS TRATADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO.....	56
TABELA 4.4 - RESULTADOS DO TOC PARA REATOR COM LUZ BRANCA.....	57
TABELA 4.5 – EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ LUZ BRANCA	58
TABELA 4.6 – RESULTADOS DA DQO E TOC PARA REATOR COM LUZ NEGRA.....	61
TABELA 4.7 – EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ LUZ NEGRA	61
TABELA 4.8 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA CADA PONTO EM EXPERIMENTO NO REATOR COM LUZ SOLAR.....	65
TABELA 4.9 – EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA O REATOR COM LUZ SOLAR.....	65
TABELA 4.10 – CINÉTICA DOS DADOS OBTIDOS COM O EMPREGO DA LUZ SOLAR.....	69

LISTA DE NOMENCLATURAS

Símbolo	Descrição	Unidade
g	Aceleração da Gravidade	cm.s ⁻²
C _{0,b}	Biodegradabilidade	mg/L ⁻¹
TOC	Carbono Orgânico Total	mg/L ⁻¹
C	Concentração	mg/L ⁻¹
C _{TOC}	Concentração de Carbono Orgânico Inicial	M
k ₁	Taxa de reação da superfície intrínseca	
k ₂	Constante de adsorção no equilíbrio	
K _{obs}	Constante de velocidade da reação observada	min ⁻¹
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxigênio	mg/L ⁻¹
DQO	Demanda Química de Oxigênio	mg/L ⁻¹
ρ _L	Densidade do Líquido	g cm.s ⁻³
d _{vs}	Diâmetro da coluna	cm
C _i	Frações Inertes	mg/L ⁻¹
Λ	Lambda	nm
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio	mol
Φ	Rendimento quântico	(I)
-r _{TOC}	Taxa de fotomineralização do TOC	mM
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos	mg/L ⁻¹
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L ⁻¹
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg/L ⁻¹
SF	Sólidos Fixos	mg/L ⁻¹
SS	Sólidos Sedimentáveis	mg/L ⁻¹
SSF	Sólidos Suspensos Fixos	mg/L ⁻¹
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg/L ⁻¹
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L ⁻¹
ST	Sólidos Totais	mg/L ⁻¹
SV	Sólidos Voláteis	mg/L ⁻¹

TRH	Tempo de Retenção Hidráulica	d
US	Ultra Som	Hz
Ug	Velocidade do Gás Superficial	
v L	Viscosidade Cinemática Líquida	

ABREVIATURAS

UF	Ultra Filtração
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
ETL	Estação de Tratamento de Lixiviado
H ₁	Hipótese Alternativa
H ₀	Hipótese Nula
IBAM	Instituto Brasileiro de Administração Municipal
I	Intensidade Luminosa
LAMSA	Laboratório de Análises Minerais Solos e Água
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade
LH	Langmuir-Hinshelwood
pH	Potencial Hidroxiliônico
P	Probabilidade
POA	Processos Oxidativos Avançados
PNSB	Programa nacional de saneamento Básico
•OH	Radical Hidroxila
SBR	Reator Seqüencial em Batelada
RMR	Região Metropolitana do Recife
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S _{HS}	Substâncias Húmicas
t _s	Teste t de student

UV Ultra Violeta

1. INTRODUÇÃO

O crescimento urbano, a industrialização e a decorrente elevação dos patamares de consumo, vêm provocando o aumento da geração de resíduos sólidos, principalmente nas regiões metropolitanas, impondo grandes demandas, tanto pela quantidade, quanto pelas características dos resíduos gerados. A falta de uma política para o gerenciamento dos resíduos sólidos contribui para a poluição do ar, da água e do solo. A decomposição desses resíduos gera um líquido denominado lixiviado, cuja composição é variada e complexa. A presença de diversos poluentes no lixiviado impõe a necessidade de um tratamento adequado antes de seu lançamento no corpo receptor.

O lixiviado, gerado nos aterros sanitários e locais de disposição denominados lixões, apresenta grande variabilidade no tocante a sua composição química, que, por sua vez, depende de vários fatores como das condições geológicas locais e eventos climáticos diversos (SILVA, 2002).

Este líquido é atualmente um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos. Além de apresentar elevada carga orgânica, podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o lixiviado pode apresentar altas concentrações de poluentes tóxicos, como metais pesados, e microrganismos patogênicos, e a sua destinação inadequada pode colocar em risco a saúde pública. Portanto, se faz urgente o tratamento adequado desses líquidos lixiviados (ALVES & LANGE, 2004).

Algumas vezes, os processos físico-químicos são empregados em combinação com o tratamento biológico, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final, como metais pesados. A utilização desses métodos no tratamento do lixiviado pode levar à redução da carga orgânica, química e particulada ou até mesmo à eliminação dessas. Dentre os processos físico-químicos empregados atualmente, no Brasil, destacam-se os sistemas de coagulação, filtração e precipitação química. Entretanto, algumas vezes esses processos não apresentam uma boa eficiência na redução dos níveis de poluentes nos limites desejados.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos com as características como as apresentadas pelo lixiviado, isto é, volumes relativamente pequenos, elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), reduzida Demanda

Bioquímica de Oxigênio (DBO) e presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas. Esses processos são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso e altamente reativo oxidante, o qual pode promover a degradação de inúmeros poluentes, em tempos bastante reduzidos (PACHECO & ZAMORA, 2004).

Dentre os processos POA, o Reagente de Fenton utilizado nos POA's, uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro, é um dos processos mais utilizados.

Tendo em vista os problemas relacionados às características físico-químicas e biológicas e variação da composição de lixiviados de aterros sanitários, é necessário a busca de alternativas de tratamento eficientes dentro de um padrão de sustentabilidade técnica e econômica. Neste contexto, os processos oxidativos avançados são promissores, sendo empregados, mundialmente, no tratamento de águas residuárias, apresentando elevadas eficiências na remoção de poluentes orgânicos.

Este estudo tem como objetivo geral, tratar o lixiviado do aterro sanitário da Muribeca - Jaboatão do Guararapes, com os processos oxidativos avançados em termos da eficiência de remoção de matéria orgânica (Demanda Química de Oxigênio - DQO e Carbono Orgânico Total - TOC), sob influência de fonte luminosa distinta.

Como objetivo específico foi avaliada a influência das condições de reação, como pH, tempo de reação e dosagem de reagentes, na eficiência de tratamento em escala de bancada, utilizando um planejamento fatorial. Nesta linha de pesquisa, trabalhou-se o desenvolvimento de processos oxidativos avançados alternativos, para tratamento de efluentes líquidos, os quais removem a carga orgânica. Como também:

- Avaliar, em estudos cinéticos, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio;
- Determinar parâmetros cinéticos de bioretenção em batelada;
- Construir um modelo cinético e determinar as constantes envolvidas no processo.

Inicialmente, no Capítulo 2, está apresentada uma revisão bibliográfica definindo o lixiviado, sua geração e os processos envolvidos no tratamento.

O Capítulo 3 tratou dos materiais e métodos, onde foram descritos todos os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos empregados, tendo em vista a remoção da matéria orgânica do lixiviado do lixão da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes - Pe.

No Capítulo 4 estão apresentados os resultados e discussões e no Capítulo 5 as conclusões e considerações finais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Localização da área de estudo

A Região Metropolitana do Recife (RMR) conta com um aterro de resíduos sólido denominado Aterro da Muribeca. Este aterro fica localizado no município de Jaboatão dos Guararapes (RMR), distando 16 km do centro do Recife. A área de disposição está entre as seguintes coordenadas: 280.000 a 282.000 Leste e 9.096.000 a 9.098.000 Norte, ocupando uma área total de 60 hectares, com perímetro de 3.848 metros.

Esta área nem sempre funcionou de maneira controlada, pois sua utilização teve início em 1986, funcionando como um depósito de lixo a céu aberto, sem os devidos controles, prejudicando o meio ambiente. A partir de 1994, foi realizado um diagnóstico no local a fim de reconhecer o seu meio físico e através deste estudo foi possível um conhecimento mais detalhado da área, podendo com isso serem criadas estratégias de recuperação da área já degradada e um melhor uso de áreas que futuramente seriam utilizadas.

A área do aterro foi dividida em células com dimensões de 200m x 200m, conforme Figura 2.1 e espessura da camada de lixo variando de 20 a 30m. Essas células foram instrumentadas com objetivo de monitoramento e caracterização da massa de lixo.

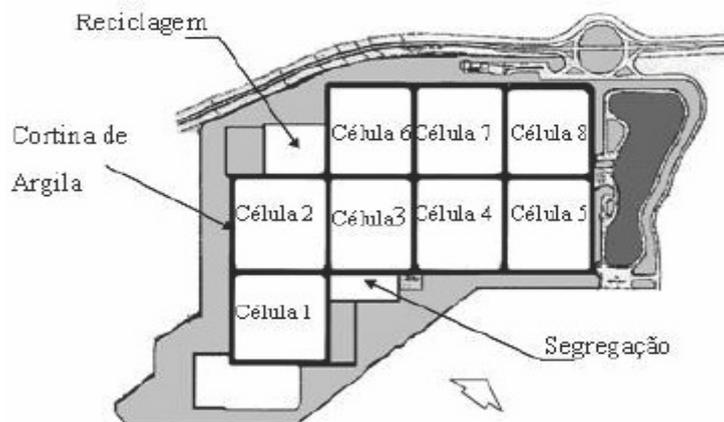


Figura 2.1 - Situação do Aterro da Muribeca Após Recuperação

Fonte: Lobo *et al.*, (2006)

A partir de 2001, foi implantado um novo projeto de recuperação do Aterro da Muribeca, a fim de aumentar o tempo de vida útil. A nova concepção teve por base o preenchimento das vias de acesso, unindo todas as células com o objetivo de alcançar a Altura de 73 m, garantindo a estabilidade dos taludes. Neste projeto também foram previstos a implantação da drenagem de lixiviado, a remoção dos catadores, a implantação do sistema de drenagem de águas pluviais e o sistema de tratamento de lixiviado (ETL), conforme Figura 2.2.

Estação de Tratamento do Lixiviado (ETL), Figura 2.2, é composta por um tratamento biológico realizado através de lagoas de estabilização (01 anaeróbia seguida de 03 facultativas) e por um tratamento bioquímico, realizado através da fitoremediação.



Figura 2.2 - Estação de Tratamento de Lixiviado – ETC

Fonte: (LOBO, 2006)

2.2. Resíduos Sólidos no Brasil

No Brasil, o serviço sistemático de limpeza urbana foi iniciado oficialmente em 25 de novembro de 1880, na cidade de São Sebastião do Rio de Janeiro, então capital do Império, o imperador D. Pedro II assinou o Decreto n°. 3024, aprovando o contrato de “limpeza e irrigação” da cidade.

O problema da disposição final assume uma magnitude alarmante. Mais de 80% dos municípios vazam seus resíduos em locais a céu aberto, em cursos d’água ou em áreas ambientalmente protegidas, a maioria com a presença de catadores entre eles crianças, denunciando os problemas sociais que a má gestão do lixo acarreta.

Com relação ao tratamento do lixo, existe um número bastante reduzido de unidades de compostagem e reciclagem instalada no País. Essas unidades utilizam tecnologia simplificada, com segregação de recicláveis em correias transportadoras e compostagem em leiras a céu aberto, com posterior peneiramento. Muitas unidades que foram instaladas estão hoje paralisadas por dificuldades dos municípios em operá-las e mantê-las convenientemente.

No Brasil, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB, 2000), se coleta cerca de 228.413 toneladas de resíduos sólidos diariamente, sendo 125.258 toneladas referentes aos resíduos domiciliares. A Tabela 2.1 apresenta a população brasileira e sua distribuição regional, a quantidade de resíduos sólidos gerados diariamente, a geração por pessoa e por região, e o percentual de resíduos gerados por região, onde se destaca a Região Sudeste, que é responsável pela geração de aproximadamente 62% dos resíduos sólidos no País.

Tabela 2.1 – Estimativa de Geração de Resíduos Sólidos no Brasil

	POPULAÇÃO TOTAL		GERAÇÃO DE RESÍDUOS TON./DIA		GERAÇÃO PERCAPITA
	Valor	(%)	Valor	(%)	(Kg/Hab/Dia)
Brasil	169.799.170		228.413	100,0	1,35
Norte	12.900.704	7,6	11.067	4,8	0,86
Nordeste	47741.711	28,1	41.558	18,2	0,87
Sudeste	72.412.411	42,6	141.617	62,0	1,96
Sul	25.107.728	14,8	19.875	8,7	0,79
Centro-Oeste	11.636.728	6,9	14.297	6,3	1,23

Fonte: PNSB (IGBE, 2000)

De uma forma geral estes valores são compatíveis com o levantamento realizado pela Secretaria de Desenvolvimento Urbano da Presidência da República, em 1998, quando foram obtidos os seguintes valores: 0,58 Kg/hab./dia para a Região Norte; 1,08 Kg/hab./dia para a Região Nordeste; 1,3 Kg/hab./dia para a Região Sudeste; 0,95 Kg/hab./dia para a Região Centro-Oeste; e 0,89 Kg/hab./dia para a Região Sul. Em

relação à geração de resíduos domiciliares temos pelo (PNSB, 2000) um valor médio nacional de 0,74 kg por habitante por dia. A Figura 2.3 mostra a quantidade de resíduos urbanos gerados diariamente no Brasil.

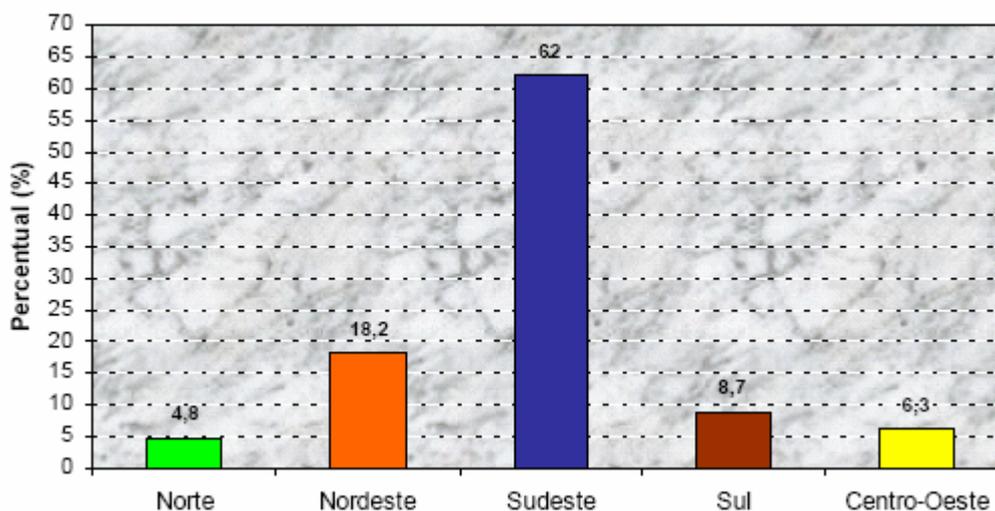


Figura 2.3 – Gráfico da quantidade de Resíduos Urbanos Gerados Diariamente no Brasil

Fonte: PNSB (IGBE, 2000)

2.3. Destinação Final

A Figura 2.4 e a Tabela 2.2 apresentam, respectivamente em ton/dia e em percentual, a destinação final dos resíduos sólidos domiciliares no Brasil, a partir de 1991 até o ano de 2000, baseados nos dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB). Observa-se que o aumento da quantidade de resíduos se acentua a partir de meados da década de 1990, quando houve uma redução nos índices inflacionários e um aumento de consumo por parte da população. De uma forma geral pode-se verificar um melhoramento nos cuidados relativos ao tratamento e destinação final, representado pela redução da quantidade de resíduos depositados em lixões e um aumento de aterros controlados e sanitários, além de um pequeno crescimento de outros tipos de tratamento, como a separação para reciclagem de materiais, compostagem da matéria orgânica e incineração de resíduos perigosos.

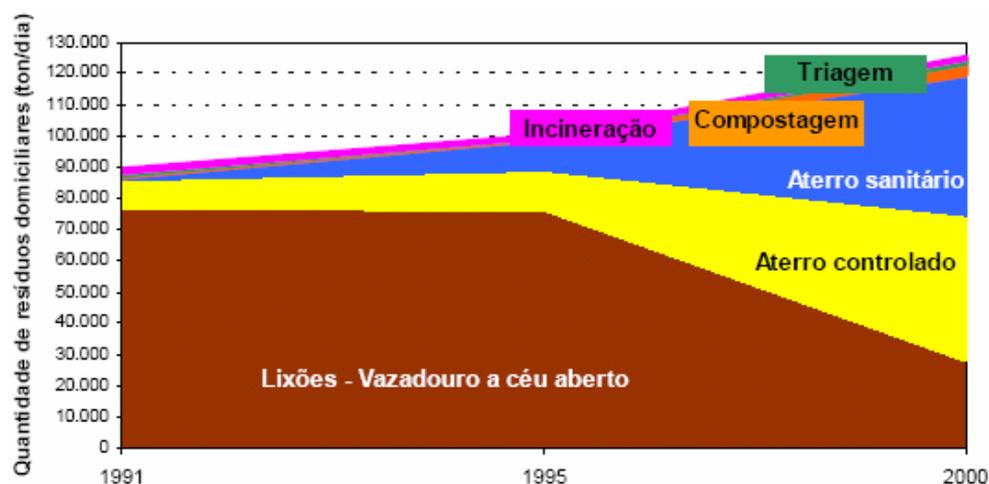


Figura 2.4 – Gráfico da evolução da destinação final dos resíduos no Brasil

Fonte: PNSB (IGBE, 2000)

Tabela 2.2 – Tipo da destinação final em percentual (%)

	Brasil	Norte	Nordeste	Sudeste	Sul	Centro-Oeste
Vazadouro a céu aberto	21,3	57,2	48,3	9,8	25,9	22,0
Aterro controlado	37,0	28,3	14,6	46,5	24,3	32,8
Aterro sanitário	36,2	13,3	36,2	37,1	40,5	38,8
Estação de compostagem	2,9	0,0	0,2	3,8	1,7	4,8
Estação de triagem	1,0	0,0	0,2	0,9	4,2	0,5
Incinerações	0,5	0,1	0,0	0,7	0,2	0,2
Locais não-fixos	0,5	0,9	0,3	0,6	0,6	0,7
Outra	0,7	0,2	0,1	0,7	2,6	0,2

Fonte: PNSB (IGBE, 2000)

2.4. Gestão e Custos de Operação

Os aterros sanitários existentes no país são na sua maioria operados pela iniciativa privada, contratada pelas prefeituras ou empresas municipais, sob a forma de terceirização. As prefeituras pagam pela quantidade, em peso, de lixo depositado no aterro.

A Tabela 2.3 apresenta o tipo, a responsabilidade da gestão e os custos de operação dos principais aterros do Brasil. Mais recentemente tem-se observado em alguns municípios brasileiros, uma tendência a um regime de concessão dos serviços

por um período mais longo, superior a 15 anos, onde as empresas concessionárias fazem o investimento com o projeto, licenciamento e infra-estrutura necessária à operação do aterro sanitário, podendo cobrar seus serviços à prefeitura ou diretamente aos usuários.

Tabela 2.3 – Tipo e Custos da Destinação final

Cidade	Tipo disposição final	Gestão	R\$/Ton
Recife-PE	Aterro Controlado da Muribeca	Municipal	6,04 ¹
Biguaçu-SC	Aterro Sanitário de Formaco	Terceirizada	Não Informado
Rio de Janeiro - RJ	Aterro Sanitário de Gramacho	Terceirizada	5,06 ¹
Rio de Janeiro - RJ	Aterro Controlado Zona-Oeste	Municipal	6,78 ¹
Fortaleza-CE	Aterro Sanitário de Caucaía	Terceirizada	5,80 ¹
Fortaleza-CE	Aterro Sanitário de Aquiraz	Terceirizada	7,20 ¹
Goiânia-GO	Aterro Sanitário de Goiânia	Terceirizada	10,00 ¹
Belo Horizonte – MG	Aterro Remediado de BH	Municipal	10,82 ¹
Porto Alegre-RS	Aterro Sanitário da Extrema	Municipal	18,00 ²
Porto Alegre-RS	Aterro Sanitário Metropolitano de Santa Tecla	Municipal	18,00 ²
Itaquaquecetuba-SP	Aterro Sanitário de Itaquaquecetuba	Terceirizada	Não Informado
Mauá-SP	Aterro Sanitário de Mauá	Terceirizada	Não Informado
São Paulo-SP	Aterro Sanitário São João	Terceirizada	18,00 ¹
Santo André-SP	Aterro Sanitário	Municipal	13,00 ¹
União da Vitória-PR	Aterro Sanitário	Municipal	17,46 ¹
Salvador-BA	Aterro Sanitário Metropolitano	Municipal	15,00 ¹
Palmas-TO	Aterro Sanitário	Municipal	90,00 ¹
Araguaína-To	Aterro Sanitário	Municipal	41,67 ²
Guaraí-TO	Aterro Sanitário	Municipal	33,33 ²
João Pessoa - PB	Aterro Controlado	Municipal	4,00 ²

1. Dados fornecidos em março de 2001; 2. Dados fornecidos em agosto de 2002

Fonte: PNSB (IGBE, 2000)

Segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2001), os lixões não atendem nenhuma norma de controle, portanto o ideal será a construção de aterros controlados que têm como finalidade a disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho.

Nos Aterros Sanitários a deposição dos resíduos é realizada de uma forma correta, com uma elevada capacidade de recepção e tratamento dos resíduos produzidos, de acordo com as normas de gestão em vigor. Geralmente a deposição dos resíduos no solo utiliza critérios de engenharia e normas específicas para a confinamento segura em camadas cobertas com material inerte, visando evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança ambiental e minimizar os impactos, buscando utilizar uma menor área e volumes possíveis.).

Segundo Leckie *et al.*, (1979) *apud* Qasim *et al.*, (1994) alguns fatores são relevantes para geração do percolado como: precipitação anual (intensidade, duração e frequência); escoamento superficial (topografia, camada de cobertura, vegetação, permeabilidade); infiltração, evaporação, transpiração, temperatura ambiente, umidade inicial, composição e densidade do resíduo, e a profundidade do aterro. A água que sai pela face inferior corresponde ao lixiviado. O lixiviado percola através de subcamadas da base do aterro e muitos dos componentes químicos e biológicos contidos originariamente podem ser removidos pela ação de filtração e adsorção do subsolo. Assim, este lixiviado deve ser tratado em sistemas específicos e seu projeto envolve: seleção do tipo de sistema de impermeabilização, concepção de redes de drenagem interna e projeto de instalações para remoção, coleta e retenção (HAMADA & MATSUNAGA, 2000).

De acordo com Oliveira & Pasqual (2000) *apud* Lins (2003), os resíduos sólidos, inicialmente, agem como uma esponja e simplesmente absorvem a água; entretanto, o material atinge um teor de umidade conhecida como capacidade de campo ou de retenção. Eles afirmam ainda, que qualquer acréscimo de água, resulta na percolação de igual quantidade de massa e que alguma percolação poderá se formar antes de atingida a capacidade de campo, uma vez que os resíduos, não sendo homogêneos, apresentam canais e alguns destes não absorvem a água prontamente.

Lins (2003) mostra que a capacidade de campo está diretamente relacionada com a composição física e peso específico do lixo, ou seja, a capacidade de retenção de líquidos o lixo reduz à medida que maior seja sua densidade.

2.5. Os Lixiviados

O lixiviado é formado pela infiltração da água das chuvas e pela degradação de compostos que percolam pela massa de lixo, carreando materiais dissolvidos ou suspensos, ou seja, ocorre a transformação dos resíduos em um líquido com elementos químicos em solução proveniente da digestão anaeróbia da matéria orgânica por ação das exoenzimas produzidas pelas bactérias. As condições de pluviometria, a quantidade e composição gravimétrica dos resíduos, a forma de cobertura do aterro, entre outros, são fatores que influenciam diretamente a geração e o tratamento de percolados.

Devido os riscos ambientais causados pelos Lixiviados é importante conhecer e monitorar esses líquidos percolados, visando o acompanhamento do processo de estabilização dos resíduos e minimizando estes riscos.

Torres *et al.*, (1997) definem o percolado, ou lixiviado, como sendo um líquido originado em locais como aterros sanitários ou lixões, proveniente da decomposição e da umidade dos resíduos sólidos que drenam e percolam através dos interstícios e das camadas de lixo proporcionando, dessa forma, uma série de reações e processos físico-químicos e biológicos de degradação.

Pessin *et al.*, (2000) relatam que o desenvolvimento da atividade microbiana no interior das células de aterramento, associado a fatores ambientais, é capaz de promover a percolação de quantidades significativas de lixiviado. Em função da elevada concentração de matéria orgânica e de metais, o lixiviado constitui-se um poluente extremamente agressivo ao ambiente, necessitando de tratamento anterior ao seu lançamento no corpo receptor.

Torres *et al.*, (1997) afirmam que, do ponto de vista de qualidade, o lixiviado apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica, medida como demanda química de oxigênio (DQO); demanda bioquímica de oxigênio (DBO); carbono orgânico total (TOC) e ácidos graxos voláteis (AGV), assim como apresenta, também, quantidades consideráveis de substâncias inorgânicas e metais pesados. Apresenta, ainda, variações de pH, altos teores de sólidos totais, sólidos dissolvidos, nitrogênio na forma amoniacal, etc.

2.6. Composição Dos Lixiviados

As concentrações de metais pesados nos lixiviados são da ordem de miligramas. È hoje aceito na comunidade científica que estes metais não representam o risco ambiental elevado que anteriormente lhe era atribuído. As concentrações de compostos xenobióticos são da ordem de microgramas. Os estudos deste compostos estão voltados aos efeitos adversos que estes provocam no ambiente aquático.

Para Reinhart & Grosh (1998) *apud* Paes (2003), as características físicas, químicas e biológicas do lixiviado dependem do tipo e composição dos resíduos aterrados, do grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro, profundidade dos resíduos aterrados e tipo de operação do aterro, entre outros.

Katsiri *et al.*, (1999) *apud* Kumar *et al.*, (2003), também afirmaram que a composição do lixiviado é função do tipo de resíduos (composição do lixo) depositados no aterro, do tamanho das partículas, do grau de compactação, da hidrologia da área, do clima, da idade do aterro e de outras condições específicas de cada local.

Segundo Pinto (2000), a qualidade e a quantidade de lixiviado e de gás produzidos dependem de fatores como: natureza do resíduo, distribuição espacial dos componentes orgânicos no aterro, disponibilidade de nutrientes, grau de compactação inicial, características químicas dos resíduos, fechamento das células e fechamento final do aterro.

Russo *et al.*, (2000) afirmam que, sendo o lixiviado um efluente particular, fatores como o local, a característica dos resíduos depositados, o tamanho das partículas, o clima, o método de exploração, o tipo e a qualidade das infra-estruturas de drenagem e impermeabilização influenciam e afetam as características quantitativas e qualitativas dos lixiviados. Estes autores dizem ainda que o conhecimento dessas características é de vital importância para definição de estratégias de gestão e procedimento de tratamento a serem adotados em projetos.

Gomes *et al.*, (1999) observaram grandes variações nos resultados das análises dos lixiviados provenientes de diferentes aterros sanitários ou lixões. As características dos lixiviados de aterros de resíduos sólidos variam marcadamente em função de fatores climatológicos e operacionais dos sítios (áreas). Contudo, a experiência demonstra que o lixiviado gerado em aterros bem operados, com efetiva fiscalização das cargas não-domiciliares, admitidas às legislações vigentes, apresentará como fundamentais demandas tratar a matéria orgânica e o nitrogênio (FLECK, 2003).

Segato, *et al.*, (2000) dizem que as cargas contaminantes dos lixiviados se compõem de muitas substâncias, entre as quais se podem destacar: substâncias orgânicas (medidas pelos parâmetros DBO₅, DQO e TOC); nitrogênio em todas as suas formas; metais (ferro, zinco, manganês, níquel, cobre, etc.) e os halogênios inorgânicos, carbonatos, cloretos, sulfatos, etc. A Tabela 2.4 apresenta alguns íons encontrados no lixiviado e suas possíveis origens, segundo os referidos autores.

Tabela 2.4 - Origens dos íons encontrados no lixiviado

Íons	Origens
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos;
PO_4^{-3} , NO_3^- , CO_3^-	Material eletrônico, latas tampas de garrafas;
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes;
Hg^{2+} , Mn^{2+}	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis);
Al^{3+}	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral;
Cl^- , Br^- , Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios -X;
As^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos.

Fonte: SEGATO *ECT al.*, (2000).

Chenicharo (2003), conclui que em decorrência da enorme heterogeneidade da composição dos resíduos sólidos urbanos, as concentrações dos diversos poluentes nos líquidos lixiviados possam se encontrar em uma ampla faixa, usualmente estimadas para diferentes idades de aterro. É possível verificar a faixa de variação dos parâmetros físico-químicos do percolado na Tabela 2.5, conforme consulta realizada no site do Ministério do Meio Ambiente (www.mma.org.br).

Autores como Tchobanoglous *et al.*, (1993) e Ehrig (1989) *apud* Lins (2003), mostraram que o percolado de um aterro varia na sua composição característica, entre as fases de degradação e as diferenças de idades (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 - Parâmetros e faixa de variação do lixiviado

Parâmetro	Faixa
pH	4,5-9,0
Sólidos Totais	2.000-60.000
Matéria orgânica (mg/L ⁻¹)	
Carbono Orgânico Total	30-29.000
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	20-57.000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	140-152.000
(DBO ₅)/(DQO)	0,02-0,80
Nitrogênio Orgânico	14-2.500
Macrocomponentes Inorgânicos (mg/L ⁻¹)	
Fósforo Total	0,1-23
Cloretos	150-4.500
Sulfatos	8-7.750
HCO ₃ ⁻	610-7.620
Sódio	70-7.700
Potássio	50-3.700
Nitrogênio Amoniacal	50-2.200
Cálcio	10-7.200
Magnésio	30-1.5000
Ferro	3-5.500
Manganês	0,03-1.400
Sílica	4-70
Elementos Traços Inorgânicos (mg/L ⁻¹)	
Arsênico	0,01-1
Cadmo	0,0001-0,4
Cromo	0,02-1,5
Cobalto	0,005-1,5
Cobre	0,005-10
Chumbo	0,001-5

Mercúrio	0,00005-0,16
Níquel	0,015-13
Zinco	0,03-1000

Fonte: Lins (2003)

Na tabela 2.6 é possível observar os dados típicos da composição do lixiviado para aterros novos e antigos.

Tabela 2.6 - Dados típicos da composição do lixiviado para aterros novos e antigos

Características	Valores (mg/l)	
	Aterros novos (menos de 2 anos)	Aterros antigos (mais de 10 anos)
DBO ₅	2.000-30.000	100-200
DQO	3.000-60.000	80-160
Sólidos Suspensos Totais	200-2.000	100-400
Nitrogênio Orgânico	10-800	80-120
Nitrogênio Amoniacal	10-800	20-40
Fósforo Total	5-100	5-10
Alcalinidade (CaCO ₃)	1.000-10.000	200-1.000
pH	4,5-7,5	6,6-7,5

Fonte: Adaptação de Tchobanoglous *et al.*, 1993 apud Hamada (2000)

A Figura 2.5 apresenta, segundo Farquhar (1988) *apud* Segato *et al.*, (2000), a variação de concentração do percolado em função do tempo, onde o lado esquerdo das curvas se aplica as concentrações de resíduos novos, enquanto o lado direito seriam as concentrações produzidas pelos resíduos mais antigos.

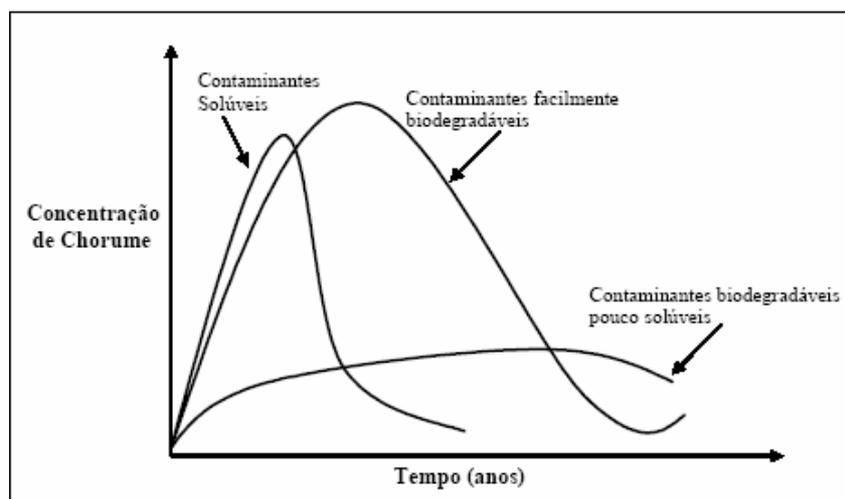


Figura 2.5 - Concentração dos lixiviados em relação ao tempo

Fonte: Farquhar (1988) apud Segato *et al.*, (2000).

O ácido húmico é um material orgânico formado pela agregação de pequenas moléculas presentes no solo, turfas e sedimentos originados de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade de síntese dos microrganismos.

O ácido húmico é constituído por dois componentes principais: anéis aromáticos derivados de lignina e nitrogênio de origem protéica de microrganismos. Além desses dois componentes, o ácido húmico apresenta grupos carboxílicos em sua estrutura, a qual é formada por cerca de 58% em carbono. A estrutura proposta para os ácidos húmicos está representada na Figura 2.6.

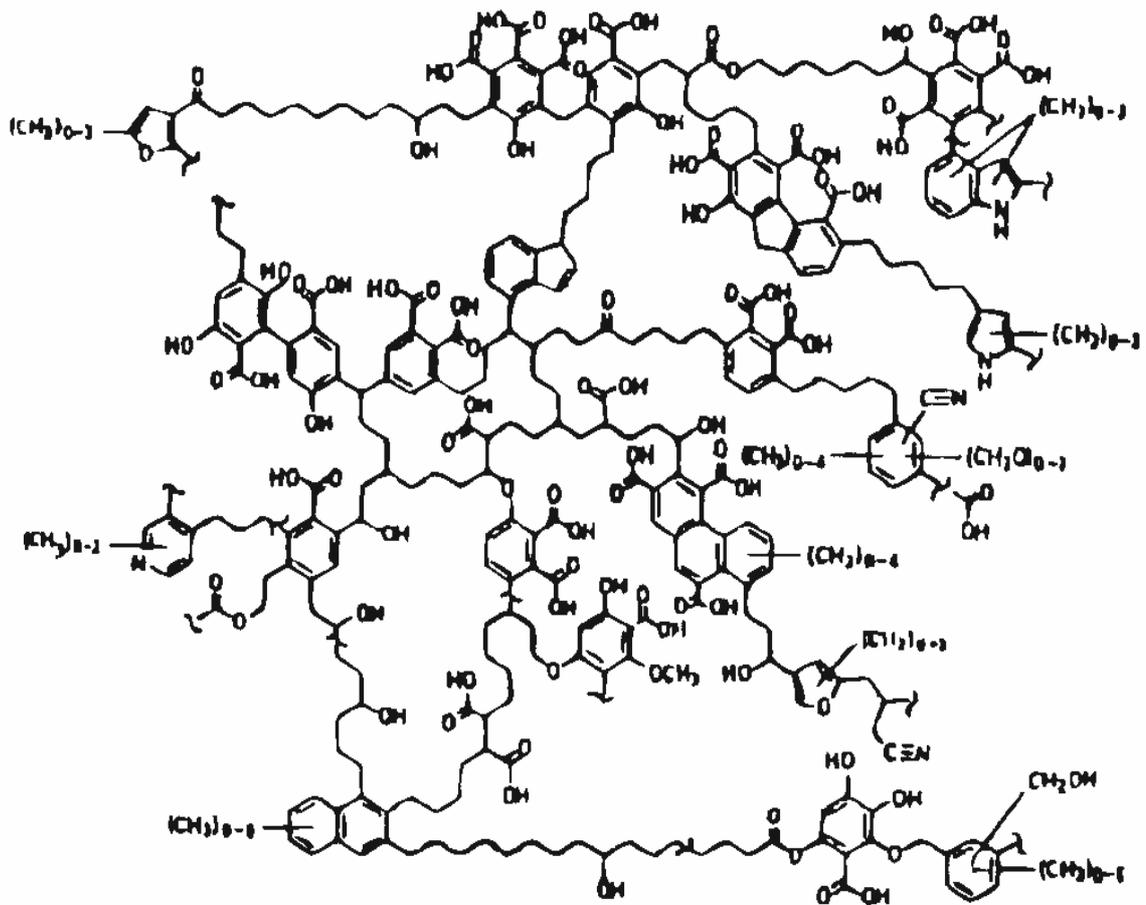


Figura 2.6 – Estrutura proposta para os ácidos húmicos

Fonte: Petrone & Pires (1999)

Os dados da composição elementar dos ácidos húmicos são importantes na predição da influência destes no ambiente. Por exemplo, ácidos húmicos com maiores teores de oxigênio possuem maiores concentrações de grupos funcionais, tornando-os mais hidrofílicos e diminuindo o acúmulo de compostos orgânicos não iônicos. Entretanto, a maior concentração de grupos oxigenados torna os ácidos húmicos com características mais ácidas, favorecendo a complexação com espécies metálicas (STEVENSON, 1982; AIKEN *et al.*, 1985). A composição elementar dos ácidos húmicos extraídos de águas e solos está representada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Composição elementar de ácidos húmicos extraídos de águas e solos em %

ÁCIDOS HÚMICOS	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR				
	C	H	O	N	S
SOLO	53,8-58,7	3,2-6,2	32,8-38,3	0,8-4,3	0,1-1,5
ÁGUA	54,99	4,84	33,64	2,24	1,51

Fonte: Aiken *et al.*, (1985)

A partir da Tabela 2.8, a seguir observa-se o conteúdo de grupos oxigenados (meq/kg) de ácidos húmicos extraídos de vários solos.

Tabela 2.8 – Conteúdo de grupos oxigenados (meq/kg) de ácidos húmicos extraídos de vários solos

GRUPO FUNCIONAL	SOLO			
	ÁCIDO	NEUTRO	SUBTROPICAL	TROPICAL
ÁCIDOS HÚMICOS				
ACIDEZ TOTAL	57-89	62-66	63-77	62-75
COOH	15-57	39-45	42-52	38-45
OH ÀCIDO	32-57	21-25	21-25	22-30
OH ALCOÓLICO	27-35	24-32	29	2-16
CETONA	1-18	45-56	8-15	3-14
OCH ₃	4	3	3-5	6-8

Fonte: Aiken *et al.*, (1985)

2.7. Degradabilidade

Os percolados de aterros sanitários são tradicionalmente de difícil tratabilidade devido à dinâmica de alteração com o tempo, sua elevada carga orgânica e recalcitrância. Analiticamente, caracterizam-se por elevados valores de DQO e DBO₅ especialmente quando novos, decrescendo acentuadamente com a idade do aterro sanitário.

Hamada (2000) afirma que a biodegradabilidade do lixiviado varia com o tempo e pode ser determinada pela relação DBO₅/DQO. Inicialmente essa relação situa-se em torno de 0,5 ou maior. Em aterros novos, esta relação situa-se entre 0,4 e 0,6 que indica boa biodegradabilidade do lixiviado ou percolado. A razão DBO₅/DQO de aterros velhos é muitas vezes inferior a 0,20 sendo comum o intervalo de 0,05 a 0,20. Esta queda deve-se à existência de ácidos fúlvico e húmico, que são de lenta biodegradabilidade, requerendo tratamentos diferenciados. Com as particularidades apresentadas, ressaltando a variabilidade das características dos percolados, o seu tratamento é bastante sensível, requerendo o conhecimento dos diversos parâmetros envolvidos (RUSSO, 2000).

No estudo das mudanças na biodegradabilidade do lixiviado, são refletidas na relação DBO₅ /DQO. a DBO₅ é diretamente calculada da tratabilidade do lixiviado pelo processo biológico. Todavia, existe uma quantidade significativa de material inerte biologicamente nos aterros velhos, como indicado pela baixa relação DBO₅/DQO ou pela larga diferença entre os valores de DBO₅ e DQO (LO, 1996).

A Tabela 2.9 apresenta, em percentagem, a fração biodegradável do material presente no resíduo urbano.

Tabela 2.9 - Biodegradabilidade dos constituintes orgânicos presentes nos resíduos sólidos municipais

Componente do resíduo sólido	Lignina % SV	Fração biodegradável % SV
Restos de comidas	0,4	0,82
Jornal	21,9	0,22
Papel de escritório	0,4	0,82
Papelão	12,9	0,47
Restos de jardim	4,1	0,72

Fonte: Adaptação de Tchobanoglous *et al.*, (1993) - SV: sólidos voláteis

De acordo com Santos (2004), a biodegradabilidade do lixiviado apresenta uma relação estreita com a natureza do percolado e com a idade do aterro e a predeterminação do grau de biodegradabilidade do lixiviado, por via anaeróbia e

aeróbia, pode evitar problemas futuros como odores, baixas eficiências e custos elevados de manutenção e operação.

A crescente conscientização a respeito da disposição correta dos resíduos sólidos em aterros sanitários, cresceu também a necessidade de se conhecer melhor as formas de tratamento do lixiviado, para que elas não só atendam a legislação ambiental vigente mas, também, contribuam para não sobrecarregar os recursos hídricos disponíveis. O autor lembra ainda que a água é um bem escasso e de primeira necessidade principalmente na região do semi-árido nordestino, e que nenhum esforço é demais quando se tenta proteger os recursos hídricos existentes do potencial poluidor do lixiviado gerado pela decomposição do lixo.

A variabilidade das características do lixiviado torna os sistemas de tratamento complexos. Por exemplo, o modelo para tratar o lixiviado com características de aterros novos será diferente de um modelo para tratar o lixiviado de aterros velhos. Isto é decorrente da geração do lixiviado em qualquer ponto ser uma mistura derivada dos resíduos sólidos de diferentes idades. O tipo de tratamento dependerá, em primeiro lugar, das características do aterro e, em segundo lugar, da sua localização física e geográfica (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993).

Um tratamento pode, muitas vezes, ser utilizado em conjunto com os outros processos em virtude da alta recalcitrância do lixiviado, como, por exemplo, a recirculação no próprio aterro, uma vez que ela propicia a atenuação de constituintes pela atividade biológica e por reações físico-químicas que ocorrem no interior do aterro.

Uma grande variedade de processos físicos, químicos e biológicos é empregada no tratamento dos diversos tipos de efluentes. Segundo Acddacg *et al.*, (2005) e SARRIA *et al.*, (2002) a grande aplicação de processos biológicos é devido principalmente aos aspectos econômicos e técnicos. Entretanto, alguns contaminantes encontrados nos efluentes são recalcitrantes para os processos comumente utilizados nos sistemas de tratamento.

O lixiviado de aterros sanitários é geralmente tratado por processos biológicos para remoção da carga orgânica presente no efluente. De acordo com Dzombak *et al.*, (1990), os processos anaeróbios e aeróbios podem promover a remoção considerável da fração de DBO, DQO e amônia de lixiviado de aterro. (NEDWELL & REYNOLDS, 1996), demonstraram que a apesar da utilização de um processo anaeróbio no tratamento de lixiviado de aterro, envolvendo uma etapa de digestão metanogênica e uma etapa de redução de enxofre, possibilitar uma remoção estável de até 97 % da

DQO, o aspecto de maior dificuldade no tratamento é a degradação de compostos recalcitrantes por processos biológicos em um período de tempo razoável.

2.8. Tratabilidade dos lixiviados

De acordo com FERREIRA *et al.*, (2001), entre os principais processos utilizados para tratamento de lixiviado ou lixiviado, estão: tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio), processos de separação com membranas, osmose reversa, processos oxidativos, processo eletroquímico e sistemas naturais.

O tratamento de lixiviados pode ainda ser feito, por combinação de mais de um tratamento, biológicos, químicos e físicos. A Tabela 2.10 expõe alguns processos biológicos de tratamento e suas aplicações.

Tabela 2.10 – Processos Biológicos de tratamento e respectiva aplicação

Processo de Tratamento	Aplicação
Lodos Ativados	Remoção do carbono
Lagoas Aeradas	Remoção do carbono
Digestão Anaeróbia	Remoção do carbono
Nitrificação/Desnitrificação	Remoção do azoto (Nitrogênio)
Precipitação Química	Remoção dos metais e ânions
Tecnologia de Membranas	Remoção de sais
Osmose Reversa	Geração de permeado
Evaporação	Concentração do lixiviado
Wetlands	Caracterizar sistemas naturais
Processos Oxidativos Avançados (POA)	Remoção dos compostos refratários

Fonte: www.esac.pt/jornadas

2.8.1. Lodos Ativados

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, no entanto, implica em uma operação com alto consumo de energia elétrica, neste sistema utiliza-se do substrato presente no esgoto bruto. No decantador secundário ocorre à sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado, e os sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário são recirculados para o reator, aumentando a

concentração de biomassa no mesmo, o que é responsável pela elevada eficiência do sistema (VAN HAANDEL, 1999).

2.8.2. Lagoas Aeradas

As lagoas aeradas são utilizadas para o tratamento de lixiviado, de esgotos domésticos e de despejos industriais com elevado teor de substâncias biodegradáveis. Os fatores de maior influência na seleção desse processo são: disponibilidade de área; fonte de energia elétrica e os custos de implantação e operação. (IPT, 2000).

Podem ser lagoas aeradas aeróbias ou facultativas. O que diferencia uma da outra é o nível de potência instalada, isto é, as lagoas aeróbias possuem um nível de potência alto que introduz o oxigênio e impede a sedimentação dos sólidos suspensos, já nas lagoas aeradas facultativas o nível de potência apenas introduz o oxigênio sem evitar que ocorra a sedimentação nas áreas de menor turbulência.

De acordo Silva (2002), a utilização de lagoas aeradas é bastante freqüente como etapa que precede a disposição final do lixiviado em estações de tratamento de esgotos, onde bons resultados de biodegradação são obtidos para lixiviado provenientes de aterros jovens.

2.8.3. Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia de lixiviados de aterro, segundo Chenicharo (2003), podem ser em lagoas anaeróbias, filtros lixivadores anaeróbios, reatores UASB e outros. As tecnologias anaeróbias são definidas também como tecnologias simplificadas em razão da menor dependência de intervenções constantes ou eventuais no processo de tratamento. Contudo a lenta dinâmica dos processos anaeróbios, apesar da remoção de quantidades significativas de determinados poluentes, dificilmente possibilita o cumprimento dos padrões estabelecidos na legislação ambiental, sendo necessária a previsão de alguma etapa de pós-tratamento.

De acordo com Van Haandel & Lettinga (1994) *apud* Reichert (2000), no caso da digestão anaeróbia há produção de energia útil na forma de metano enquanto os processos aeróbios requerem a presença de oxigênio, o qual é introduzido por aeração mecânica. Reichert (2000), cita como vantagens desse processo: Baixa produção de sólidos, baixo consumo de energia, baixa demanda de área, baixos custos de implantação, produção de metano, possibilidade de preservação da biomassa sem alimentação do reator por vários meses e tolerância a elevadas cargas orgânicas. Como desvantagem este autor apresentou os seguintes itens: As bactérias anaeróbia são susceptíveis a inibição por grande número de compostos, A partida do processo pode

ser lenta na ausência de semente adaptada, alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária, a bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas, possibilidade de geração de maus odores, possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável.

2.8.4. Nitrificação/Desnitrificação

Na Nitrificação/Desnitrificação, resultantes dos processos bioquímicos, o nitrogênio contribui muito para poluição das águas, podendo ser encontrado na água residuária sob forma de nitrogênio orgânico, amônia ou ainda na forma de nitritos e nitratos. A amônia apresenta-se na forma livre (NH_3) e/ ou ionizada (NH_4^+). A amônia livre (NH_3) dissolvida na água pode ser tóxica aos peixes, mesmo em baixas concentrações.

O nitrogênio amoniacal pode ser removido das águas residuárias por volatilização. Este processo de arraste da amônia envolve a elevação do pH para níveis altos, usualmente na ordem de 10,5 a 11,5 Deng *et al.*, (2000).

Segundo alguns autores, os fatores responsáveis pela eficiência de remoção dos compostos orgânicos voláteis envolvem a área de contato (gás de arraste – líquido), a solubilidade do contaminante na fase aquosa, a difusividade do contaminante no ar e na água, a turbulência das fases e a temperatura do ambiente de operação.

O processo de arraste é simples, mas a literatura apresenta algumas vantagens e desvantagens Deng *et al.*, (2000). As desvantagens podem ser relacionadas como: Elevado custo de operação e manutenção, pois requer cal para o controle de pH, é limitado para um caso especial que requer o pH elevado para outras reações; sensível à temperatura, pois a solubilidade da amônia com a diminuição da temperatura; acumulação do carbonato de cálcio causa entupimento na tubulação; e é um potencial problema com ruído e estática. Algumas vantagens consideradas: o processo pode ser controlado para se obter uma determinada remoção da amônia; a maioria da aplicabilidade é requerida em combinação estacionária com o sistema de cal para remoção do fósforo; o processo pode alcançar o padrão necessário para o lançamento; e não é sensível para substâncias tóxicas.

2.8.5. Precipitação Química

A precipitação química é a técnica mais comumente usada para a remoção de metais pesados de águas residuárias. Uma remoção mais eficiente pode ser obtida com a precipitação na forma de sulfetos, mas a precipitação na forma de hidróxidos, usando cal ou soda cáustica, é a mais usada. Isto se deve ao fato da precipitação com sulfeto ser

de maior custo e poder gerar gás sulfídrico, enquanto que a precipitação com hidróxido apresenta menor custo e é menos perigosa.

Os metais pesados encontrados estão presentes tanto na forma dissolvida, mais facilmente incorporada pela fauna e a flora, quanto na forma particulada, associados a partículas em suspensão. Cada compartimento ambiental apresenta uma limitada capacidade de suportar a ação dos metais, que ameaçam o ecossistema e conseqüentemente podem atingir o homem pelo acúmulo na cadeia alimentar (MATTHEWS, 1991).

A desvantagem do emprego da precipitação química é a produção do lodo, que deve ser tratado como resíduo perigoso devido ao seu conteúdo de metais pesados.

2.8.6. Tecnologia de Membrana

A separação por membranas apresenta características distintas para cada tipo de processo. Para microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração o principal fator na separação é a dimensão dos permeantes, com o uso tradicional de membranas porosas. No transporte dos permeantes, os materiais devem apresentar estabilidade e diferentes solventes e valores de pH, para que não ocorram alterações estruturais (KWON, 1999).

A eficiência de uma dada membrana é determinada por dois parâmetros: seletividade e fluxo de permeação.

O processo com membranas também tem como objetivo a remoção de organismos patogênicos incluindo protozoários, bactérias e vírus.

A remoção de vírus geralmente é alcançada com membranas de UF (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

Vale ressaltar que o lixiviado não é uma solução completamente estéril, isto é, pode conter microorganismos, mesmo em baixo número, pelo fato das membranas não serem fabricadas em ambientes totalmente estéreis e com materiais nas mesmas condições.

Segundo Schneider & Tsutiya (2001), as membranas de microfiltração e ultrafiltração são muito eficientes para remover contaminantes biológicos, substâncias ou partículas não biológicas.

2.8.7. Osmose Reversa

A osmose reversa gera um permeado de alta qualidade, mais é considerada cara. No entanto, alguns autores têm mostrado que altas remoções de poluentes podem ser alcançadas com nanofiltração, especialmente no caso de lixiviado velho. A

nanofiltração exige menor pressão que a osmose reversa, menor custo de operação e causa menos entupimento nas membranas.

O lixiviado produzido em aterro sanitário usualmente contém alta concentração de sais, cuja pressão osmótica varia de 2 a 10 bar. Portanto este valor tende a aumentar durante o processo, sendo necessário operar com elevada pressão. O processo utilizando osmose reversa para o tratamento de lixiviado tem sido empregado na Alemanha, com grande eficiência, utilizando uma pressão de 120 bar (URESE, 1997).

A taxa de recuperação do permeado entre 95% e 97% indica que a combinação de osmose reversa com nanofiltração e cristalização foi o processo mais econômico para tratar o lixiviado produzido num aterro sanitário da Alemanha. Com base nesses estudos, algumas companhias colocaram à disposição do mercado o sistema “own and operat”, onde o cliente pago a um preço por m³ do lixiviado tratado sem perda de capital e com o mínimo de envolvimento operacional.

2.8.8. Evaporação

A Evaporação é um processo de destinação do lixiviado que pode ser considerado para regiões em que as condições climáticas favorecem a evaporação, sendo uma técnica que utiliza tanques abertos para evaporação do lixiviado. Já em lugares com alto índice pluviométrico usam-se instalações cobertas para que também ocorra a evaporação do lixiviado durante os períodos chuvosos. A ocorrência de aumento da concentração de sais solúveis tais como cloreto de sódio, pode inibir total ou parcialmente a ação microbiana sobre o resíduo não evaporado (SILVA, 2002).

2.8.9. Wetland

Segundo CAMPOS et al., (2002), Wetland são ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados durante o ano. Os “wetlands” naturais são facilmente reconhecidos como as várzeas dos rios, os igarapés da Amazônia, os banhados, os pântanos, os manguezais, as formações lacustres de baixa profundidade em parte ou no todo, as grandes ou pequenas áreas com lençol freático muito alto, porém, nem sempre com afloramento superficial, entre outros. Os “wetlands” construídos são, pois, ecossistemas artificiais com diferentes tecnologias, utilizando os princípios básicos de modificação da qualidade da água dos wetlands naturais.

Segundo FERREIRA *et al.*, (2001), a ação depuradora desses sistemas é devido à: absorção de partículas pelo sistema radicular das plantas; absorção de nutrientes e metais pelas plantas; ação de microorganismos associados à rizosfera e pelo transporte de oxigênio para a rizosfera.

2.8.10. Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos 20 anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm merecido destaque devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POA são processos de oxidação que geram o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica, dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação.

Levando em consideração que as matrizes de interesses são muitas vezes compostas de substâncias com alta toxicidade e que, destruir o poluente é muito mais interessante do que transferi-lo de fase, nos últimos anos uma nova tecnologia vem-se difundindo e crescendo: os processos oxidativos avançados. Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, como é apresentado na Tabela 2.11 (DOMENECH *et al.*, 2001). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Tabela 2.11 - Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial Redox
Flúor	3,03 V
Radical hidroxila	2,80 V
Oxigênio atômico	2,42 V
Ozônio	2,07 V
Peróxido de hidrogênio	1,78 V
Permanganato	1,68 V

Dióxido de cloro	1,57 V
Cloro	1,36 V
Iodo	0,54 V

Fonte: (DOMENECH *et al.*, 2001)

Os processos oxidativos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas POA são apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 - Sistemas típicas de processos oxidativos avançadas

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV/
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-fenton

Fonte: (HUANG *et al.*, 1993)

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados como compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;

- Podem ser usados com outros processos (pré e pós - tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não precisam de um pós tratamento ou disposição final;
- Sendo usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento in situ.

2.8.10.1. Sistemas Homogêneos

Nos sistemas homogêneos, onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos:

→ **Fotólise direta com ultravioleta (UV)**, onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo a geração de radicais hidroxilas, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria, dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ele atua de forma conjunta, por exemplo, H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a degradação pode ser usada para outros fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de 253,7 nm, embora não removam compostos orgânicos da água, são eficiente na desinfecção da mesma.

→ **Oxidação pelo radical hidroxila**, o radical hidroxila tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação de compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxilas também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma. A oxidação eletroquímica baseia-se na aplicação de corrente elétrica (de 2 A à 20 A), em solução aquosa, entre dois eletrodos.

Numa modificação deste processo, denominada eletro-fenton, é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, o que acarreta maior eficiência.

Na radiólise e feixe de elétrons, são geradas espécies altamente reativas quando essas ondas eletromagnéticas, penetrando na água, perdem energia pelas colisões.

O plasma pode ser gerado por uma descarga elétrica ou bombardeio de um gás com um feixe de elétrons de alta energia. A energia dos elétrons no plasma é de 10 eV, o que equivale a elevadas temperaturas.

O ultra-som (US) de alta potência (15 kHz á 1 MHz) promove o crescimento e rompimento de bolhas de gás, que alcançam temperaturas e pressões muito altas (4000 a 1000°C e 1000 a 10000 atm). Neste caso, as reações podem ocorrer por 3 mecanismos: pela água supercrítica, pela pirólise direta, com radicais gerados pelo processo térmico e pelas reações radicalares, que formam o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio.

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA,1997)

2.8.10.2. Sistemas Heterogêneos

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devidos a presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico, sem sofrerem alteração química; as reações feitas nas presenças de tais substâncias são chamadas de reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Semicondutores que atuam como focalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et al.*, 1989). Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap” é a energia mínima para excitar um elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para uma banda de maior energia.

A literatura menciona vários trabalhos envolvendo diversos catalisadores semicondutores, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, Caulim, SiO₂ e Al₂O₃ (TANAKA,1994) ou ZnS, CdS e V₂O₅ (MIHAYLOV *et al.*, 1993). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em água e efluentes. Como esses sistemas não foram utilizados em nosso estudo, não serão aprofundados neste trabalho.

2.8.10.3. Mecanismos de Formação de Radicais •OH

As reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos têm sido amplamente estudadas por vários autores, (AL-EKABI & SERPONE, 1988), (MATTHEWS, 1987), (OKAMOTO *et al.*, 1985) e (CHAMARRO *et al.*, 1996). Segundo esses autores, os

radicais hidroxila são apontados como as espécies reativas envolvidas nas reações de degradação fotocatalítica, pois são espécies altamente oxidantes, de vida curta e capazes de oxidar inúmeros compostos orgânicos, mineralizando-os e transformando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

2.8.10.4. Produção de Radicais •OH Através do Uso de Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes, com o potencial de oxidação de 1,78 V. Ele foi comercializado inicialmente em meados de 1800, mais devido à sua crescente aplicabilidade, sua produção está aumentando cada vez mais. Ele é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia, metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. Dependendo da aplicação ele pode ser usado sozinho, por exemplo, na remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou mesmo radiação UV para melhorar sua eficiência. O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado no sistema reacional, em concentrações que podem variar entre 35, 50 ou 70% p/p. Entretanto existem estudos em que este oxidante é gerado no próprio meio, como é o caso verificado no trabalho de Qiang *et al.*, (2002), que possibilita a geração desse oxidante eletroquimicamente através do oxigênio dissolvido em soluções ácidas. Algumas possibilidades de produção de radicais •OH são mencionadas a seguir:

2.8.10.5. Produção de Radicais •OH Através do Uso de H₂O₂/UV

Este é o processo em que o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxilas, que são altamente oxidantes.

Segundo (HUANG *et al.*, 1993) e (CIOLA, 1981), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxilas com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂ (01), mais é bom lembrar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂ (02).



Existem muitos estudos utilizando exclusivamente o processo oxidativo UV/H₂O₂ como oxidante na degradação de compostos, como éter metil terc-butil (MTBE) (LEGRINI *et al.*, 1993), (STEFAN *et al.*, 2000), corantes (INCE, 1999), como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes (ADAMS & KUZHIKANNIL, 2000), ou ainda visando o estudo de modelagem cinética em reatores completamente misturados (CRITTENDEN *et al.*, 1999).

2.8.10.6. Produção de Radicais •OH através do Uso de H₂O₂/Fe²⁺ (FENTON)

A reação fenton é aquela cuja geração de radicais é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido que pode ser vista na equação (03).



Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferrosos (04).



Prótons devem ser adicionados para que haja a formação de água (05).



Esta equação indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH.

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (KWON *et al.*, 1999), surfactantes (LIN *et al.*, 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (KANG *et al.*, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001). Além disso, ele também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (KITIS *et al.*, 1999); (ZHU *et al.*, 2001).

O reagente de Fenton pode ter variações, como foi verificado no trabalho de o caso de Teel *et al.*, (2001), que utilizou 4 sistemas diferentes de fenton no tratamento de tricloroetileno. Além disso, o reagente de Fenton pode ser adicionado no sistema reacional ou eletro gerado, como é o caso do trabalho de (PANIZZA & CERISOLA, 2001). Vale salientar que, embora o reagente de Fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela

reação de hidrólise de ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (LIN *et al.*, 1999).

2.8.10.7. Produção de Radicais $\bullet\text{OH}$ através do Uso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (FOTO-FENTON)

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de fenton é chamado Foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de $\bullet\text{OH}$. Alguns dos interessantes trabalhos utilizando o processo foto-fenton são na degradação de filmes de raio-X, em que a DQO (Demanda Química de Oxigênio) é de ordem de $2000.000 \text{ mg.L}^{-1}$ e que são comparadas as eficiências dos processos foto-fenton (STALIKAS *et al.*, 2001) e na descoloração de corantes, onde é usado o ferro metálico (Fe^0) ao invés de Fe^{2+} (DENG *et al.*, 2000).

Cabe acrescentar que, em todos os casos em que se usa o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não tenha residual, pois isso representaria um gasto desnecessário. Além disso, é importante lembrar que o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, como DQO entre outras, na sua eficiência, na eficiência de um tratamento biológico precedido de seu uso.

2.8.10.8. Fatores que influenciam no Processo de Fotocatálise

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e a concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as propriedades, a concentração, a dopagem e a forma cristalina no caso do TiO_2 , forma do uso do catalisador, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, durabilidade, custo, entre outros (MILLS *et al.*, 1993); (MATTHEWS, 1991); (TSENG *et al.*, 1990); (TEIXEIRA *et al.*, 1997) & (TEIXEIRA, 2002).

2.8.10.9. Presença de Oxidantes Auxiliares

São de interesse particular deste estudo o oxigênio e o peróxido de hidrogênio.

I. Oxigênio

Nos processos oxidativos avançados são utilizados oxidantes auxiliares, como O_2 , O_3 , H_2O_2 , sais de ferro, além do foto catalisador e da luz ultravioleta, por exemplo. Outros oxidantes, como S_2O_8 e íons Ag^+ também têm sido usados como coadjuvantes nos processos de degradação, mas não tanto quanto os primeiros (MILLS *et al.*, 1993).

O oxigênio é empregado como um receptor de elétrons, diminuindo o efeito da combinação dos pares elétrons/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais $\bullet\text{OH}$ (VOHRA & DAVIS, 1993).

Alguns estudos já demonstraram que em condições normais a quantidade de oxigênio presente na fase líquida não é suficiente para oxidar a matéria orgânica na sua totalidade. Desta forma, ele deve ser adicionado ao sistema ou fotogerado pela própria água sob irradiação. Este processo de geração, entretanto, é muito mais lento e a sua taxa de produção não consegue se igualar à taxa de consumo de oxigênio requerida durante a mineralização da matéria orgânica (TSENG & HUANG, 1990).

A utilização de oxigênio ou ar no tratamento de águas residuárias é muito grande, pois, além das vantagens citadas anteriormente, não introduz outros poluentes no sistema, como por exemplo, íons metálicos (WEI & WAN, 1991).

Alguns trabalhos mostram resultados eficientes quando em baixas concentrações de oxigênio ($91^{-6} \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, também há estudos utilizando concentrações de oxigênio maiores. Aparentemente, a formação de pequenas bolhas resultantes de vazões mais baixas, produz maior eficiência de transferência de O_2 quando comparadas às bolhas maiores (VOHRA & DAVIS, 1993). Além disso, deve-se tomar cuidado especial no projeto do reator para assegurar uma concentração de oxigênio ótima no volume do reator irradiado.

II. Peróxido de Hidrogênio

O uso de H_2O_2 , o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, depois do oxigênio, também apresenta algumas vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais $\bullet\text{OH}$ por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatalise heterogenea, é capaz de gerar radicais hidroxilas, tanto com as lacunas quanto com os elétrons.

Entretanto, possui algumas desvantagens: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas, e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de radicais hidroxilas; assim, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI *et al.*, 1993).

2.9. Características da Fonte Luminosa

As reações de degradação são claramente dependentes da intensidade luminosa (I) (WEI & WAN, 1991). Em muitos estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade de luz numa relação não linear (DAVIS & HUANG, 1989). Entretanto, o rendimento quântico (Φ), que expressa a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida é maior à intensidade de luz menores. Tem sido observado que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com $I^{1/2}$ a intensidades luminosas mais altas e com I a valores de intensidades luminosas mais baixas (VOHRA & DAVIS, 1993). Além disso, dependendo da cinética da reação, o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rápida ou lentamente a velocidade da reação, ou ainda não aumentá-la, casos em que o substrato não pode mais gerar pares elétron/lacuna segundo Galvez *et al.*, (2001).

2.9.1. Radiação UV

A radiação ultravioleta (RUV) é uma radiação não ionizante, que ocupa o espectro eletromagnético entre a luz visível e os raios X. A radiação eletromagnética é geralmente caracterizada pelo comprimento de onda, frequência e energia do fóton.

O Comitê Internacional da Iluminação (Commission International de l'Eclairage) recomenda a classificação em UV-A (315 nm – 400 nm), UV-B (280 nm – 315 nm) e UV-C (100 nm - 280 nm), sendo que, a luz negra apresenta um comprimento de onda em torno de 385 nm - 400 nm, a solar de 400 nm - 700 nm e a luz branca de 185 nm a 240 nm. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm. Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio

As lâmpadas fluorescentes funcionam segundo o princípio da descarga de um gás sob baixa pressão, com uma pequena quantidade de mercúrio. As lâmpadas de descarga são lâmpadas que funcionam segundo um princípio totalmente diferente ao da lâmpada incandescente. São lâmpadas que existem desde o início do século XIX, sendo utilizada em muitas regiões da antiga Inglaterra como opção às luminárias a gás. (Figura 2.7).



Figura 2.7 – Esquema interno de uma lâmpada fluorescente

Fonte: <http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/>

Uma lâmpada fluorescente típica é composta por um tubo selado de vidro preenchido com gás argônio à baixa pressão (2,5 Torr) e vapor de mercúrio, também à baixa pressão parcial. O interior do tubo é revestido com uma poeira fosforosa composta por vários elementos como alumínio, antimônio, bário, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, ferro, manganês, mercúrio, níquel, sódio e zinco.

Espirais de tungstênio, revestidas com uma substância emissora de elétrons, formam os eletrodos em cada uma das extremidades do tubo. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada, os elétrons passam de um eletrodo para o outro, criando um fluxo de corrente denominado de arco voltaico ou descarga elétrica. Esses elétrons chocam-se com os átomos de argônio, os quais, por sua vez, emitem mais elétrons. Os elétrons chocam-se com os átomos do vapor de mercúrio e os energizam, causando a emissão de radiação ultravioleta (UV). Quando os raios ultravioletas atingem a camada fosforosa, que reveste a parede do tubo, ocorre à fluorescência, emitindo radiação eletromagnética na região do visível.

2.10. Efeito da Temperatura nas reações Fotoquímicas

Segundo (GALVEZ *et al.*, 2001), a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons. De acordo com (MANSILLA *et al.*, 1997), em experimentos com fenol, aumentos na temperatura elevam a taxa de decomposição de fenol. Contudo, isso não é notado para a decomposição de fenol sob atmosfera de nitrogênio. Sendo assim, o oxigênio parece ser muito mais importante que a temperatura nas reações de oxidação fotocatalíticas.

2.11. Efeito do pH sobre os processos oxidativos avançados

Segundo GALVEZ *et al.*, (2001), um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH por uma série de motivos: ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de conclusão de valência. Entretanto, segundo (VOHRA *et al.*, 1993), mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros não, por exemplo, para o tolueno que apresenta a mesma taxa de oxidação em pH 3,7 e 9. Além disso, cabe acrescentar que para as reações de fenton, o pH em torno de 3-4 é fundamental para a eficiência do processo.

2.12. Presença de Ânions nos processos Fotocatalíticos

Determinadas substâncias podem interferir na eficiência dos processos fotocatalíticos, tanto inibindo quanto acelerando a velocidade de degradação dos contaminantes. Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20 a 70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante. Outros como HCO_3^- e CO_3^{2-} , diminuem a eficiência do processo, pois, agem como seqüestradores dos radicais hidroxila em solução aquosa (LEGRINI *et al.*, 1993). Outros como íons perclorato e nitrato têm um efeito muito pequeno nos processos de degradação fotocatalítica. O íon persulfato, por sua vez, é muito utilizado porque evita ou reduz a probabilidade de recombinação (GALVEZ *et al.*, 2001).

2.13. Influência do Tipo de reator Fotoquímico

Os parâmetros derivados da forma e do tipo de reator, como geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, entre outros, exercem papel importante nas reações de degradação envolvidas. Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratório são realizados com reatores tipo batelada completamente misturada, entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa (MATTHEWS, 1991), reatores cilíndricos empacotados (BORGARELLO *et al.*, 1986), reatores de leito fixo, entre outros. Os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados quando a fonte luminosa é o sol; eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados (ACHER, 1985). Sua

utilização tem sido amplamente estudada, como é o caso de Nogueira & Jardim, (1995), que compararam a luz solar com a artificial, (KINKENNON *et al.*, 1995), que utilizaram luz solar para degradar herbicidas em água, Muszkat *et al.*, (1995) que degradaram pesticidas, e de Midoux *et al.*, (1991) que modelaram o desempenho de reatores planos.

Em laboratório, os sistemas fotoquímicos são geralmente estudados em escala experimental, com fontes de luz de baixa energia, com reatores de pequeno volume e com concentrações e temperaturas muito bem controladas. Entretanto, vários fatores interferem no desempenho dos reatores fotoquímicos industriais. (MIDOUX *et al.*, 1991) , em seu estudo, relataram e equacionaram os fenômenos de transporte em reatores industriais.

2.14. Monitoramento dos Processos Oxidativos Avançados

Um fator importante nas reações de degradação envolvidas é, não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO₂ para que seja assegurado que tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados tenham sido degradados. A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (GALVEZ *et al.*, 2001).

Assim, o seu monitoramento pode ser feito através de várias análises, conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo a estrutura disponível.

A DQO é um parâmetro que quantifica o oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica e inorgânica contida numa amostra química e biológica, respectivamente. No mercado existem alguns equipamentos dedicados à medição da DBO e da DQO, além do que estes parâmetros podem ser medidos facilmente em laboratórios preparados.

Alem deste parâmetro pode-se monitorar o TOC (Carbono Orgânico Total), definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a CO₂, uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente. Os métodos para analisar TOC utilizam calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos.

2.15. Planejamentos fatoriais

Geralmente um dos problemas mais comumente encontrados na realização de experimentos, está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser feita é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como as respostas de interesse. Os fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Deve-se definir, também, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado. O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas para serem estudadas em um sistema, têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis.

O objetivo esperado, utilizando-se planejamentos fatoriais baseados em princípios estatísticos, é extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação procurada. Para realizar um experimento de forma eficiente, deve ser utilizada uma abordagem científica para o seu planejamento. Esta abordagem é identificada por meio do termo planejamento estatístico de experimentos, que se refere ao procedimento de planejar um experimento de forma que os dados apropriados sejam coletados em tempo e custo mínimos. A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis. São três os princípios básicos do planejamento de experimentos: réplica, aleatorização e formação de blocos.

a) Réplicas: São repetições dos experimentos feitas sob as mesmas condições.

As réplicas permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade devida ao erro experimental ou erros aleatórios. Erros aleatórios são erros pequenos, impossíveis de controlar, que se manifestam de forma aleatória, ora alterando pra mais, ora para menos, mas seu efeito parece se dar ao acaso. A partir desta estimativa é possível avaliar se a variabilidade presente nos dados coletados é devida somente ao erro experimental ou se existe influência das diferentes condições avaliadas pelo pesquisador.

b) Aleatorização: A aleatorização ou randomização é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a seqüência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios também as são. Uma das

exigências do uso da metodologia estatística para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais observados apresentem um caráter aleatório, o que é conseguido pelo emprego desta técnica.

A aleatorização permite que os efeitos de fatores não controlados, que afetam a variável resposta e que podem estar presentes durante a realização do experimento, sejam balanceados entre todas as medidas. Este balanceamento evita possíveis confusões na avaliação dos resultados devido à atuação desses fatores.

c) Formação de blocos: os blocos são conjuntos homogêneos de unidades experimentais (unidade básica para a qual será feita a medida da resposta). A técnica dos blocos permite realizar-se a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontroláveis. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise com blocos, a aleatorização é restringida à seqüência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigados. Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, diz-se que há interação dessas variáveis.

2.16. Planejamento Fatorial em dois níveis

Um caso particular é o planejamento fatorial com k fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial 2^k . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos.

Como há somente dois níveis para análise de cada fator, assume-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis. É necessário especificar os níveis (superior e inferior) em que cada variável será estudada, ou seja, estabelecer os valores dos fatores empregados nos experimentos. O nível inferior e superior são representados por (-) e (+), respectivamente.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis na variável 1, n_2 na variável 2,..., n_k na variável k, o planejamento fatorial terá $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ ensaios diferentes. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes. Costuma-se então representar um planejamento fatorial de dois níveis e k variáveis por 2^k , Neto *et al.*, (2001).

Os experimentos fatoriais 2^k são amplamente utilizados principalmente pelos seguintes motivos:

- a) A interpretação dos resultados é bastante intuitiva;
- b) O número de ensaios envolvidos na realização desses experimentos, por fator estudado, é relativamente pequeno;
- c) Esses experimentos podem ser aumentados, com a inclusão de novos níveis e/ou fatores, quando for necessário realizar uma avaliação mais detalhada do fenômeno que está sendo estudado. Neto *et al.*, (2001), explicam que quando um efeito de uma variável depende do nível de outra, diz-se que estas variáveis interagem e pode-se calcular o efeito de interação entre elas. A existência da interação torna incorreta a análise isolada do efeito de um único fator. Se o comportamento de um fator não é o mesmo nos dois níveis do outro fator, diz-se que existe interação entre os fatores. O efeito da interação entre dois fatores é definido como a metade da diferença entre os efeitos de um fator nos dois níveis do outro fator. Quando a interação é muito significativa, os efeitos principais correspondentes apresentam pouco sentido prático.

No modelo estatístico a repetição dos experimentos permite estimar o erro experimental, sendo que a importância de uma interação para um modelo deve decrescer com o número de fatores envolvidos na sua definição .

2.17. Análise da variância

A análise da variância como um método para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais, baseado na análise de variâncias amostrais. A análise da variância é utilizada para verificar se os efeitos das interações são de fato significativos. Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento.

De acordo com Neto *et al.*, (2001), o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo é a análise de variância. O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixa resíduo algum, pois todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados.

2.18. Método do valor P (Probabilidade)

Na investigação de um determinado fenômeno, em que existe uma coleção de dados estatísticos, sob a forma de uma lista de resultados de um experimento ou de observações relacionadas ao experimento, quando se deseja saber se o fenômeno pode ser adequadamente descrito através de um modelo teórico envolvendo probabilidades, considera-se a hipótese de que o modelo sugerido é adequado. Nesta hipótese podem-se computar as probabilidades dos vários eventos relacionados com o experimento. Os autores denominam hipótese nula, denotada pelo símbolo H_0 , como a hipótese a ser validada pelo teste, pois a atenção deve ser orientada em relação a ela, conduzindo-se o raciocínio para tal. A hipótese contrária a H_0 é denominada de hipótese alternativa, representada por H_1 . Aceitar H_0 significa rejeitar H_1 , enquanto que rejeitar H_0 significa aceitar H_1 . O valor P (ou valor de probabilidade) é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira. Enquanto a abordagem tradicional do teste de hipóteses resulta em uma conclusão do tipo “rejeitar/não rejeitar”, os valores P dão o grau de confiança ao rejeitarmos uma hipótese nula. Os valores P são interpretados da seguinte forma:

- a) $P < 0,01$ – Elevada significância estatística (evidência muito forte contra hipótese nula);
- b) $0,01 \leq P \leq 0,05$ – Estatisticamente significativa (evidência adequada contra a hipótese nula);
- c) $P > 0,05$ – Evidência insuficiente contra a hipótese nula.

2.19. Modelo Cinético

Um dos mecanismos propostos na literatura para investigar a decomposição do lixiviado proposto por Qazaq *et al.*, (2007) mostra que, para as condições seguidas pelos autores pode-se esperar que a distribuição da partículas finas do catalisador dispersadas pelas bolhas de ar em uma coluna líquida estacionária, seja um exemplo de uma

excelente transferência de gás-líquido. Isto foi confirmado usando correlações de K. Akita & Yoshida (1972) para um diâmetro médio da bolha, considerando que:

$C_{TOC \text{ Inicial}}$ = Concentração de Carbono Orgânico Inicial (M)

TOC = Concentração de Carbono Orgânico Total (M)

K_{obs} = Constante de Velocidade da Reação Observada (min^{-1})

d_{vs} = Diâmetro da Coluna em cm

g = Aceleração da Gravidade cm.s^{-2}

ρL = Densidade do Líquido g cm^{-3}

νL = Viscosidade Cinemática Líquida

u_g = Velocidade do Gás Superficial

k_1 – Taxa de reação da superfície intrínseca

k_2 - Constante de adsorção no equilíbrio

$-r_{TOC}$ - Taxa de fotomineralização do TOC

A cinética de fotoremediação não considerando a velocidade de fluxo do gás . pode ser obtida através de perfis de concentrações de TOC conseguidos durante a fotodegradação de poluentes de lixiviado O decaimento exponencial indicou que os dados deveriam ser escritos como :

$$-r_{TOC} = \frac{dC_{TOC}}{dt} = k_{int} C_{TOC}^n \quad (06)$$

$$-r_{TOC} = \frac{dC_{TOC}}{dt} = k_{obs} C_{TOC}^n \quad (07)$$

onde:

$$k_{obs} = k_{int} C_{TOC}^{n-1} \quad (08)$$

E sobre integração,

$$\ln \frac{C_{TOC \text{ inicial}}}{C_{TOC}} = k_{obs} t \quad (09)$$

Em geral k_{obs} é uma função do C_{TOC} em uma reação de primeira ordem.

Medidas espectrofotométricas das aliquotas do lixiviado no trabalho de Qazaq *et al.*, (2007), revelaram que houve redução 50% a 77% da cor.

A remoção de ácidos húmicos é consistente com a análise de TOC, entretanto a percentagem de redução de cor foi maior que a obtida das medidas de TOC (27%-45%). A remoção de TOC é prova da fotomineralização (oxidação total de derivados fenólicos a CO_2) enquanto a redução de cor simplesmente reflete na oxidação e abertura do anel benzênico nas substâncias fenólicas para outros compostos de cadeia

aberta que podem ser registradas como parte do Carbono Orgânico Total contido na fase líquida. Então a velocidade de reação baseada em dados de TOC é estimada da performance da fotoremediação como um todo e foi usada nas análises da mistura da reação com o tempo, e indica a formação de espécies caústicas. Acredita-se que o aumento de pH acontece pela produção de NH_4OH durante a fotodecomposição hidrolítica da matéria nitrogenada. Ions $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ não foram detectados, aparecendo apenas ions NH_4^+ devido provavelmente ao baixo teor de O_2 contido no ar ou inibição competitiva de outras substâncias orgânicas. A produção de NH_4^+ intermediário estável na fotodestruição de compostos contendo nitrogênio tem sido reportada por E. Pramauro *et al.*, (1995).

A taxa de fotomineralização do TOC parece seguir a cinética do tipo Langmuir–Hilshelwood com concentração limite de TOC. Então:

$$-r_{\text{TOC}} = \frac{k_1 C_{\text{TOC}}}{1 + k_2 C_{\text{TOC}}} \quad (10)$$

Outro mecanismo proposto na literatura para demonstrar a decomposição de compostos orgânicos nos lixiviados foi o de Klimiuk e Kulikowska (2006), que estima a remoção dos compostos e a produção orgânicas da lama em SBR durante o tratamento do lixiviado. Onde quatro séries foram executadas, as experiências foram realizadas. As séries variaram de estratégias de enchimento de SBR, em duração das fases de misturas e de aeração, e na idade da lama. Na série 1 e 2 (fases de um período de enchimento curto, mistura e de aeração no ciclo operado), o relacionamento entre a concentração da DQO dos compostos orgânicos no lixiviado tratado e no HRT estava com uma cinética de pseudo-primeira-ordem.

Na série 3 (com fases de mistura e de aeração) e série 4 (somente fase da aeração) com o lixiviado fornecido por meio de uma bomba peristáltica para 4 h do ciclo (que se enche durante o período da reação), com uma cinética de ordem zero. Na prática, a fim de projetar um processo do tratamento para o lixiviado em reatores de SBR, os autores tiveram que conhecer os fatores que determinam a qualidade do efluente. Neste contexto é interessante determinar o relacionamento entre a DQO no efluente e tempo de retenção hidráulica. Dois simples modelos cinéticos foram estudados, isto é, um sendo de pseudo-primeira-ordem e outro de ordem-zero, foram testados para investigar a concentração de substâncias orgânicas no efluente dependendo do TRH.

Mostrou-se que nas séries 1 e 2, $C_c = f(TRH)$ podia ser descrita de uma maneira melhor pelo modelo pseudo-primeira-ordem, visto que nas séries 3 e 4 podia ser descrita pelo de ordem zero. Aponta para um relacionamento linear entre $C_c = f(TRH)$ e as séries 3 e 4. A equação pseudo-primeira-ordem pode ser expressa então:

$$\frac{dC}{dt} = k_{1,DQO} \cdot (C_0 - C_i) = k_{1,DQO} \cdot C_{0,b} \quad (11)$$

Assumindo que os componentes orgânicos no lixiviado consistem da biodegradabilidade $C_{0,b}$ e das frações inertes C_i :

$$C_0 = C_{0,b} + C_i \quad (12)$$

Após a integração definitiva e aplicando as condições iniciais, Equação (13), temos:

$$C = C_{0,b} \cdot e^{-k_{1,DQO} \cdot t} + C_i \quad (13)$$

Onde k_1 , é a constante na equação da pseudo-primeira-ordem (d^{-1}), t é o tempo de retenção hidráulica (TRH), C a concentração dos componentes orgânicos durante o ciclo de operação no SBR ($mg\ DQO/dm^3$), C_i é a concentração orgânica não-biodegradável dos compostos no lixiviado, fração inerte ($mg\ DQO/dm^3$), $C_{0,b}$ é a concentração orgânica biodegradável dos compostos no lixiviado (DQO/dm^3) e no C_0 que é a concentração inicial ($mg\ DQO/dm^3$).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descrevem-se os materiais e equipamentos necessários à realização dos experimentos, bem como os métodos empregados, tendo em vista, a remoção de matéria orgânica do lixiviado do aterro sanitário da Muribeca - Pe, prevendo tratamento desse efluente por oxidação avançada.

3.1. Composição do Lixo

3.1.1. Composição do Aterro da Muribeca

O Aterro da Muribeca recebe diariamente cerca de 2.400 toneladas provenientes da cidade do Recife e de Jaboatão dos Guararapes. De acordo com MONTEIRO *et al* (2003), a composição gravimétrica para este aterro é apresentada conforme a Figura 3.1.

A composição do Aterro da Muribeca foi realizada por Lobo *et al.*, (2006).

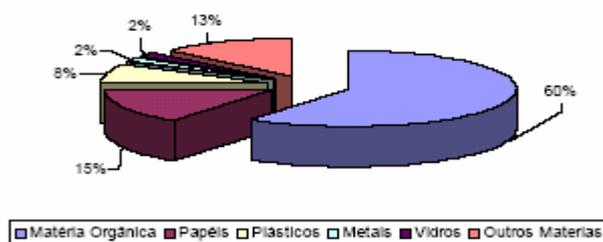


Figura 3.1 – Composição Gravimétrica do Aterro da Muribeca

Fonte: Lobo *et al.*, (2006)

3.2. Materiais

- Lixiviado do Aterro Sanitário da Muribeca – Jaboatão dos Guararapes;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), comercial.

Os reagentes utilizados para o processo de remoção da matéria orgânica, assim como para análise das soluções em contato com a amostra em estudo, foram de grau analítico, estando listados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
Abecedo sulfúrico P. A., H_2SO_4	Merca S. A. Indústria Química
Hidróxido de Sódio, NaOH	Merck S. A. Indústria Química
Sulfato Ferroso Heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck S. A. Indústria Química
Outras soluções utilizadas	Preparadas em laboratório

As operações de filtração, agitação, bombeamento e algumas classificações de sólidos (Uma vez que algumas classificações foram realizadas no LAMSA-DEQ-UFPE, além da aplicação de técnicas analíticas, recorreram à utilização dos equipamentos listados a seguir:

- Aparelhagem de filtração de sólidos suspensos da QUIMIS;
- Papel de filtro de fibra de vidro, MICROFILTRO FIBRA DE VIDRO GF, 3 47 mm ref.4130047, CARVALHAES;
- Medidor de pH, DIGIMED, modelo DM20;

- TOC-V-CSH-SHIMADZU;
- Mesa agitadora IKA 130 CONTROL;
- Bloco digestor MERCK SPECTROQUANT TR620;
- Mufla ALTRONIC - CTE;
- Estufa FANEM – 315 SE;
- Balança HR – 120;
- Digestor e destilador de Kjeldahl – QUIMIS;
- Bomba a vácuo QUIMIS Q-355B,
- Banho maria Q- 321^a25;
- Estufa de DBO QUIMIS MT – 518 R;
- Prensa Hidráulica;
- Reator com luz Branca;
- Reator com luz negra.

Os experimentos com UV foram realizados com luz solar e com luz artificial (luz negra e luz branca), em batelada, utilizando-se os reatores que constam do acervo do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), localizado na Universidade Federal Pernambuco (UFPE), que operam com um volume pequeno, em placas de Petri (Figuras 3.2 e 3.3).



Figura 3.2 - Reator com luz negra



Figura 3.3 - Reator com luz branca

3.3. Métodos

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente do laboratório LEAQ (27 ± 2 °C).

3.4. Ponto de Coleta e Preparação do Material

As coletas do lixiviado gerado no Aterro da Muribeca foram realizadas na entrada da Lagoa de Decantação – LD, (Figura 3.4), localizada no início da Estação de Tratamento de Lixiviado – ETC, no dia 06 de março de 2006, com amostragem aleatória em 01 (ponto) ponto distinto. O lixiviado foi coletado manualmente, enchendo-se o recipiente inteiro de efluente, e acondicionando-o em caixas térmicas (Figura 3.5).



Figura 3.4 - Entrada do Sistema de Tratamento de Lixiviado



Figura 3.5 – Coleta das amostras.

No (LEAQ) Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade do Departamento de Engenharia Química da UFPE, as amostras foram acondicionadas em um freezer a -2°C para conservação por congelamento.

3.5. Caracterização do Material

O material (Figura 3.6) foi caracterizado através da determinação do teor de metais, análises realizadas no LAMSA (laboratório de análises minerais, solos e água) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.



Figura 3.6 – Lixiviados utilizados para os experimentos

A preparação do lixiviado e quantificação dos metais foi realizada segundo metodologia 3111- Spectrometria de Absorção Atômica por chama do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*,1995).

Os seguintes parâmetros foram analisados: turbidez, pH (método potenciométrico), alcalinidade, SDT, SDV, SDF, Fósforo, DQO, DBO, SST, SSV, SSF, Óleos e graxas, SS, ST, SV, SF, Cloretos, Nitrogênio Total e Nitrogênio amoniacal

foram determinados, seguindo-se a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*,1995).

3.6. Remoção de substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram removidas do meio de acordo com o método utilizado por (PACHECO & PERALTA, 2004) por precipitação química sob agitação magnética em pH ajustado para 1,0 utilizando ácido sulfúrico 0,1 N. O sólido precipitado foi centrifugado e filtrado em membrana milipore de fibra de vidro GF, 47 mm. No filtrado obtido foi determinado DQO e TOC. Os ácidos húmicos contidos no resíduo foram prensados e levados para aterro sanitário controlado. Abaixo pode-se observar a Figura 3.7, que mostra a fase inicial da remoção das substâncias húmicas.



(a) Lixiviado bruto



(b) Etapa de filtração

Figura 3.7 – (a) Lixiviado bruto sendo tratado com H₂SO₄, (b) Etapa de filtração

3.7. Análise do TOC

O equipamento TOC-V-CSH-SHIMADZU foi utilizado para a análise da amostra com as especificações abaixo:

As amostras do lixiviado após eliminação de substâncias húmicas foram levadas a tratamento com oxidação avançada e em seguida foram diluídas 10 vezes e filtradas para eliminar partículas sólidas e submetida á análise para determinação do carbono orgânico total.

O equipamento utilizado nesta análise esta apresentado na Figura 3.8.



Figura 3.8 - Equipamento TOC-V-CSH-SHIMADZU

3.8. Estudo do Processo de Remoção da Matéria Orgânica em Batelada Através de um Planejamento Fatorial

A aplicação do planejamento fatorial em sistema de batelada teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método.

Foram estudadas 3 variáveis em 2 níveis, mais um ponto central em triplicata. As variáveis foram: peróxido, tempo e pH, conforme planejamento estatístico apresentado nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
H ₂ O ₂ (mL)	0,2	0,3	0,4
Tempo (h)	2	4	6
pH	3	4	5

Tabela 3.3 – Matriz de planejamento do fatorial 2^3

ENSAIOS	H ₂ O ₂	Tempo	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-

5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro, colocando-se em contato 50 mL da amostra de lixiviado, com o volume de peróxido correspondente, nas condições definidas pelo planejamento experimental. A resposta estudada foi a quantidade de matéria orgânica degradada em mg por Litro de lixiviado.

A aferição do pH foi realizada através de PHMETRO (Figura 3.9), a temperatura ambiente (27°C).



Figura 3.9 – PHMETRO utilizado na análise

Para a análise de DQO depois de transcorrido o tempo determinado para cada ensaio, adicionou-se a solução 0,00075 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ / mL com a finalidade de tornar a concentração de Fe na amostra em torno de 300 mg/L, para com isso eliminar o peróxido residual existente na amostra, como é indicado na literatura Pacheco e Peralta, (2004) e esta medida é adicionada estequiometricamente de acordo com a concentração de Fe existente na amostra. Filtrou-se a amostra para remover os precipitados e os sólidos formados durante o tratamento, sendo então as amostras submetidas às análises

de Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando-se nos resultados as médias das leituras, totalizando 11 experimentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do Lixiviado

A aplicação da metodologia experimental descrita no Capítulo 3 forneceu metodologias para obtenção dos resultados do tratamento do lixiviado.

Os resultados da caracterização do lixiviado estão expressos na Tabela 41

Tabela 4.1 - Resultados da análise de caracterização da amostra de lixiviado

ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	
Análise	Resultados
Turbidez (NTU)	9,10
pH	7,88
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	143,3
SDT (mg/L)	10198,0
SDV (mg/L em CO)	2186,0
SDF (mg/L em Mn)	8012,0
Fósforo (mg/L)	21,6
DQO (mg de O ₂ /L)	6077,2
DBO (mg de O ₂ /L)	136,0
SST (mg/L)	188,0
SSV (mg/L)	184,0
SSF (mg/L)	4,0
ÓLEOS E GRAXAS (mg/L)	11,1
SS (ml/L)	0,25
ST (mg/L)	10386,0
SV (mg/L)	2370,0
SF (mg/L)	8016,0
Cloretos (mg/L)	20.095,5
Nitrogênio Total (mg/L)	257,8
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	153,6

Na caracterização do material obtiveram-se também os seguintes metais com as referidas quantificações de acordo com a Tabela 4.2, abaixo:

Tabela 4.2 - Determinação do Teor de Metais no lixiviado

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO LIXIVIADO		
Parâmetros Analisados	Concentrações	Resolução CONAMA N°. 357 de 17/03/2005
Ferro Total (mg/L em Fe)	7,67	15,0 mg/L de Fe
Cobre (mg/L em Cu)	0,11	1,0 mg/L de Cu
Zinco (mg/L em Zn)	0,28	5,0 mg/l de Zn
Cádmio (mg/L em Cd)	ND	0,2 mg/L de Cd
Cobalto (mg/L em Co)	0,31	-
Manganês (mg/L em Mn)	0,18	1,0 mg/L de Mn
Chumbo (mg/L em Pb)	0,24	0,5 mg/L de Pb
Níquel (mg/L em Ni)	0,47	2,0 mg/L de Ni
Cromo (mg/L em Cr)	ND	0,5 mg/L de Cr

A composição e identificação dos compostos orgânicos dos lixiviados de aterros sanitários é uma preocupação que vem motivando a pesquisa científica em nível mundial na identificação de compostos carcinogênicos, mutagênicos, compostos orgânicos voláteis, etc.

Nas fases iniciais de degradação dos resíduos em aterros sanitários, os lixiviados drenados caracterizam-se pela elevada concentração de nitrogênio amoniacal, conforme pode-se verificar neste trabalho (153,6mg/L) e ácidos graxos voláteis, com solubilização de materiais inorgânicos além da presença de metais pesados, os quais encontram-se abaixo dos teores permitidos para lançamento em cursos d água pela Resolução CONAMA 357/2005, disponível em (<http://www.mma.gov.br>).

Após o consumo do substrato orgânico mais facilmente assimilável pelos microorganismos decompositores, restam os compostos recalcitrantes, de difícil degradação bioquímica, como os ácidos húmicos e fulvicos que contribuem para a coloração escura do lixiviado e alta DQO (6077,2 mg/L de O₂) (IPT, 2000).

A composição do lixiviado está condicionada a uma série de fatores e sua composição química é variável, dependendo dos tipos de resíduos que são depositados no terreno. Para que se tenha um controle da situação, torna-se necessário o gerenciamento ambiental monitorando-se, dentre outros fatores, a qualidade e a quantidade do lixiviado produzido (SILVA, 2002). Sua composição depende basicamente dos resíduos sólidos e das condições internas do aterro, como temperatura, conteúdo da umidade, altura do aterro, decomposição e da qualidade da água que entra no aterro (LINS, 2003).

Segundo Cristensen & Kjeldsen (1989) *apud* Lins (2003), mais de 98% dos compostos encontrados no lixiviado podem ser classificados em quatro categorias: matéria orgânica, compostos orgânicos específicos, microcomponentes inorgânicos e metais.

Muitos autores utilizam a seguinte classificação para qualificar os lixiviados (LINS, 2003).

Lixiviados jovens com alta carga orgânica com DQO maiores que 20.000 mg de O₂/L. Lixiviados estabilizados com valores de DQO menores que 2000 mg de O₂/L. O lixiviado deste trabalho está numa fase de lixiviado quase estabilizado uma vez que as células do lixão estão recebendo tratamento biológico com injeção de sementes microbianas, que podem estar tratando parte deste lixiviado.

No entanto Segato & Silva (2000) também afirmam que a composição do lixiviado varia também com a idade e os eventos que ocorrem antes da amostragem, como seca, inundações, etc. A cobertura do lixo promove processos aeróbios nas primeiras semanas até que seja consumida a carga que contém. Logo depois da-se início a degradação anaeróbia.

A presença de compostos recalcitrantes tem dificultado seu tratamento em sistemas convencionais. Assim como uma das grandes dificuldades diz respeito à grande variação de volumes de lixiviados gerados bem como sua composição (REICHERT & TOCRIM, 2000). No Lixão da Muribeca durante muitos anos foram recebido lixos de toda parte do município sem nenhuma restrição quanto qualidade e quantidade. Alguns autores afirmam que a recalcitrância estaria associada à presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas muito complexas como é o caso das substâncias húmicas (SILVA, 2002).

Outros poluentes presentes nos lixiviados são os metais que podem apresentar diversas formas (livres, complexadas, não solubilizados). Esses poluentes devem ser monitorados com rigor devido aos danos ambientais que promovem.

4.2. Tratamento nos reatores

Foram realizados experimentos considerando 3 níveis e 2 variáveis com um ponto central num experimento de 2^3 . Utilizou 2 reatores sendo um com luz branca (185 nm - 240 nm) e um com luz negra (385 nm – 400 nm). Também foi feita reação em luz solar (400 nm – 700 nm).

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro, colocando-se em contato 50 mL da amostra de lixiviado, com o volume de peróxido correspondente, nas condições definidas pelo planejamento experimental. A resposta estudada foi a quantidade de matéria orgânica degradada em mg por litro lixiviado.

A aferição do pH foi realizada através de pHmetro à temperatura ambiente (27°C). Depois de transcorrido o tempo determinado para cada ensaio, adicionou-se a solução 0,00075 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, com a finalidade de tornar a concentração de Fe na amostra entre 300 - 400 mg/L, para com isso eliminar o peróxido residual existente na amostra, como é indicado na literatura Tambosi (2005) e esta medida é adicionada estequiometricamente de acordo com a concentração de Fe existente na amostra.

Filtrou-se a amostra para remover os precipitados e os sólidos formados durante o tratamento, sendo então as amostras submetidas às análises de Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando-se nos resultados as médias das leituras, totalizando 22 experimentos.

4.3. Remoção de ácidos Húmicos

A remoção dos ácidos húmicos foi feita de acordo com o método utilizado por Pacheco & Peralta (2004). As amostras do lixiviados apresentaram inicialmente os teores de 6.077,2 mg de O_2/L e 1458,7 mg/L respectivamente DQO e TOC. Após o tratamento com o ácido sulfúrico 0,1 N, foram removidos por precipitação 40,7% de DQO e 17,7% de TOC o que pode ser considerado como parte das substâncias húmicas presentes. A Figura 4.1, apresenta o resultado do pré-tratamento do lixiviado para a remoção das substâncias húmicas e a Tabela 4.3, os resultados de DQO e TOC, após tratamento com H_2SO_4 0,1 N.



(a) Lixiviado bruto e (b) Lixiviado após precipitação com H_2SO_4 0,1 N

Figura 4.1 - (a) Lixiviado bruto e (b) Lixiviado após a precipitação e remoção de substâncias húmicas

Tabela 4.3 – Média das amostras tratadas com ácido sulfúrico

	1 ^A	2 ^A	3 ^A	MÉDIA
	AMOSTRA	AMOSTRA	AMOSTRA	
DQO MD DE O ₂ /L	4524,1	4520,3	4524,6	4523,0
TOC MG/L	1190,0	1210,6	1199,4	1200,0

O sistema por precipitação por acidificação foi um processo eficiente na remoção das substâncias húmicas, uma vez que a protonação dos grupos carboxílicos diminui bastante a sua solubilidade. A cor das amostras de lixiviado foi drasticamente reduzida, o que certamente contribuiu para o processo oxidativo aplicado mais tarde. Pacheco e Peralta (2004) sugerem que este processo de precipitação leva a separação de outras substâncias no lixiviado como aminoácidos aromáticos, compostos policíclicos aromáticos e carboidratos.

4.4. Análises em reator de luz branca, negra e solar

As amostras do lixiviado após pré-tratamento para a remoção das substâncias húmicas, foram colocadas em placa de petri e acondicionadas em reator de bancada com volume de amostra de 50 ml. O ajuste de pH e adição do peróxido de hidrogênio foi realizado de acordo com o planejamento experimental. Após o tempo pré-estabelecido

as amostras foram retiradas do reator e alíquotas foram tomadas para realizar análises de DQO e TOC. Este procedimento foi repetido para todos os reatores.

4.4.1. Reator de luz branca

O resultado da degradação do lixiviado nos experimentos realizados com reator de luz branca, em batelada, pode ser observado na Figura 4.2, é possível ver a perda de cor ocorrida com o lixiviado após o tratamento com POA em reator de luz branca.



Figura 4.2 - Lixiviado após tratamento POA em reator com luz branca

Foram utilizadas como respostas as médias das séries de resultados da DQO e do TOC, para o reator de luz branca são expressos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados do TOC para Reator com luz Branca

ENSAIOS	VARIÁVEIS			REDUÇÃO DA DQO %	REDUÇÃO DO TOC %
	H ₂ O ₂ (ML)	TEMPO	PH		
1	-	-	-	17,5	13,7
2	+	-	-	25,6	10,9
3	-	+	-	12,3	34,7
4	+	+	-	41,3	50,59
5	-	-	+	11	4,9
6	+	-	+	10,8	8,4
7	-	+	+	46,6	28,7

8	+	+	+	5,3	26,5
9	0	0	0	39,4	36
10	0	0	0	38,9	34,7
11	0	0	0	39,3	36

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 luz branca

		ESTIMATIVA	ESTIMATIVA
		DQO	TOC
M	MÉDIA GLOBAL	26,18± 0,08	25,91± 0,22
	EFEITOS PRINCIPAIS		
H ₂ O ₂	VOLUME DE H ₂ O ₂	-1,10 ± 0,19	3,59 ± 0,53
T	TEMPO	10,15 ± 0,19	25,64 ± 0,53
PH	PH	-5,75 ± 0,19	-10,34 ± 0,53
	EFEITO DE INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		
12	H ₂ O ₂ X T	-5,05 ± 0,19	3,24 ± 0,53
13	H ₂ O ₂ X PH	-19,65 ± 0,19	-2,94 ± 0,53
23	T X PH	4,90± 0,19	-4,69 ± 0,53
	EFEITO DE INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES		
123	H ₂ O ₂ X T X PH	-15,50± 0,19	-6,09 ± 0,53
	T X S	0,8	2,28

Só foram considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos excederam ao produto do t de Student pelo erro padrão do efeito (t x s = 0,8 para a DQO e 2,28 para TOC). Pode-se observar na Tabela 4.5, utilizando como resposta o percentual de remoção de DQO, todos os efeitos foram estatisticamente

significativas. Entretanto o efeito com maior significância estatística foi o da variável Tempo. Quando utiliza-se como resposta a redução de TOC, observou-se mesmo comportamento, o efeito das variáveis H_2O_2 e pH foram negativos.

A melhor visualização encontra-se nas figuras 4.3 e 4.4 com as Cartas de Pareto. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões, valores estes obtidos da Tabela 4.5. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes.

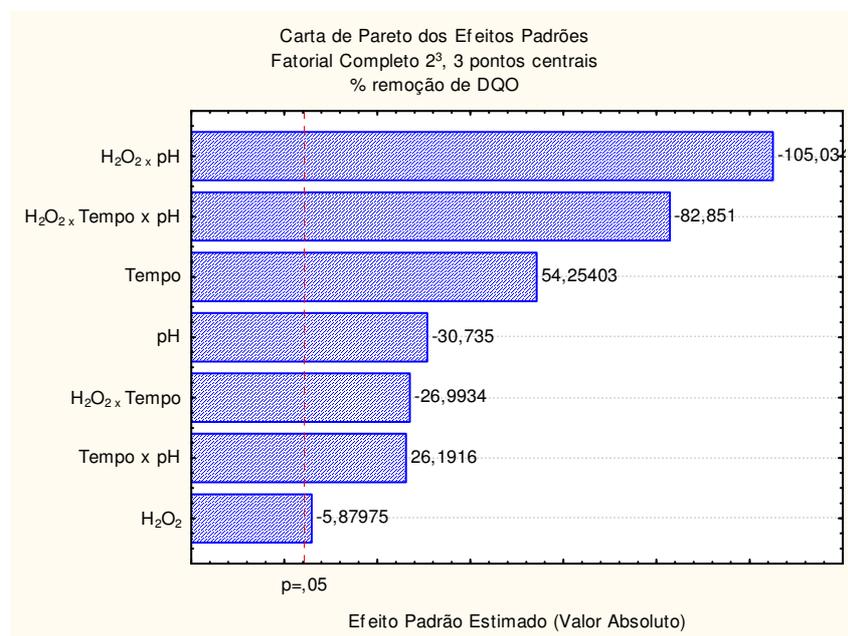


Figura 4.3 - Carta de Pareto dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a remoção de DQO em reator de luz branca

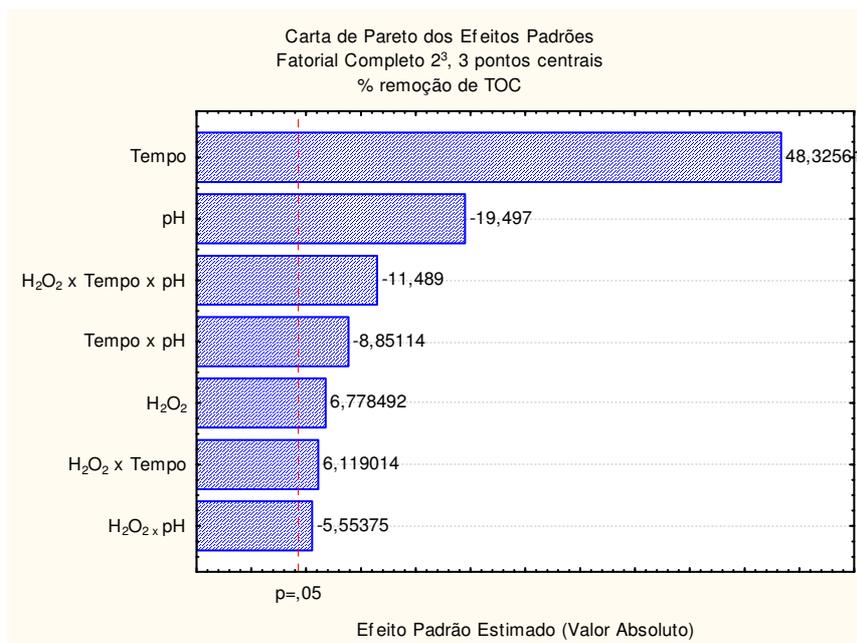


Figura 4.4 - Carta de Pareto dos valores dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a redução de TOC em reator de luz branca

4.4.2. Reator de luz Negra

O resultado da degradação do lixiviado nos experimentos realizados com reator de luz negra, em batelada, pode ser observado na Figura 4.5, é possível perceber a perda de cor ocorrida com o lixiviado após o tratamento com POA em reator de luz negra.



Figura 4.5 – Lixiviado após tratamento POA em reator com luz negra

O reator de luz negra proporcionou redução de DQO e TOC, onde foram utilizadas como respostas as médias das séries de resultados, conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados da DQO e TOC para Reator com luz Negra

ENSAIOS	VARIÁVEIS			REDUÇÃO DA DQO %	REDUÇÃO DO TOC %
	H ₂ O ₂ (ML)	TEMPO	PH		
1	-	-	-	34	27,3
2	+	-	-	42	35,4
3	-	+	-	39,6	40,2
4	+	+	-	53	29,9
5	-	-	+	20,3	46,5
6	+	-	+	50,2	37,2
7	-	+	+	28,6	31,9
8	+	+	+	40,4	40,8
9	0	0	0	51	41,6
10	0	0	0	58	42,5
11	0	0	0	53	27,3

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³ luz negra

		ESTIMATIVA	ESTIMATIVA
		DQO	TOC
M	MÉDIA GLOBAL	42,74 ± 1,09	38,20 ± 0,26
	EFEITOS PRINCIPAIS		
H ₂ O ₂	VOLUME DE H ₂ O ₂	15,77 ± 2,55	0,90 ± 0,60
T	TEMPO	-7,27 ± 2,55	0,65 ± 0,60
PH	PH	3,77 ± 2,55	7,45 ± 0,60
	EFEITO DE INTERAÇÃO DE DOIS FATORES		

12	H ₂ O ₂ X T	5,07 ± 2,55	1,50 ± 0,60
13	H ₂ O ₂ X PH	-3,17 ± 2,55	2,00 ± 0,60
23	T X PH	-4,52 ± 2,55	-3,05 ± 0,60
	EFEITO DE INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES		
123	H ₂ O ₂ X T X PH	-5,87 ± 2,55	10,70±0,60
	T X S	11,05	2,58

Só foram considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos excederem ao produto do t de Student pelo erro padrão do efeito (t x s = 11,05 para a DQO e 2,58 para TOC)). Pode-se observar na tabela 6.5, utilizando como resposta o percentual de remoção de DQO, que apenas o efeito da variável H₂O₂ foi estatisticamente significativo, o efeito das variáveis pH e tempo não apresentaram significância estatística, o mesmo ocorreu com as interações das variáveis. Quando se utilizou como resposta a redução de TOC, observou-se que dos efeitos principais, o efeito da variável pH foi o único que apresentou significância estatística, o efeito das interações pHxTempo e H₂O₂xpHxTempo também foram estatisticamente significantes.

Os resultados podem ser melhor visualizados através da Carta de Pareto. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes.

A figura 4.6 apresenta a Carta de Pareto para os efeitos das variáveis na redução de DQO.

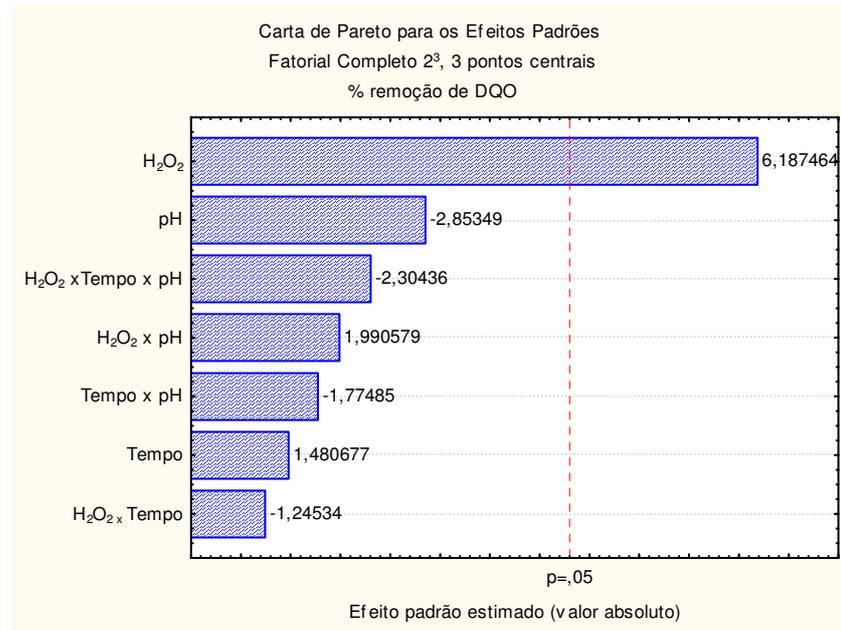


Figura 4.6 - Carta de Pareto dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a remoção de DQO em reator de luz negra

Para a redução de TOC observa-se a Carta de Pareto na Figura 4.7.

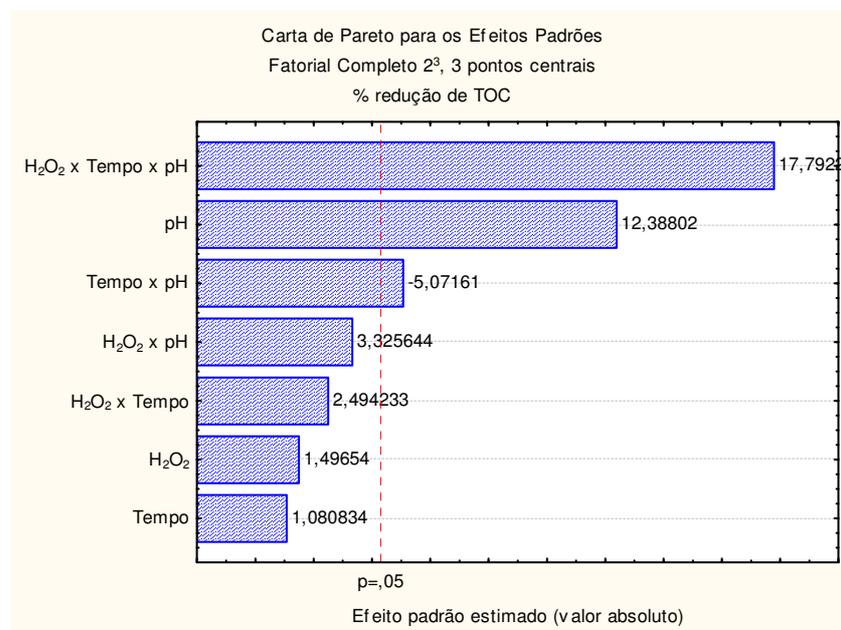


Figura 4.7 - Carta de Pareto dos valores dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a redução de TOC em reator de luz negra

4.4.3 Reator de luz solar

A intensidade máxima de radiação solar nas 6 horas de exposição ao sol considerando uma degradação de 77% de DQO e 69,2% de TOC foi de 1.111 W/m^2 .

Nos resultados da remoção do lixiviado nos experimentos realizados com reator de luz solar, em batelada, pode-se perceber a perda de cor no lixiviado, após o tratamento com POA. Esse resultado do tratamento POA em reação com luz solar é observado na Figura 4.8.



(a) Lixiviado bruto



(b) Lixiviado após tratamento com POA

Figura 4.8 – (a) Lixiviado bruto e (b) Lixiviado após tratamento POA em reator com luz solar

Para a otimização do processo, foi realizado um planejamento experimental, descrito na Tabela 4.8, onde se buscou como respostas a maximização do percentual de redução da DQO e do TOC, onde foram utilizadas como respostas as médias das séries dos resultados.

Tabela 4.8 - Matriz de planejamento fatorial 2³ para cada ponto em experimento no reator com luz solar

Ensaio	Variáveis			Porcentagem	
	H ₂ O ₂ (mL)	Tempo	pH	REDUÇÃO DO DQO (%)	REDUÇÃO DO TOC (%)
1	-	-	-	44,1	44,6
2	+	-	-	21,3	38,2
3	-	+	-	77,0	60,4
4	+	+	-	39,1	55,9
5	-	-	+	41,6	45,5
6	+	-	+	26,4	47,4
7	-	+	+	75,7	69,2
8	+	+	+	37,2	58,8
9	0	0	0	41,7	58,2
10	0	0	0	37,5	57,4
11	0	0	0	42,6	58,3

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³ para o reator com luz solar

		Estimativa	
		DQO	TOC
M	Média global	44,07 ± 0,82	53,99 ± 0,17
Efeitos principais			
H ₂ O ₂	Volume de H ₂ O ₂	-28,75 ± 1,92	-4,85 ± 0,34
T	Tempo	24,04 ± 1,92	17,15 ± 0,34
pH	Ph	-0,30 ± 1,92	5,45 ± 0,34

	Efeito de interação de dois fatores		
12	H ₂ O ₂ x T	-9,74 ± 1,92	-2,60 ± 0,34
13	H ₂ O ₂ x pH	1,90 ± 1,92	0,60 ± 0,34
23	T x pH	-1,59 ± 1,92	0,40 ± 0,34
	Efeito de interação de três fatores		
123	H ₂ O ₂ x T x pH	-1,90 ± 1,92	-3,55 ± 0,34
	t x s	8,28	1,50

Só foram considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos excederem ao produto do t de Student pelo erro padrão do efeito ($t \times s = 8,28$ para DQO e 1,5 para TOC). Entre os efeitos principais, as variáveis peróxido e tempo influenciaram significativamente na redução tanto da DQO como do TOC, enquanto o pH afetou apenas este último. O aumento de volume de peróxido diminuiu em média 28,75% a DQO e 4,85% o TOC. Por sua vez o aumento no tempo provocou uma redução de 24,04% na DQO e 17,15% no TOC. O pH melhorou a remoção do TOC em 5,45%. Quanto aos efeitos de interação, tanto para o TOC como para a DQO o pH e o tempo interagiram de forma antagônica, ou seja, essas duas variáveis não puderam ser elevadas simultaneamente, caso isso ocorresse, acarretaria uma redução de 9,74% na DQO e 2,60% no TOC. Aumentar os três fatores simultaneamente afetaria apenas a redução do TOC com 3,55%.

A melhor visualização dos dados pode ser observada na Carta de Pareto de acordo com as Figuras 4.9 e 4.10.

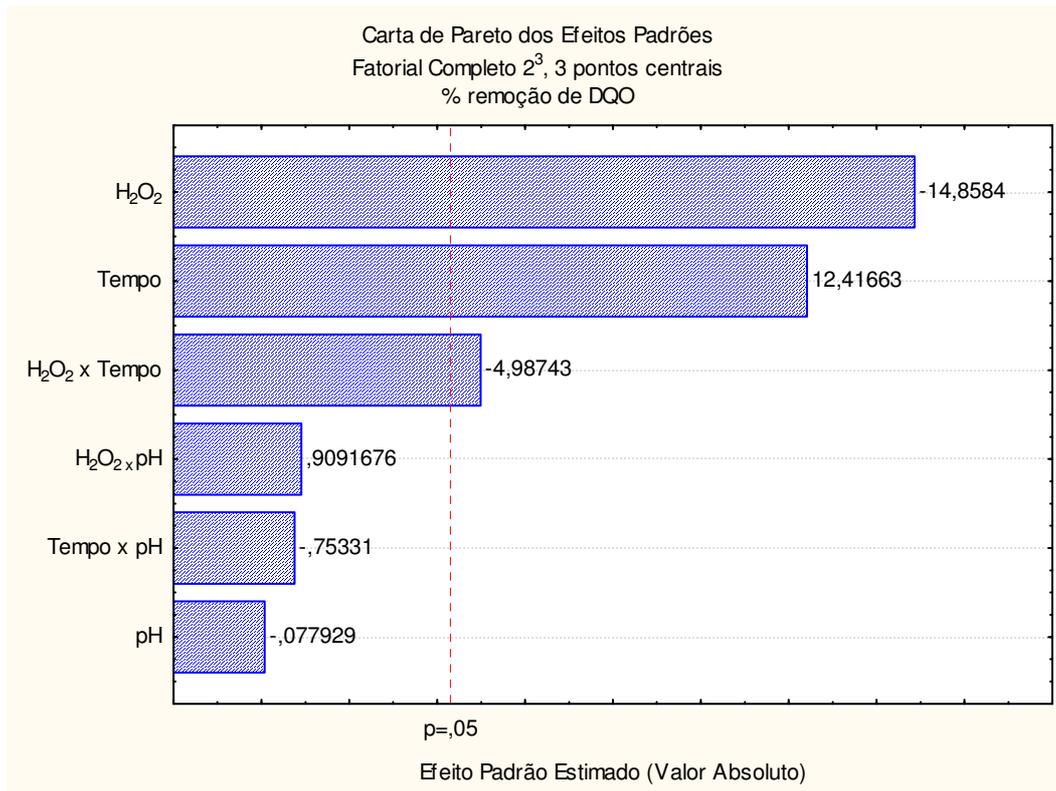


Figura 4.9 - Carta de Pareto dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a remoção de DQO em reator de luz solar

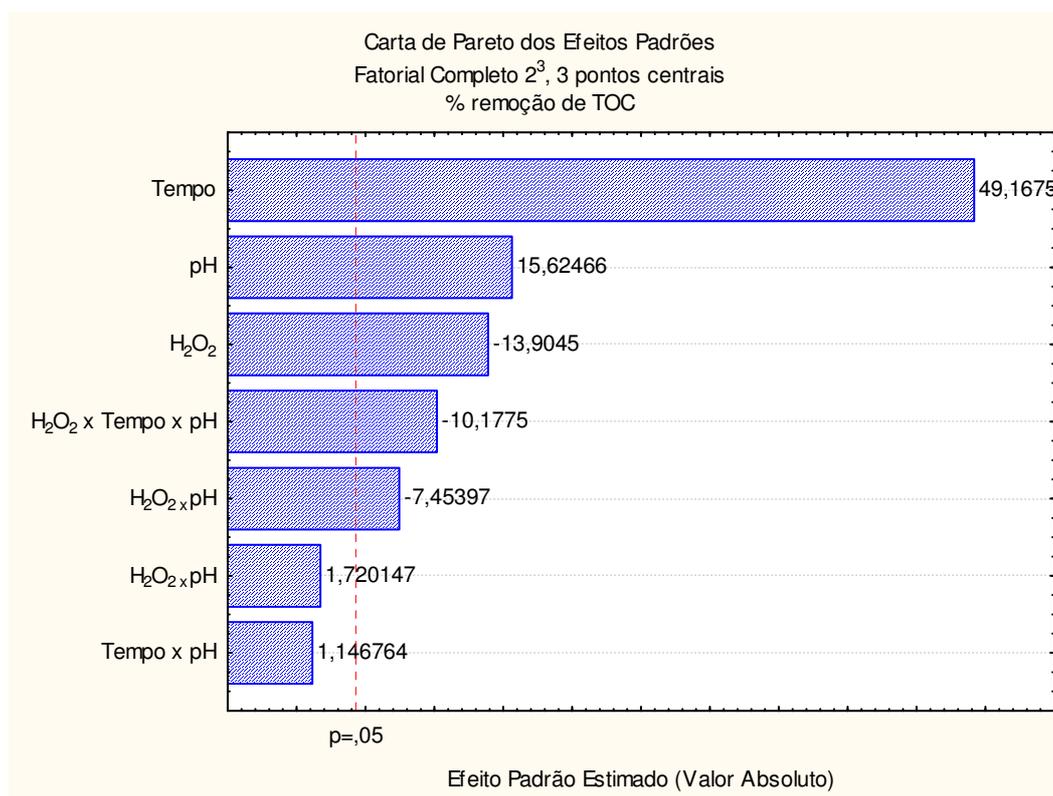


Figura 4.10 - Carta de Pareto dos efeitos das variáveis utilizando como resposta a redução de TOC em reator de luz solar

O reator de luz branca proporcionou um percentual de remoção de DQO que variou de 5,3% a 46,6% e a redução de TOC de 4,9% a 50,5%. Por sua vez, o reator de luz negra apresentou um percentual de remoção de DQO variando de 20,3% a 58% e a redução de TOC de 27,3% a 46,5%. Por fim, o reator com luz solar obteve um percentual de remoção de DQO que variou de 21,3% a 77% e a redução de TOC de 38,2% a 69,2%.

Diante do exposto pode-se afirmar que o reator de luz solar demonstrou melhor eficiência tanto na remoção de DQO quanto na redução de TOC.

Segundo Meira (2003), o processo da floculação/coagulação obteve-se uma eficiência na remoção de DQO de lixiviados de 35,56% em um tempo de decantação de 30 minutos, sendo que o processo biológico utilizado no aterro teve eficiência na remoção de DQO de 68,01% em um tempo de tratamento de aproximadamente de 3 meses.

Pacheco & Peralta (2004), utilizaram o sistema UV/H₂O₂ que permitiu reduções de DQO de 75% em tempos de reação 120 min.

Lopes *et al.*, (2004), alcançou 60% de remoção de DQO usando hidróxido de ferro.

O presente trabalho obteve 77% de redução de DQO no reator de luz solar em 120 min. Comparando-se com a literatura, o processo foi eficiente, visto que Meira (2003) obteve redução em torno de 35%, Pacheco & Peralta (2004) 75% em 120 min de reação, Lopes *et al.*, (2004) alcançaram 60% de redução da DQO em seu trabalho, uma vez que os experimentos foram realizados nas mesmas condições.

4.5. Cinética de degradação da DQO

Considerando que os melhores resultados foram obtidos com a luz solar, resolveu-se fazer a cinética com esses dados. Na Tabela 4.10, está exposto o tempo experimental e calculado utilizando o Software Visual Fortran 95, de acordo com a linguagem Fortran.

Tabela 4.10 – Cinética dos dados obtidos com o emprego da luz solar

TEMPO min	EXPERIMENTAL	CALCULADO
5	3425,1	3323,5
15	3259,8	3129,1
30	2709,4	2858,6
45	2550,6	2611,6
60	2239,2	2385,9
120	1658,7	1661,9
240	1265,2	806,4

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a degradação do DQO função do tempo para a amostra estudada. Nota-se que houve uma degradação contínua e rápida inicialmente para logo após acontecer uma continuidade do decréscimo da concentração entre o início do experimento t_0 até 5 minutos.

Esta primeira degradação, muito rápida, deve estar relacionada à matéria orgânica dissolvida, e pré-tratada, para a remoção de substâncias húmicas (ácidos húmicos), que são interferentes nas análises físico-químicas como DQO e TOC segundo Pacheco e Peralta (2004). A partir dos 5 minutos e até os 280 minutos, ocorre a

degradação mais rápida da matéria orgânica, período este monitorado e utilizado para a modelagem. Após os 240 minutos ocorreram pontos relativa estabilidade, persistindo até o final do experimento.

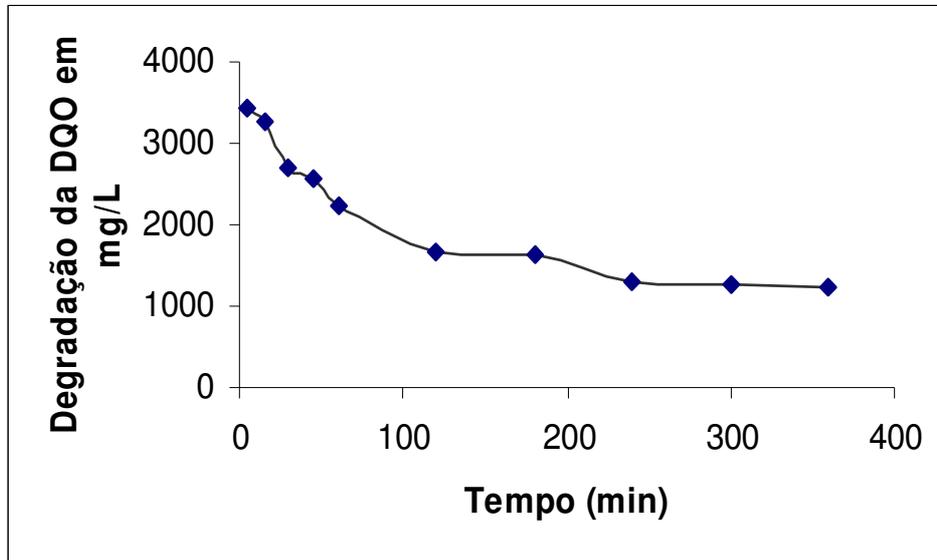


Figura 4.11 – Cinética de degradação matéria orgânica do lixiviado monitorada pela DQO

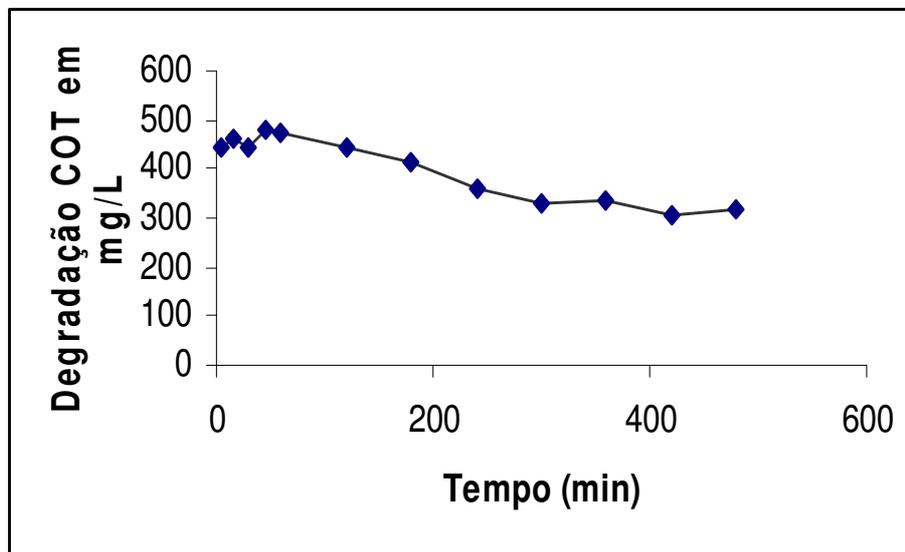


Figura 4.12 – Cinética de degradação da matéria orgânica do lixiviado monitorada pelo TOC

4.5.1. Resultados da Modelagem

Os experimentos da cinética dos resultados da DQO indicam uma eficiência de remoção de no máximo 79,5% (expressa em mg/L de O₂) a partir de 240 minutos. O lixiviado foi coletado de um aterro sanitário na fase de início da estabilização de uma lagoa contendo compostos biodegradáveis.

A influência das condições operacionais na remoção de compostos orgânicos do lixiviado foi medida como DQO considerado um fator de extrema significância neste tipo de efluente. Na prática um processo de tratamento de lixiviado, considera a relação entre DQO no efluente e o tempo de reação. Considerando este ponto de vista, parece interessante determinar a relação entre DQO no efluente e o tempo de retenção hidráulica

Um modelo cinético considerado de pseudo-primeira-ordem foi testado para investigar a concentração de substâncias orgânicas no efluente dependendo do tempo de reação, baseado no trabalho de Klimiuk e Kulikowska (2006). O modelo fenomenológico pode ser representado pelas equações abaixo, sendo que a equação (27) expressa um modelo de pseudo-primeira-ordem.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{1,DQO} * C_{0,b} \quad (14)$$

Assumindo que os compostos orgânicos no lixiviado consistem de frações biodegradáveis C_{0,b} e as frações inertes de C_i, no instante t = 0:

$$C_o = C_{0,b} + C_i \quad (15)$$

Temos no instante t:

$$C = C_b + C_i \quad (16)$$

Integrando, temos:

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} \quad (17)$$

$$-\frac{dC_b}{dt} = kC_b \quad (18)$$

Onde:

$$-\int_{C_{0,b}}^{C_b} \frac{dC_b}{dt} = k \int_0^t dt \quad (19)$$

$$-\ln \frac{C_b}{C_{0,b}} = kt \quad (20)$$

$$\ln \frac{C_b}{C_{0,b}} = -kt \quad (21)$$

$$\frac{C_b}{C_{0,b}} = e^{-kt} \quad (22)$$

$$C_b = C_{0,b} e^{-kt} \quad (23)$$

$$C - C_i = C_{0,b} e^{-kt} \quad (24)$$

$$C = C_{0,b} e^{-kt} * C_i \quad (25)$$

$$C = (C_0 - C_i) e^{-kt} * C_i \quad (26)$$

Depois da integração definida por aplicação das condições iniciais a equação (14) torna-se:

$$C = (C_0 - C_i) e^{-kt} * C_i \quad (27)$$

Onde: $k_{1,DQO}$ é a constante na equação de pseudo-primeira-ordem, t o tempo (s), C a concentração de orgânicos durante o ciclo de operação de tratamento (mg O₂/L), $C_{0,b}$ a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis no lixiviado (mg O₂/L) e C_0 é a concentração no lixiviado bruto (mg O₂/L)

Para a determinação dos parâmetros do modelo, foram utilizados os resultados do estudo cinético com monitoramento da DQO. O ajuste foi realizado através de regressão linear na linguagem Fortran. O valor do K foi $6,0262 \cdot 10^{-03} \text{ min}^{-1}$ e erro relativo foi de 8,3%, indicando um bom ajuste entre ele e os dados experimentais, conforme pode ser observado na Figura 4.13.

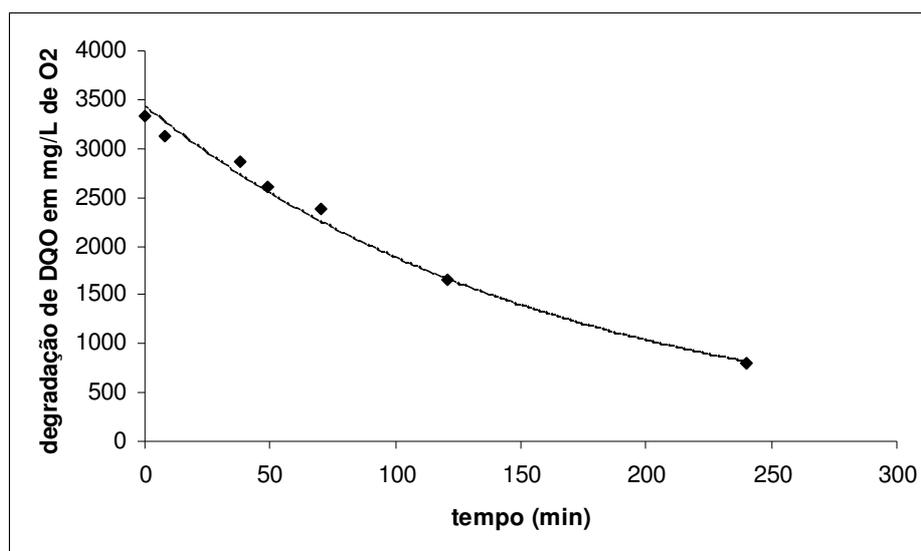


Figura 4.13 – Curva da modelagem e pontos experimentais

Qazaq *et al.*, (2007) estudaram a degradação de lixiviado de um aterro municipal utilizando um fotoreator de 18 litros com borbulhamento de ar. Estes pesquisadores usaram partículas de titânio suspensas por injeção de ar através da fase líquida estacionária sugerindo que a mineralização dos compostos húmicos foi acompanhada por uma fotodecomposição hidrolítica da matéria nitrogenosa as quais passaram a NH_4^+ . A velocidade de redução do Carbono Orgânico Total (TOC) seguiu a cinética de Langmuir–Hinshelwood enquanto a produção de NH_4^+ é competitivamente inibida pela alta concentração do TOC (>35 mM). No nosso trabalho o TOC não apresentou teor tão alto, mas o teor de Nitrogênio amoniacal foi alto. A fotoremediação também atendeu a uma significativa descolorização do lixiviado em torno de 50% – 70% concordou com nossos dados pois obtivemos 40,7% de remoção DQO e 17,7% de remoção de TOC o que pode ser considerado como parte das substâncias húmicas.

A composição dos lixiviado de aterros sanitários é bastante complexa. Normalmente a fase aquosa contém substâncias fenólicas (húmicas) e produtos nitrosos resultante de atividade bacteriana.

5. CONCLUSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizados planejamentos fatoriais para os três reatores (luz branca, negra e solar).

Através do planejamento fatorial verificou-se que no reator de luz branca na remoção de DQO todos os efeitos foram estatisticamente significativamente. Entretanto o efeito com maior significância estatística foi o da variável tempo. Quando se utilizou como resposta a redução de TOC, observou-se mesmo comportamento.

No reator de luz negra utilizando como resposta o percentual de remoção de DQO, apenas o efeito da variável H_2O_2 foi estatisticamente significativo. Quando se utilizou como resposta a redução de TOC, observou-se que dos efeitos principais, o efeito da variável pH foi o único que apresentou significância estatística.

O planejamento fatorial para o reator de luz solar expressou os efeitos principais, em que as variáveis peróxido e tempo, influenciaram significativamente na redução tanto da DQO como do TOC, enquanto o tempo afetou apenas este último.

O reator de luz branca proporcionou um percentual de remoção de DQO que variou de 5,3% a 46,6% e a redução de TOC de 4,9% a 50,5%. O reator de luz negra apresentou um percentual de remoção de DQO variando de 20,3% a 58% e a redução de TOC de 38,2% a 69,2%. Por fim, o reator de luz solar obteve um percentual de remoção de DQO que variou de 21,3% a 77% e a redução de TOC de 38,2% a 69,2%.

A melhor remoção foi de 77% em termos de DQO, para um pH de 3, com 0,5 mL de H_2O_2 e um tempo de 2 horas. Para o TOC a redução máxima foi de 69,2% pH de 3, com 0,2 mL de H_2O_2 e um tempo de 6 horas

Os experimentos cinéticos mostraram que a partir de 4 horas e meia a degradação começa a se estabilizar.

O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem representou de maneira satisfatória o processo de degradação, com um erro relativo médio de 8,3%.

O alcance do percentual de remoção de DQO em 77% e redução de TOC em 69,2% conferem ao método a viabilidade técnica para o tratamento de lixiviado, visto que se trata de um pré-tratamento a ser complementado com um tratamento biológico.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ampliar o sistema POA na degradação de outros compostos refratários como:

- Antibióticos;
- Derivados de petróleo;
- Utilizar foto-catálise heterogênea, empregando catalisadores como ZnO, TiO₂ suportados em cerâmica ou vidro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACGDACG, O.N. E SPONZA, D.T.,2005, Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems, *Process Biochem.*, 40, 895–902.
- ACHER, A.J. Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater. *Water Sci. Technol.* , v.17, n.4/5, p.623-632, 1985.
- ADAMS, C.D.; KUZHIKANNIL, J.J. Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 668 – 672, 2000.
- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.
- ALVES, J. F.; LANGE, L. C. Avaliação da eficiência de remoção de material orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de fenton. Anais dos VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. P. 1-9 (28 de março á 02 de abril de 2004).
- K. AKITA, F. YOSHIDA, Gas Holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 12 (1972) 76 - 85.
- APHA; AWWA; WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 1995.
- BERNARDO, L.; TROFINO, J. C.; JULIO, M. Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração, *Eng. Sant. Ambient.* Vol. 11, pp. 260-268 (Julho/Setembro), 2006.
- NETO, B., B.; SCARMÍNIO, S. L.; BRUNS E. ROY. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2001.
- BORGARELLO, E., SERPONE, N., BARBENI, M., MINERO, C., PELIZZETTI, E., RAMAURO, E. Putting photocatalysis to work. *Chim. Ind.*, v.68, n.10, p. 53-58, 1986.

- CAMPOS, J. C.; FERREIRA, J. A.; MANNARINO, C. F.; SILVA, H. R.; BORBA, S. M. P. Tratamento do Lixiviado do aterro sanitários de Pirai(RJ) utilizando Wetlands. In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Relatório de estabelecimento de valores orientadores para os solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo / Doroti C. P. Cassarei [ECT al]. São Paulo, CETESB, 2001.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; PRADO, J.; ESPLUGAS, S. Tratamento de águas y águas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada. *Química & Industria*, n. ½, p. 28-32, 1996.
- CHENICHARO, C. A. L. In: Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e aproveitamento do biogás. Sérvio Túlio Cassini (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003. 210p.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1. ed. Editora Universidade de São Paulo., 1981, 377 p.
- CRITTENDEN, J.C.; HU, S.; HAND, D.W.; GREEN, S.A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.*, v. 33, n. 10, p. 2315 – 2328, 1999.
- DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v.21, p. 455-464, 1989.
- DENG, N.; LUO, F.; WU, F.; XIAO, M.; WU, X. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system. *Wat. Res.*, v. 34, n. 8, p. 2408 – 2411, 2000.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de cantaminantes. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
- DZOMBAK, D.A., LAGNESE, K.M., SPENGEL, D.B., LUTHY, R.G., 1990. Comparison of activated sludge and RBC treatment of leachate from a solid waste land.II. In: Proc. Spec. Conf. Water Qual. Manage. Land.IIs, Water Pollut. Fed., Alexandria, Virginia, 4.39.
- ESAC – Documento eletrônico disponível no site: [http:// www.esac.pt/jornadas](http://www.esac.pt/jornadas)
Acessado em 22/04/2006.
- E. PRAMAURO; A. B. PREVOT; V. AUGUGLIARO; L. PALMISANO. Photo – catalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines, *Analytic* 120 (1995) 237 – 242.

- FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T. C. de A.; CAMPOS, J. C.; LIMA, P. Z. M. Uma revisão das técnicas de tratamento de lixiviado e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa – PB. 16 a 21 de Setembro de 2001.
- FOLGLER, H. STOCT. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Terceira Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2002.
- FLECK, E. Sistema Integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. UFRGS. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Setembro-2003.
- GÁLVEZ, j.b.; RODRIGUEZ, S.M., C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocátalises heterogenea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
- Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAM), 2000.
- GOMES, L. P.; POVINELLI, J.; VAZOLLER, R.F. Biodegradação anaeróbia de celulose a partir de cultura bacteriana mista presente no lixiviado de depósito de lixo urbano a céu aberto. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, 1999. Anais – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do sistema de tratamento de lixiviado para o aterro sanitário de Ilhéus - BA In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro-Ba. 9 a 14 de abril 2000. CD Rom.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Wast Manage.*, v. 13, p.361-377,1993.
- <http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/>. Acesso em 31/08/07
- <http://www.mma.gov.br>. Acessado em 28/09/2007
- <http://www.unicef.org/brazil/lixoecidadania/> Acesso em 31/08/07
- http://www.bv.am.gov.br/portal/conteudo/meio_ambiente/aterro_sanitario.php
Acesso em 31/08/07
- INCE, N.H. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1080 – 1084, 1999.

- IPT – Instituto de pesquisas Tecnológicas, *Manual de gerenciamento Integrado*, CEMPRE, 2000.
- KANG, Y.W.; CHO, M.-J.; HWANG, K.-Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.-Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Wat. Res.*, v. 34, n. 10, p. 2786 – 2790, 2000.
- KIM, S., GEISSEN, S., VOLGEPHOHL, A., 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Sci. Technol.* 35, 239–248.
- KINKENNON, A.E., GREEN, D.B., HUTCHINSON, B. The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat, and diuron. *Chemosphere*, v.31, n.7, p.3663-3671, 1995.
- KITIS, M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Wat. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.
- KUMAR, D.; ALAPPAT, B. J. A Technique to Quantify Landfill Leachate pollution. Sardinia, 2003. Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, Italy: 6- 10 October 2003. CD Rom.
- KLIMIUK, E.; KULIKOWSKA, D. Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors. *Waste Management* 26 (2006) 1140 – 1147.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.
- LEE, J. C., KIM, M. S., KIM, C.K., CHUNG, C.H., CHO, S. M., HAN, G.Y., YOON, K. J. E KIM, B.W., 2003, Removal of Paraquat in Aqueous Suspension of TiO₂ in an Immersed UV Photoreactor, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(5), 862.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LIN, S. H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1735 – 1741, 1999.
- LINS, E. A. M. A utilização da capacidade de campo na estimativa do lixiviado gerado no aterro da Muribeca. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – Pe, 2003.

- Lodos ativados/MARCOS VON SPERLING – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1997.
- LO, I. M. C. Characteristics and Treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*. vol. 22, N° 4. pp. 433-442. 1996.
- LOBO, S. P. M. E.; JUCÁ, J.F. T.; ALVES, M. C. M. “Estudo Comparativo das Características dos Líquidos Lixiviados Gerados no Aterro Metropolitano – PB e no Aterro da Muribeca – PE”, Dissertação de Mestrado, PPEC/UFPE, Pernambuco, Brasil, 2006.
- LOPES, A; PAGANO, M; VOLPE, A; PINTO, A. Fenton’s pré-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, v. 54, 1005-1010, 2004.
- MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, j.; RODRIGÈZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Wat. SCi. Tech.*, v.35, n.4, p. 273-278, 1997.
- MATTHEWS R.W. Photooxidative degradation of coloured organic in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Res.*, v.25, p. 1169-1176, 1991.
- MATTHEWS R.W. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Sol. Energy*, v.38, p. 405-413, 1987.
- MEIRA, J. C. R; Lixiviado do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais. Dissertação de Mestrado apresentada ao departamento de Engenharia Química da UFSC. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- MIDOUX, N., ROIZARD, C., ANDRE, J-C. Industrial photochemistry XVII: Macroscopic transport effects on the performance of photochemical reactors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.58, p.71-97, 1991.
- MIHAYLOV, B.V., HENDRIX, J.L., NELSON, J.H. Comparative catalytic activity of elected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.72, p.173-177, 1993.
- MILLS, A., DAVIES, R.H., WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, p. 417-425, 1993.
- MMA: Material eletrônico disponível no site: www.mma.org.br. Acessado em 13/06/2006.
- MUSZKAT, L., BIR, L., FEIGELSON, L. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.87, p.85-88, 1995.

- NEDWELL, D.B., REYNOLDS, P.J., 1996. Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate reducing digestion. *Water Res.* 30, 21–28.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar. Campinas, 1995, 87 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- OKAMOTO, K. YAMAMOTO, Y. TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v.58, p.2015-2022, 1985.
- PACHECO, J.; PERALTA-ZAMORA, P. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolato de aterros sanitários (lixiviado), *Eng. Sant. Ambient.*, Vol. 9, pp. 306-311, 2004.
- PAES, R. F. de C. Caracterização do lixiviado produzido no aterro da Muribeca-PE. Universidade Federal de Campina Grande – Pos Graduação em Engenharia Civil. Dissertação de Mestrado. Campina Grande, 2003.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3987 – 3992, 2001.
- Pesquisa nacional de saneamento Básico – PNSB – 2000. Comentários sobre os resultados apresentados no tema de Limpeza Urbana pelo Consultor J. H. Penido Monteiro. J. H. PENIDO MONTEIRO, abril, 2002
- PERALTA, P.G; PACHECO, J. R. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolato de aterro sanitário (Lixiviado). *Engenharia Sanitária e Ambiental.*, V. 09 Nº 04, 2004.
- PINTO, D. M. C. L. Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com lixiviado. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2000.
- PREIS, S.; KAMENEV, S.; KALLAS, J.; MUNTER, R. Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment. *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 399-418, 1995.
- QASIM, S. R.; CHIANG, W. Sanitary Landfill Leachate – Generation, Control and Treatment. Technomic Publishing Co. Inc. p.323. ISBN 1-56676-129-8, 1994.
- QAZAQ, A. S.; HUDAYA, T; LEE, I.A.L.; SULIDIS A.; ADESINA A.A. Photoremediation of natural leachate from a municipal solid waste site in a pilot-scale

bubble column reactor. Engineering, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia, 2007.

QIANG, Z.; CHANG, J.-H.; HUANG, C.-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Wat. Res.*, v. 36, p. 85 – 94, 2002.

REICHERT, G.A.; TOCRIM, S. L. da S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário realizado em filtro anaeróbio em leito de brita construído sob o aterro: concepção de projeto. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000. Anais- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. CD rom.

RUSSO, T.; VIEIRA, J. M. P. Estudos sobre tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro-Ba. 9 a 14 de abril 2000. CD Rom.

SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A.I.; PERAL, J.; LITTER, M.I. Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.

SANTOS, A. F. M. S et al. Estudo Comparativo entre a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia de lixiviado de aterro controlado. N: XI Simposio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004. Natal. Anais: CD.

SARRIA, V., PARRA, S., ADLER, N., PÉRINGER, P., BENITEZ, N. E PULGARIN, C., 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catal. Today* 76, 301–315.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do Lixiviado do Aterro Sanitário de Bauru. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000. Anais- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. CD rom.

SILVA, A. C. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Rio de Janeiro, Brasil - 2002. Dissertação de Mestrado.

SABOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. *Wat. Sci, Tech.*, v. 27, n. 3-4, p. 343-346, 1993.

- SURI, R.P.S., LIU, J., HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., PERRAM, D.L., MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p.665-673, 1993.
- SCHICK, R.; STRASSER, I.; STABEL, H.-H. Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water: comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment. *Wat. Res.*, v. 31, n. 6, p. 1371 – 1378, 1997.
- SCHNEIDER, R. P. & TSUTIYA, M.T., Membranas filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de reuso. ABES-Rio de Janeiro, 2001.
- STALIKAS, C.D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PEREZ-BENDITO, D. Degradation of medical x-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3845 - 3856, 2001.
- STEENSEN, M., 1997. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. *Water Sci. Technol.* 35, 249–256.
- STEFAN, M.I.; MACK, J.; BOLTON, J.R. Degradation pathways during the treatment of methyl terc-butyl ether by the UV/H₂O₂ process. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 650 – 658, 2000.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Wat. Res.*, v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGILI, S. Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. 1993.ISBN 0-07-063237-5.
- TEEL, A.L.; WARBERG, C.R.; ATKINSON, D.A.; WATTS, R.J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 977 – 984, 2001.b
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea. Campinas, 1997, 88 p. (Tese de Mestrado em Engenharia Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1997.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. ; JARDIM, W. F. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados, Campinas, (Tese de Doutorado em Engenharia Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.

- TORRES, P.; Borba, L.E.; RIASCOS, J.; VIDAL, J.C. Tratabilidade biológica de lixiviado produzido em aterro não controlado. Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro - Brasil. Vol. 2 – nº 2 – ABR/JUN 1997, p 55-62. ISSN 1413-4152.
- T.PETERS, "Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration", *Desalinacion*, vol.119, pp. 289-293, 1998.
- URASE, T. M. SALEQUZZAMAN, S. KOBAYASHI, K.Y.T. MATSUO e N. SUZUKI, "Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level", *Water Science Technology*, vol.39, pp. 349-356, 1997.
- VILLELA, S. M. e MATTOS, A. Hidrologia Aplicada. São Paulo – McGraw-Hill do Brasil. 1975.
- VAN HAANDEL, ADRIANUS. O comortamento do sistema de lodo ativado Campina grande, epigraf, 1999.
- VOHRA, M.S., DAVIS, A.P. Photocatalytic oxidation : the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis - University of Maryland, 1993.
- WABLE, O., JOUSSET, M., COURANT, P., DUGUET, J.P., 1993. Oxidation of landfill leachates by ozone and hydrogen peroxide: a French example. In: Proceeding International Symposium on Ozone-Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment, Wasser Berlin.
- WEI, T-Y., WAN, C-C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, n.6, p.1293-1300, 1991.
- WENZEL, A., GAHR, A., NIESSNER, R. 1999. TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Res.* 33, 937-946.
- ZHU, W.; YANG, Z.; WANG, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater. *Wat. Res.*, v. 35, n. 8, p. 2087-2091, 2001.

7. APÊNDICE

Trabalhos publicados em eventos.

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

II-322 - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS FOTO FENTON LIKE COM O USO DE LUZ SOLAR PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Geraldo Martins Rodrigues Filho⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2007. Especialista em Formação de Educadores pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) em 2006. Licenciado em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE em 2004.

Otidene Rossiter Sá da Rocha

Doutoranda em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Mestre em Engenharia Química pela UFRN em 2007. Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco UFPE em 2004.

Prof. Dr. Mohand Benachour

Prof. do dep. de eng. Química da UFPE. Dr. em Génie Des Procédés pela Institut National Polytechnique de Lorraine (1990).e Pos-doutorado pela Université Henry Poincaré (1991). Publicou 11 artigos em periódicos 43 comunicações completas e 18 resumos em congressos. Orientou 15 dissertações de mestrado, 1 teses de doutorado, orienta/co-orienta atualmente 7 dissertações de mestrado, 4 de doutorado e 4 alunos de IC.

Prof. Dr. Maurício da Motta

Prof. do departamento de Eng. Química da UFPE. Dr. Pelo Instituto Nacional Politécnico de Lorraine (INPL) em Nancy-França. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Publicou 18 artigos em periódicos e 71 comunicações completas e 31 resumos em congressos. Orientou 5 e co-orientou 2 alunas de mestrado, orienta/co-orienta atualmente 7 dissertações de mestrado, 2 de doutorado e 2 alunos de IC.

Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva

Prof. Do dept. de Eng. Química da UFPE. Dr. Em Química Pela UNICAMP. Coord. do LEAQ do Dept. de Eng. Química da UFPE. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Possui mais de 20 artigos em periódicos, 26 comunicações completas e 65 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado.

Atualmente orienta 3 alunos de doutorado e orienta/co-orienta 5 dissertações de mestrado.

Endereço⁽¹⁾: Rua Esplanada, 42 – Alto Santa Terezinha - Recife - PE - CEP: 52080-080 - Brasil - Tel: (81) 3266-1576 - e-mail: gmrf1q2003@yahoo.com.br

RESUMO

O crescimento urbano, a industrialização e a decorrente elevação dos patamares de consumo, vêm provocando o aumento da geração de resíduos sólidos, principalmente nas regiões metropolitanas, impondo grandes demandas, tanto pela quantidade, quanto pelas características dos resíduos gerados. A decomposição desses resíduos gera um líquido denominado lixiviado, cuja composição é variada e complexa. Esse lixiviado pode conter substâncias tóxicas e alta demanda orgânica. Sendo, portanto necessário tratamento pré-disposição, evitando a poluição dos cursos de água. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm-se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. No presente trabalho foram utilizados processos Foto Fenton Like com o uso de luz solar para o tratamento de lixiviados de aterros sanitário. O planejamento experimental foi montado e os efeitos das variáveis H_2O_2 , tempo e pH, avaliados, obtendo como resposta a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (TOC). Entre os efeitos principais as variáveis peróxido e tempo influenciam significativamente a redução tanto da DQO como do TOC. As reduções de DQO e TOC variaram respectivamente de 21% a 77% e 38% a 69%. Através do programa de software STATISTICA verifica-se a possibilidade de aumentar o percentual de remoção elevando o pH, podendo-se chegar aos 100% de remoção esperados na redução do TOC. O que torna o método promissor para o tratamento do referido lixiviado e consequente proteção do meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviados, oxidação avançada, Foto-Fenton, planejamento fatorial.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em nível mundial, são gerados 30 bilhões de toneladas de lixo por ano, devendo estas cifras alcançar proporções dramáticas em poucos anos, quando consideradas as taxas de crescimento populacional e evolução dos padrões de produção de consumo de bens.

O Brasil contribuiu com aproximadamente 4,5% do volume de lixo gerado no mundo, o que equivale a 140 mil toneladas por dia (B. MORAIS, 2003). O líquido lixiviado de aterro sanitário, também denominado lixiviado (ALVES, 2004). Segundo (CAMILLO SERAFIM, 2003) lixiviado é um líquido escuro gerado pela degradação dos resíduos em aterros sanitários. É atualmente, um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos. Além de apresentar elevada carga orgânica, podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o lixiviado pode apresentar altas concentrações de poluentes tóxicos, como metais pesados, e microorganismos patogênicos, sendo que a sua destinação inadequada pode colocar em risco a saúde pública, trazendo problemas de ordem sanitária, econômica e estética. Portanto, é necessário o tratamento desses lixiviados de aterros antes do lançamento nos cursos de água.

Algumas vezes, os processos físico-químicos são empregados em combinação com o tratamento biológico, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final como metais pesados. A utilização desses métodos no tratamento do lixiviado pode levar a redução da carga orgânica, química e particulada ou até mesmo à eliminação dessas.

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o aumento da biodegradabilidade de lixiviado de aterros sanitários através da utilização de processos oxidativos avançados (POA), como etapa de pré-tratamento. Foi estudado o sistema Foto Fenton Like na avaliação do processo. Como objetivo específico procurou-se otimizar as condições operacionais dos processos, através da aplicação do planejamento fatorial 2^3 . Foram estudadas as variáveis pH, volume da H_2O_2 e tempo de reação. Foi avaliada a remoção de matéria orgânica através de testes em bateladas do tratamento do efluente natural e após pré-tratamento com POA.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, com exceção do peróxido de hidrogênio 53% e do lixiviado. As soluções foram preparadas com água destilada de condutividade 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O lixiviado foi acidificado com ácido sulfúrico 0,1M para precipitação de ácidos húmicos após 30 minutos, para em seguida ser filtrado. O lixiviado livre de ácidos húmicos é submetido ao processo POA conforme Planejamento fatorial descrito na Tabela 1.

O lixiviado utilizado neste trabalho é o do aterro sanitário da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE.

2.1 OTIMIZAÇÃO

No processo Foto-Fenton as variáveis que mais influenciam no processo são concentração de reagentes, pH e o tempo de tratamento. No lixiviado não foi adicionado ferro, uma vez que a amostra contém cerca de (7,67 mg/L). Dessa forma, visando aumentar a eficiência do processo, faz-se necessária a avaliação simultânea dos fatores volume de peróxido. Portanto, foram estudados: a) o volume de peróxido de hidrogênio 53%, b) tempo de tratamento, e c) o pH, aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata, de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
H ₂ O ₂ (mL)	0,5	0,75	1,0
Tempo	2	3	4
pH	1	2	3

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados utilizando-se uma amostra de lixiviado coletada no lixão da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE. O pH inicial do lixiviado utilizado na análise estava situado em torno de 8,0, o qual foi rebaixado para 1,0 com ácido sulfúrico 0,1 mol/L, com a finalidade de eliminar as substâncias húmicas contidas na amostra, que interferem na análise da DQO. Assim, volumes de 50 mL da solução do lixiviado foram transferidos para béqueres de 100 mL e em seguida o pH das soluções foi mantido/ajustado para 1, 2 e 3 com hidróxido de sódio

0,1 mol/L. Logo após, os volumes da amostra e de peróxido de hidrogênio foram acrescentados aos béckeres, de acordo com o planejamento fatorial. Os béckres foram então vedados com papel filme e colocados ao sol pelo tempo pré-definido nos ensaios (Figura 1).



Figura 1: Amostras de lixiviado em tratamento expostas ao sol.

Após esse tempo, as amostras foram retiradas do sol, e as concentrações residuais da matéria orgânica foram medidas numa análise de DQO (Demanda Química de oxigênio) e TOC (Carbono Orgânico Total).

A DQO foi realizada segundo metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Apha et al.,1995). Esse método consiste em oxidar a amostra com excesso de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a quente, em meio ácido sulfúrico e sulfato de prata como catalisador. Após duas horas num sistema de refluxo, titula-se o dicromato de potássio residual com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal utilizando-se Ferroina como indicador. As determinações são feitas pelo menos em duplicata (inclusive o branco). O resultado final do teste expressa a quantidade em mg de oxigênio equivalente proporcional ao $K_2Cr_2O_7$ consumido para oxidação da matéria orgânica de um litro de amostra.



(a)

(b)

Figura 2: (a) Amostras recém saídas da chapa de aquecimento, pronta para titulação, (b) chapa de aquecimento

O Carbono Orgânico Total foi medido através do equipamento TOC 5000 da Shimadzu. Inicialmente determina-se o Carbono Total (CT) da amostra após a injeção em um forno a 680°C contendo um catalisador. O CO₂ liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não dispersivo. Em seguida quantifica-se o conteúdo de Carbono Inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, acidificando-se a amostra. O CO₂ liberado é medido da mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI. O equipamento pode ser observado na Figura 3.



Figura 3: Analisador de carbono orgânico total, TOC-500, da Shimadzu

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As respostas a serem otimizadas foi o percentual de redução da DQO e do teor de carbono orgânico total (TOC), que variaram de 21,3 a 77,6% e 38,2 a 69,2%, respectivamente (tabela 2).

Tabela 2: Matriz de planejamento fatorial 2³ para cada ponto

Ensaio	Variáveis			Percentagem de redução	
	H ₂ O ₂ (mL)	pH	Tempo	DQO	TOC
1	-	-	-	44,1	44,6
2	+	-	-	21,3	38,2
3	-	+	-	77,6	60,4
4	+	+	-	39,1	55,9
5	-	-	+	41,6	45,5
6	+	-	+	26,4	47,4
7	-	+	+	75,7	69,2
8	+	+	+	37,2	58,8
9	0	0	0	41,7	58,2
10	0	0	0	37,5	57,4
11	0	0	0	42,6	58,3

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a tabela 3:

Tabela 3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³

		Estimativa	
		DQO	TOC
M	Média global	44,07 ± 0,82	53,99 ± 0,17
	Efeitos principais		
H₂O₂	Volume de H₂O₂	-28,75 ± 1,92	-4,85 ± 0,34

T	Tempo	24,04 ± 1,92	17,15 ± 0,34
pH	pH	-0,30 ± 1,92	5,45 ± 0,34
	Efeito de interação de dois fatores		
12	H₂O₂ x T	-9,74 ± 1,92	-2,60 ± 0,34
13	H₂O₂ x pH	1,90 ± 1,92	0,60 ± 0,34
23	T x pH	-1,59 ± 1,92	0,40 ± 0,34
	Efeito de interação de três fatores		
123	H₂O₂ x T x pH	-1,90 ± 1,92	-3,55 ± 0,34
	t x s	8,28	1,50

Só serão considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos excederem ao produto do t de Student pelo erro padrão do efeito ($t \times s = 8,28$). Entre os efeitos principais as variáveis peróxido e tempo influenciam significativamente a redução tanto da DQO como do TOC, enquanto o tempo afeta apenas este último. O aumento de volume de peróxido diminui em média 28,75% a redução da DQO e 4,85% a redução do TOC.

Por sua vez o aumento no pH provoca uma redução de 24,04% na DQO e 17,15% no TOC. O tempo melhora a remoção do TOC em 5,45%. Quanto aos efeitos de interação, tanto para o TOC como para a DQO o pH e o peróxido interagem de forma antagônica, ou seja, essas duas variáveis não podem ser elevadas simultaneamente, caso isso ocorra, acarreta uma redução de 9,74% na DQO e 2,60% no TOC. Aumentar os três fatores simultaneamente afeta apenas a redução do TOC com 3,55%.

A amostra após o tratamento podem ser visualizadas na figura 4.



Figura 4: Amostras após o tratamento.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que o comportamento da eficiência de redução de DQO e TOC diverge apenas nos experimentos 3 e 7 em relação ao tempo de exposição, considerando que se aumentarmos o tempo de exposição poderá haver aumento de considerável da redução do TOC. Através do programa de software STATISTICA observa-se que é possível aumentar este percentual de remoção também elevando o pH, podendo-se chegar aos 100% de remoção esperados na redução do TOC.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, J.F E Lange, L.c., 2004, Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de fenton. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal, Brasil, 9p, (20004).
2. APHA; AWWA; WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 1995.
3. BERTAZZOLI, R; MORAIS, P. B. Degradação de lixiviado de aterro sanitário através de processo fotoeletroquímico. In: XIII Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, 2002, Araraquara. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de eletroquímica. Araraquara UNESP P. 01. P. 465-467.
4. PELEGRINI, R.; SERAFIM, Aline Camilo; GUSSAKOY, Karin Cazeris; SILVA, Fabiano; CONEGLIAN, Cassiana M. R.; Núbia Natália de; DRAGONI SOBRINHO, Geraldo; TONSO, Sandro. Lixiviado, impactos Ambientais e possibilidades de Tratamento. In: III Forum de Estudos Contábeis, Rio Claro, 2003.

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

II-323 - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS FOTO FENTON LIKE COM O USO DE LUZ NEGRA PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Geraldo Martins Rodrigues Filho⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2007. Especialista em Formação de Educadores pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) em 2006. Licenciado em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE em 2004.

Dr. José Edson da Silva.

Doutor em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2007. Mestre em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2002. Químico Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 1999. Publicou 3 artigos completos em revistas e 10 comunicações completas e 15 resumidas em congressos. Orientou 2 alunas de graduação.

Diogo Augusto de Lima

Aluno de graduação da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) do curso de Engenharia Química. Aluno do Centro Federal de Educação tecnológica (CEFET-PE) do curso de Química Industrial

Prof. Dr. Maurício da Motta

Prof. do departamento de Eng. Química da UFPE. Dr. Pelo Instituto Nacional Politécnico de Lorraine (INPL) em Nancy-França. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Publicou 18 artigos em periódicos e 71 comunicações completas e 31 resumos em congressos. Orientou 5 e co-orientou 2 alunas de mestrado, orienta/co-orienta atualmente 7 dissertações de mestrado, 2 de doutorado e 2 alunos de IC.

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Prof. Do dept. de Eng. Química da UFPE. Dr. Em Química Pela UNICAMP. Coord. do LEAQ do Dept. de Eng. Química da UFPE. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Possui mais de 20 artigos em periódicos, 26 comunicações completas e 65 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado.

Atualmente orienta 3 alunos de doutorado e orienta/co-orienta 5 dissertações de mestrado.

Endereço⁽¹⁾: Rua Esplanada, 42 – Alto Santa Terezinha - Recife - PE - CEP: 52080-080 - Brasil - Tel: (81) 3266-1576 - e-mail: gmrflq2003@yahoo.com.br

RESUMO

As águas lixiviantes, ou lixiviados como também são conhecidas, resultam da percolação da água, através da massa de resíduos, acompanhada de materiais dissolvidos ou em suspensão, ou seja, da decomposição da matéria orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), e também da própria água da chuva que entra em contato com os RSU. Esta água de aspecto turvo, cor castanho escuro, contém uma elevada concentração de matéria orgânica tornando-as nocivas para os terrenos e meio ambiente envolvente. Os processos biológicos são os mais empregados no tratamento desses efluentes devido às características, destes, serem semelhantes aos de esgotos domésticos. Todavia geralmente ocorrem dificuldades ao utilizar tratamentos biológicos para lixiviado por causa da vazão e carga orgânica muito variáveis, necessidade de uma grande área para implantação, baixa eficiência para lixiviado estabilizado ou pouco biodegradável. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma nova alternativa para o tratamento desses efluentes por sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. No presente estudo foram utilizados processos Foto Fenton Like com reator em batelada de luz artificial negra para o tratamento de lixiviados de aterros sanitário. O planejamento experimental foi montado e os efeitos das variáveis H_2O_2 , tempo e pH, avaliados, obtendo como resposta a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Entre os efeitos obtidos apenas o da variável H_2O_2 é estatisticamente significativo, o das variáveis pH e tempo não apresentaram significância estatística. A redução de DQO variou de 20% a 58%, ficando observado que se aumentarmos o volume de H_2O_2 haverá aumento considerável da redução da DQO, o procedimento torna-se viável para o tratamento do referido efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviados, oxidação avançada, Foto-Fenton, planejamento fatorial.

1. INTRODUÇÃO

Um sério problema que ocorre nos aterros sanitários é a formação de lixiviado, que é o líquido produzido pela massa orgânica do lixo durante o processo de degradação biológica. Este líquido em contato com a água da chuva, que percola a massa do aterro gera o lixiviado, tóxico, com valores elevados de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio), traços de metais dissolvidos e amônia. No Brasil o lixiviado é coletado nos aterros sanitários e transportado, em caminhões pipas, para estações de tratamento de esgotos (ETE's), Onde é submetido a degradação microbiológica. Após isso, o lixiviado é lançado, juntamente com o esgoto tratado em águas superficiais (NASCIMENTO FILHO, 2001) Segundo (CAMILLO SERAFIM, 2003) lixiviado é um líquido escuro gerado pela degradação dos resíduos em aterros sanitários. É atualmente, um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos. Além de apresentar elevada carga orgânica, podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Portanto, é necessário o tratamento desses lixiviados de aterros antes do lançamento nos cursos de água. Algumas vezes, os processos físico-químicos são empregados em combinação com o tratamento biológico, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final como metais pesados. A utilização desses métodos no tratamento do lixiviado pode levar a redução da carga orgânica, química e particulada ou até mesmo à eliminação dessas. O objetivo geral deste trabalho foi investigar o aumento da biodegradabilidade de lixiviado de aterros sanitários através da utilização de processos oxidativos avançados (POA), como etapa de pré-tratamento. Foi estudado o sistema Foto Fenton Like na avaliação do processo. Como objetivo específico procurou-se otimizar as condições operacionais dos processos, através da aplicação do planejamento fatorial 2³. Foram estudadas as variáveis pH, volume de H₂O₂ e tempo de reação. Foi avaliada a remoção de matéria orgânica através de testes em bateladas do tratamento do efluente natural e após pré-tratamento com POA.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, com exceção do peróxido de hidrogênio 53% e do lixiviado. As soluções foram preparadas com água destilada de condutividade 5 µS/cm. O lixiviado foi acidificado com ácido sulfúrico 0,1M para precipitação de ácidos húmicos após 30 minutos, para em seguida

ser filtrado. O lixiviado livre de ácidos húmicos é submetido ao processo POA conforme Planejamento fatorial descrito na Tabela 1.

O lixiviado utilizado neste trabalho é o do aterro sanitário da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE (Figura 1).



Figura 1: Vista do aterro sanitário da Muribeca, situada em Jaboatão dos Guararapes – PE.

2.1 OTIMIZAÇÃO

No processo Foto-Fenton as variáveis que mais influenciam no processo são concentração de reagentes, pH e o tempo de tratamento. No lixiviado não foi adicionado ferro, uma vez que a amostra contém cerca de (7,67 mg/L). Dessa forma, visando aumentar a eficiência do processo, faz-se necessária a avaliação simultânea dos fatores volume de peróxido. Portanto, foram estudados: a) o volume de peróxido de hidrogênio 53%, b) tempo de tratamento, e c) o pH, aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata, de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
H ₂ O ₂ (mL)	0,5	0,75	1,0
Tempo	2	3	4
pH	1	2	3

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados utilizando-se uma amostra de lixiviado coletada no lixão da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE. O pH inicial do lixiviado utilizado na análise estava situado em torno de 8,0, o qual foi rebaixado para 1,0 com ácido sulfúrico 0,1 mol/L, com a finalidade de eliminar as substâncias húmicas contidas na amostra, que interferem na análise da DQO. Assim, volumes de 50 mL da solução do lixiviado foram transferidos para béqueres de 100 mL e em seguida o pH das soluções foi mantido/ajustado para 1, 2 e 3 com hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Logo após, os volumes da amostra e de peróxido de hidrogênio foram acrescentados aos béckeres, de acordo com o planejamento fatorial.

Os béqueres foram então vedados com papel filme e colocados em um reator de luz negra pelo tempo pré-definido nos ensaios de acordo com a Figura 2. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do reator, e as concentrações residuais da matéria orgânica foram medidas numa análise de DQO (Demanda Química de oxigênio).



Figura 2: Amostras de lixiviado para o tratamento

A DQO foi realizada segundo metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Apha et al.,1995). Esse método consiste em oxidar a amostra com excesso de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a quente, em meio ácido sulfúrico e sulfato de prata como catalisador. Após duas horas num sistema de refluxo, titula-se o dicromato de potássio residual com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal utilizando-se Ferroína como indicador. As determinações são feitas pelo menos em duplicata (inclusive o branco). O resultado final do teste expressa a quantidade em mg de oxigênio equivalente proporcional ao $K_2Cr_2O_7$ consumido para oxidação da matéria orgânica de um litro de amostra.



(b)

(b)

Figura 2: (a) Amostras recém saídas da chapa de aquecimento, pronta para titulação,

(b) chapa de aquecimento

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As respostas a serem otimizadas foi o percentual de redução da DQO, que variaram de 20,3 a 58 (Tabela 2).

Tabela 2: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para cada ponto

Ensaio	Variáveis			Percentual de redução
	H ₂ O ₂ (mL)	pH	Tempo	DQO
1	-	-	-	34
2	+	-	-	42
3	-	+	-	39,6
4	+	+	-	53
5	-	-	+	20,3
6	+	-	+	50,2
7	-	+	+	28,6
8	+	+	+	40,4
9	0	0	0	51
10	0	0	0	58
11	0	0	0	53

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³

		Estimativa DQO
M	Média global	42,74 ± 1,09
	Efeitos principais	
H₂O₂	Volume de H₂O₂	15,77 ± 2,55
T	Tempo	-7,27 ± 2,55
pH	pH	3,77 ± 2,55
	Efeito de interação de dois fatores	
12	H₂O₂ x T	5,07 ± 2,55
13	H₂O₂ x pH	-3,17 ± 2,55
23	T x pH	-4,52 ± 2,55
	Efeito de interação de três fatores	
123	H₂O₂ x T x pH	-5,87 ± 2,55
	t x s	11,05

Só serão considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos excederem ao produto do t de Student pelo erro padrão do efeito ($t \times s = 11,05$). Pode-se observar na tabela 3 que apenas o efeito da variável H₂O₂ é estatisticamente significativo, o efeito das variáveis pH e tempo não apresentam significância estatística, o mesmo ocorre com as interações das variáveis, este fato pode ter ocorrido devido ao erro padrão ter sido elevado (2,55).

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que o comportamento da eficiência de redução de DQO estão de acordo com a análise estatística realizada em que se pode observar que

todos os experimentos que foram realizados com o volume de H_2O_2 maior apresentam percentual de redução de DQO maior, como também observar-se na tabela 3.1 nos experimentos 2,4,6 e 8, considerando que se aumentarmos o volume de H_2O_2 poderá haver aumento considerável da redução da DQO.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, J.F E ILange, L.c., 2004, Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de fenton. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal, Brasil, 9p, (20004),
2. BERTAZZOLI, R; MORAIS, P. B. Degradação de lixiviado de aterro sanitário através de processo fotoeletroquímico. In: XIII Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, 2002, Araraquara. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de eletroquímica. Araraquara UNESP P. 01. P. 465-467.
3. PELEGRINI, R.; SERAFIM, Aline Camilo; GUSSAKOY, Karin Cazeris; SILVA, Fabiano; CONEGLIAN, Cassiana M. R.; Núbia Natália de; DRAGONI SOBRINHO, Geraldo; TONSO, Sandro. Lixiviado, impactos Ambientais e possibilidades de Tratamento. In: III Forum de Estudos Contábeis, Rio Claro, 2003.

ESTUDO COMPARATIVO DO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS FOTO FENTON LIKE ENTRE O USO DE LUZ NEGRA E LUZ BRANCA PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Rodrigues Filho, G. M.¹ (UFPE); Rocha, O. R. S.² (UFRN); Motta, M. A.¹; Lima, D. A.¹; Silva, V. L.¹

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Rua Artur de Sá, s/n – CEP: 50740-521 – Recife –PE – Brasil

Telefone: (81) 21267290 – Fax: (81)2126-7278 – Email: gmrflq2003@yahoo.com.br,
otidene@yahoo.com.br, amfox@uol.com.br, mottas@ufpe.br, vlins@ufpe.br.

2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio grande do Norte
Av. Sen. Salgado Filho 3000 - Campus Universitário CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil Filho 3000 -
Campus Universitário CEP 59.072-970 - Natal/RN – Brasil

M.Sc. Geraldo Martins Rodrigues Filho

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2007. Especialista em Formação de Educadores pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) em 2006. Licenciado em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE em 2004. Publicou 2 artigos resumidos em congressos.

M.Sc.Otidene Rossiter Sá da Rocha

Doutoranda em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Mestre em Engenharia Química pela UFRN em 2007. Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco UFPE em 2004.

Diogo Augusto de Lima

Aluno de graduação da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) do curso de Engenharia Química. Aluno do Centro Federal de Educação tecnológica (CEFET-PE) do curso de Química Industrial

Prof. Dr. Maurício da Motta

Prof. do departamento de Eng. Química da UFPE. Dr. Pelo Instituto Nacional Politécnico de Lorraine (INPL) em Nancy-França. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Publicou 18 artigos em periódicos e 71 comunicações completas e 31 resumos em congressos. Orientou 5 e co-orientou 2 alunas de

mestrado, orienta/co-orienta atualmente 7 dissertações de mestrado, 2 de doutorado e 2 alunos de IC.

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Prof. Do dept. de Eng. Química da UFPE. Dr. Em Química Pela UNICAMP. Coord. do LEAQ do Dept. de Eng. Química da UFPE. Bolsista de produtividade em pesquisa 2 do CNPq. Possui mais de 20 artigos em periódicos, 26 comunicações completas e 65 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado. Atualmente orienta 3 alunos de doutorado e orienta/co-orienta 5 dissertações de mestrado.

RESUMO:

O crescimento urbano, a industrialização e a decorrente elevação dos patamares de consumo, vêm provocando o aumento da geração de resíduos sólidos, principalmente nas regiões metropolitanas, impondo grandes demandas, tanto pela quantidade, quanto pelas características dos resíduos gerados. A decomposição desses resíduos gera um líquido denominado lixiviado, cuja composição é variada e complexa. Esse lixiviado pode conter substâncias tóxicas e alta demanda orgânica. Sendo, portanto necessário tratamento pré-disposição, evitando a poluição dos cursos de água. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm-se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. No presente trabalho foram utilizados processos Foto Fenton Like com o uso de luz solar para o tratamento de lixiviados de aterros sanitário. O planejamento experimental foi montado e os efeitos das variáveis H_2O_2 , tempo e pH, avaliados, obtendo como resposta a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (TOC). Entre os efeitos principais as variáveis peróxido e tempo influenciam significativamente a redução tanto da DQO como do TOC. Para a análise em reator de luz negra, as respostas a serem otimizadas foi o percentual de redução da DQO, que variou de 20,3 a 58, enquanto que em reator de luz branca o percentual de redução da DQO variaram de 0 a 46%.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviados, tratamento, oxidação avançada.

XLVII Congresso Brasileiro de Química

ESTUDO COMPARATIVO DO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS FOTO FENTON LIKE ENTRE O USO DE LUZ NEGRA E LUZ BRANCA PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

1. INTRODUÇÃO:

O lixiviado é um líquido escuro gerado pela degradação dos resíduos em aterros sanitários. Ele é originado de três diferentes fontes:

- Da umidade natural do lixo, aumentando no período chuvoso;
- Da água de constituição da matéria orgânica, que escorre durante o processo de decomposição;
- Das bactérias existentes no lixo, que espelem enzimas, enzimas essas que dissolvem a matéria orgânica com formação de líquido;

O impacto produzido pelo lixiviado sobre o meio ambiente está diretamente relacionado com sua fase de decomposição. O lixiviado de aterro novo, quando recebe boa quantidade de águas pluviais é caracterizado por pH ácido, alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), alto valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e diversos compostos potencialmente tóxicos. Com o passar dos anos há uma redução significativa da biodegradabilidade devido á conversão, em gás metano e CO_2 , de parte dos componentes biodegradáveis (www.quimica.ufpr.br/~tecnorat/lixiviadohtml, acessado em 11/06/2007).

No Brasil o lixiviado é coletado nos aterros sanitários e transportado, em caminhões pipas, para estações de tratamento de esgotos (ETE's), Onde é submetido a degradação microbológica. Após isso, o lixiviado é lançado, juntamente com o esgoto tratado em águas superficiais (NASCIMENTO FILHO, 2001)

Segundo (CAMILLO SERAFIM, 2003), lixiviado é atualmente, um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos. Além de apresentar elevada carga orgânica, podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Portanto, é necessário o tratamento desses lixiviados de aterros antes do lançamento nos cursos d'água. Algumas vezes, os

processos físico-químicos são empregados em combinação com o tratamento biológico, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final como metais pesados. A utilização desses métodos no tratamento do lixiviado pode levar a redução da carga orgânica, química e particulada ou até mesmo à eliminação dessas. O objetivo geral deste trabalho foi comparar o aumento da biodegradabilidade de lixiviado de aterros sanitários através da utilização de processos oxidativos avançados (POA's), como etapa de pré-tratamento. Foi estudado o sistema Foto Fenton Like com uso de luz branca e luz negra, na avaliação do processo. Como objetivo específico procurou-se otimizar as condições operacionais dos processos, através da aplicação do planejamento fatorial 2^3 . Foram estudadas as variáveis pH, volume da H_2O_2 e tempo de reação. Foi avaliada a remoção de matéria orgânica através de testes em bateladas do tratamento do efluente natural e após pré-tratamento com POA's.

2. METODOLOGIA:

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, com exceção do peróxido de hidrogênio 53% e do lixiviado. As soluções foram preparadas com água destilada de condutividade 5 μ S/cm. O lixiviado foi acidificado com ácido sulfúrico 0,1M para precipitação de ácidos húmicos após 30 minutos, para em seguida ser filtrado. O lixiviado livre de ácidos húmicos é submetido ao processo POA conforme Planejamento fatorial descrito na Tabela 1. O lixiviado utilizado neste trabalho foi o do aterro da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE.

2.1 OTIMIZAÇÃO:

No processo Foto-Fenton, as variáveis que mais influenciaram foram concentração de reagentes, pH e o tempo de tratamento e radiação UV (proveniente de reator de luz negra e branca). No lixiviado não foi adicionado ferro, uma vez que a amostra contém cerca de (7,67 mg/L). Dessa forma, visando aumentar a eficiência do processo, faz-se necessária a avaliação simultânea dos fatores. Portanto, foram estudados: a) o volume de peróxido de hidrogênio 53%, b) tempo de tratamento, c) o pH e d) fonte de radiação UV (luz branca e negra), aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^4 completo conforme Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2³

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
H ₂ O ₂ (mL)	0,5	1,0
Radiação	Negra	Branca
Tempo	2	4
pH	1	3

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados utilizando-se uma amostra de lixiviado coletada no lixão da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes-PE. O pH inicial do lixiviado utilizado nas análises estava situado em torno de 8,0, o qual foi rebaixado para 1,0 com ácido sulfúrico 0,1 mol/L, com a finalidade de eliminar as substâncias húmicas contidas na amostra, que interferem na análise da DQO. Assim, volumes de 50 mL da solução do lixiviado foram transferidos para béqueres de 100 mL e em seguida o pH das soluções foi mantido/ajustado para 1 e 3 com hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Logo após, os volumes da amostra e de peróxido de hidrogênio foram acrescentados aos béqueres, de acordo com o planejamento fatorial. Os béqueres foram então vedados com papel filme e colocados em um reator de luz negra e um outro de luz branca, pelo tempo pré-definido nos ensaios. Após esse tempo, as amostras foram retiradas dos respectivos reatores, e as concentrações residuais da matéria orgânica foram medidas numa análise de DQO (Demanda Química de oxigênio).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As respostas a serem otimizadas foi o percentual de redução da DQO, que variaram de 20,3 a 58, enquanto que em reator de luz branca o percentual de redução da DQO variaram de 0 a 46% conforme tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Matriz de planejamento fatorial 2³ para cada ponto

Ensaio	Variáveis				Percentual de redução
	H ₂ O ₂ (mL)	pH	Tempo	Radiação	DQO
1	-	-	-	-	34
2	+	-	-	-	42
3	-	+	-	-	39,6

4	+	+	-	-	53
5	-	-	+	-	20,3
6	+	-	+	-	50,2
7	-	+	+	-	28,6
8	+	+	+	-	40,4
9	-	-	-	+	17,5
10	+	-	-	+	25,6
11	-	+	-	+	12,3
12	+	+	-	+	41,3
13	-	-	+	+	11
14	+	-	+	+	0
15	-	+	+	+	46
16	+	+	+	+	5,3

Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados com o software STATISTICA FOR WINDOWS 6.0, com um nível de 95% de confiança, de acordo com a tabela 3.2

TABELA 3.2 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3

		Estimativa
		DQO
M	Média global	29,1937
	Efeitos principais	
H ₂ O ₂	Volume de H ₂ O ₂	6,0625
T	Tempo	-7,9375
pH	pH	8,2375
R	Radiação	-18,6375

Só serão considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões excederem o valor P de 0,05. Pode-se observar na tabela 3.2 que apenas o efeito da

variável Radiação UV é estatisticamente significativo, o efeito das variáveis pH, tempo e volume do peróxido de hidrogênio não apresentam significância estatística.

4. CONCLUSÃO:

Os resultados demonstram que o comportamento da eficiência de redução de DQO, estão de acordo com a análise estatística realizada em que se pode observar que os experimentos que foram realizados com reator de luz negra apresentaram em sua maioria percentual de redução de DQO maior que os realizados em reator de luz branca.

5. REFERÊNCIAS:

BERTAZZOLI, R; MORAIS, P. B. Degradação de lixiviado de aterro sanitário através de processo fotoeletroquímico. In: XIII Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, 2002, Araraquara. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de eletroquímica. Araraquara UNESP P. 01. P. 465-467.

NASCIMENTO FILHO, I.N.; MUHLEN, C. V.; CARAMÃO, E.B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. nº 4, p. 554-556, 2001.

PELEGRINI, R.; SERAFIM, Aline Camilo; GUSSAKOY, Karin Cazeris; SILVA, Fabiano; CONEGLIAN, Cassiana M. R.; Núbia Natália de; DRAGONI SOBRINHO, Geraldo; TONSO, Sandro. Lixiviado, impactos Ambientais e possibilidades de Tratamento. In: III Forum de Estudos Contábeis, Rio Claro, 2003.

www.quimica.ufpr.br/~tecnorat/lixiviadohtml, (acessado em 11/06/2007).

IV EPOA – Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados

TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

**Geraldo Martins Rodrigues Filho (PG)¹, Otidene Rossiter Sá da Rocha (PG)²,
Valdinete Lins da Silva (PQ)³*

^{1,3} Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

*e-mail: gmrflq2003@yahoo.com.br

O líquido lixiviado de aterro sanitário, também denominado chorume, é atualmente, um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos apresentando elevada carga orgânica, podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). O tratamento desses lixiviados ou percolatos de aterros antes do lançamento nos cursos de água é necessário. Algumas vezes, os processos físico-químicos são empregados em combinação com o tratamento biológico, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final como metais pesados.

O objetivo deste trabalho foi comparar o aumento da biodegradabilidade do percolato de aterros sanitários através da utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA), como etapa de pré-tratamento. Foi estudado o sistema Foto Fenton Like com uso de luz solar.

O chorume livre de ácidos húmicos foi submetido ao POA conforme Planejamento fatorial descrito na Tabela 1. O percolato utilizado neste trabalho foi o do aterro da Muribeca, Jaboatão dos Guararapes - PE.

Aplicou-se para avaliar a eficiência do processo o planejamento experimental 2³ e as variáveis quantidade de H₂O₂ (0,5 e 1,0 ml de peróxido 57%), pH (1 e 3) e tempo (2 e 4 min), foram estudadas, utilizando como “resposta” a Demanda Química de Oxigênio (DQO). As comparações das determinações de DQO, antes e após a fotodegradação, permitiram obter-se a eficiência do processo. A metodologia utilizada para medir a DQO foi procedida segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Apha et al., 1995).

De acordo com o planejamento experimental montado, os experimentos foram realizados e os resultados em termos da DQO, serviram para estudar o efeito da

quantidade do peróxido, do tempo e do pH. O percentual de redução de DQO obtida nos ensaios 1 a 16 foi: 63,25%, 73,7%, 70%, 70,6%, 82%, 80%, 78%, 77%, 62,2%, 71,65%, 76,2%, 87%, 76,2%, 79%, 77% e 78%, onde os ensaios 9 a 16 são repetições dos ensaios 1 a 8. Através do programa Statistica 6.0 for Windows, a análise dos efeitos e interações foram realizadas.

A Figura 1 apresenta uma carta de Pareto para os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas interações. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X têm-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes.

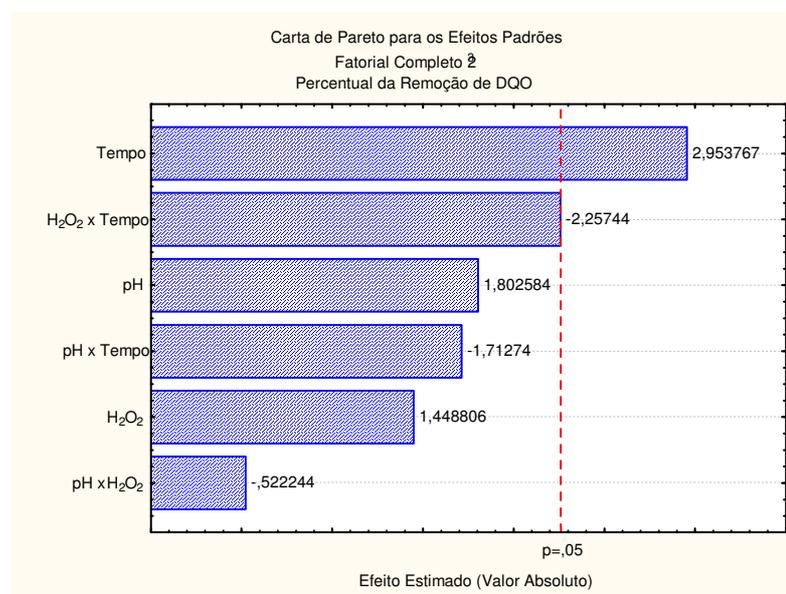


Figura 1. Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas.

Pode-se observar que na figura 1 que os únicos efeitos estatisticamente significativos são o da variável Tempo e o da interação entre as variáveis H₂O₂ x Tempo. Os efeitos das demais variáveis, assim como o das suas interações não apresentam significância estatística.

A redução de DQO variou de 62% a 87% podendo-se constatar a eficiência do processo e sua conseqüente viabilidade técnica no tratamento de chorume.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)