

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANDRÉ LUÍS DE CASTRO PEIXOTO

**Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo
aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons
 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}**

Lorena - SP
2008

ANDRÉ LUÍS DE CASTRO PEIXOTO

**Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo
aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons
 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Novos Materiais e Química Fina
Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho

Lorena - SP
2008

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

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Peixoto, André Luís de Castro

Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá - SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} / André Luís de Castro Peixoto; orientador Hércio José Izário Filho.—Lorena, 2008

211 f : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Processos oxidativos avançados (POA) 2. Chorume estabilizado 3. Tratamento de efluentes líquidos 4. Catálise homogênea 5. Ferramentas da qualidade. I. Título.

66.094.3 - CDU

Dedico esta dissertação em memória do meu querido avô Mário, à Virgem Santíssima, ao meu pai Luiz Gonzaga Peixoto, à minha mãe Maria José de Castro Peixoto e aos meus irmãos.

Aos meus amigos lorenenses pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Trindade Santa acima de tudo.

Ao meu companheiro Anjo da Guarda.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho pela orientação, confiança e aprendizado neste período.

Aos professores Messias Borges Silva e Oswaldo Luiz Guimarães Cobra pelo suporte prestado.

Aos professores Jayne de Souza Barboza (DEQUI-EEL-USP) e André Luís Ferraz (DEBIQ-EEL-USP) pelo auxílio nas análises e interpretações analíticas orgânicas.

Ao prof. Antônio Carlos da Silva Costa Teixeira por participar da banca de defesa e análises.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À minha família, Luiz Gonzaga, Maria José, Juliano e Gabriel.

À minha família lorenense João, Maria, Patrícia, Charles, Taís e Alex, pelo amor, amizades e respeito nesses 7 anos de caminhada em Lorena.

Aos companheiros de laboratório e instituição: Luciano, Lívia, Maria da Rosa, Evenilce, Cheiza, Rodrigo, Brandão, Renata, Docinho, Mateus, Bruno e Mariana.

À prof^a Maria Lúcia pela contribuição na minha formação.

Demais amigos e colegas que me incentivaram e contribuíram com minha formação pessoal e acadêmica.

RESUMO

PEIXOTO, A. L. C. **Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}** . 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

Durante anos, o lixo da cidade de Guaratinguetá foi aterrado e o seu produto recalcitrante não passou por nenhum tratamento físico ou mesmo químico, percolando diretamente sob o aterro. Mesmo tendo sido desativado e transformado em Parque Ecológico, o material depositado no local ao longo dos anos, continuará a ser decomposto por microrganismos e continuará a ser produzido o lixiviado como fonte de poluição ambiental. Inicialmente, fez-se a caracterização do chorume “in natura”, demonstrando-se como fonte de matéria orgânica recalcitrante, com massa molar característica de macromoléculas (5,58 kDa e polidispersidade de 1,16), DBO não determinável pela recalcitrância molecular e/ou pela ação tóxica e DQO característica de lixiviado estabilizado (1.013 mg L^{-1}). A fração inorgânica total, dada pela quantidade de sólidos fixos, foi de 3.670 mg L^{-1} , valor esse 3,6 vezes maior que a fração orgânica. O estudo de tratamento do chorume, por ozonização catalítica homogênea foi desenvolvido, principalmente, pelo uso seqüencial de dois arranjos ortogonais de Taguchi, sendo o primeiro, matriz L_{16} , para estudo exploratório dos fatores mais importantes na redução percentual da DQO. Os fatores estudados foram vazão de ozônio, concentração dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} , pH do meio reacional e presença/ausência de fonte de radiação UV (254 nm). Dentre os metais de transição, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} demonstraram-se como mais viáveis como catalisadores na geração de radicais livres hidroxilas devido à sua significância estatística ($p = 0,005$), e por terem maior tolerância ao descarte no meio ambiente (menor toxicidade) frente aos demais íons. Com a utilização do arranjo ortogonal L_8 de Taguchi, foi possível atingir degradação máxima de DQO da ordem de 50 %. A melhor configuração dos fatores, visando aumentar o percentual de redução da DQO foi: vazão de ozônio igual a 5 L h^{-1} ($589,9 \text{ mg h}^{-1} \text{ O}_3$), concentração de íon ferroso igual a 10 mg L^{-1} , concentração de íon férrico igual a 5 mg L^{-1} e pH 5.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Chorume estabilizado. Tratamento de efluentes líquidos. Ferramentas da Qualidade. Catálise homogênea.

ABSTRACT

PEIXOTO, A. L. C. **Homogeneous catalytic ozonation of leachate from Guaratinguetá – SP landfill, using the ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} .** 2008. 211 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

During many years, the garbage of Guaratinguetá city was landfilled and its recalcitrant product was not submitted to any physical or chemical treatment, leaching directly through the area. After deactivating and transforming the landfill into an Ecological Park, the material deposited in the place by the past years, will continue being decomposed by microorganisms and will continue producing the leached one as a mean of environment pollution. Initially, the leachate “in natura” was characterized, demonstrating itself as a source of recalcitrant organic substance with a higher molecular size characteristic of 5,58 kDa and polydispersity of 1,16 and stabilized effluent (not determinable DBO due to molecular recalcitrance and/or toxicity and DQO of 1,013 mg L⁻¹). The total inorganic fraction, given by the amount of total fixed solids was 3,670 mg L⁻¹, which means 3,6 times bigger than the organic fraction. The study of leachate treatment by homogeneous catalytic ozonation was given, mainly, for the sequential use of two Taguchi’s orthogonal arrangements, being the first, L_{16} design, for exploratory studies of the most important factors in the percentual reduction of DQO. The factors studied were the ozone outflow, the Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} ions concentration, the reaction medium pH and the presence/absence of UV radiation source UV (254 nm). Amongst the transition metals, Fe^{2+} and Fe^{3+} ions have demonstrated to be as more viable as free hydroxyl radicals catalyst due to its statistics significance ($p = 0,005$) and also because they have a greater tolerance to the environment discarding (less toxicity) compared to the other ions. The use of L_8 Taguchi’s orthogonal arrays gives the possibility to reach 50 % maximum COD depletion. The best factors configuration, using COD percentage reduction as experimental design response was: 5 L h⁻¹ (589,9 mg h⁻¹ O₃) ozone outflow, 10 mg L⁻¹ ferrous concentration, 5 mg L⁻¹ ferric ion concentration and pH 5.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Mature landfill leachate. Liquid effluents treatment. Quality tools. Homogeneous catalysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	12
2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	13
2.3 TIPOS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	16
2.3.1 Lixão ou disposição de resíduo sólido a céu aberto.....	17
2.3.2 Aterro controlado.....	18
2.3.3 Aterro sanitário.....	19
2.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES.....	23
2.4.1 Lagoas de estabilização.....	24
2.4.2 Reatores anaeróbios.....	26
2.4.3 Sistemas de lodos ativados.....	28
2.5 TRATAMENTO QUÍMICO DE EFLUENTES.....	28
2.5.1 Processos Oxidativos Avançados: abordagem geral.....	29
2.5.2 Processos Oxidativos Avançados: UV/H ₂ O ₂	30
2.5.3 Processos Oxidativos Avançados: reagente de Fenton.....	31
2.5.4 Processos Oxidativos Avançados: fotocatalise heterogênea.....	34
2.5.5 Processos Oxidativos Avançados: ozônio.....	37
2.5.5.1 Abordagem geral sobre o ozônio e mecanismos de reação molecular e radicalar.....	37
2.5.5.2 Processos Oxidativos Avançados: processos envolvendo O ₃ /H ₂ O ₂	42
2.5.5.3 Processos Oxidativos Avançados: Ozonização catalítica homogênea (tema central).....	44
2.5.5.4 Processos Oxidativos Avançados: Ozonização catalítica heterogênea.....	49
2.6 UTILIZAÇÃO DE POA NO TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERROS SANITÁRIOS.....	50
3 OBJETIVOS.....	54

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 REAGENTES QUÍMICOS.....	55
4.2 EQUIPAMENTOS BÁSICOS.....	55
4.3 CARACTERÍSTICAS DO ATERRO CONTROLADO DA CIDADE DE GUARANTINGUETÁ/SP.....	57
4.4 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO.....	58
4.5 CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA INORGÂNICA E ORGÂNICA DO CHORUME “IN NATURA”.....	58
4.5.1 Avaliação de alguns parâmetros analíticos do chorume, segundo Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05.....	58
4.5.2 Metodologia de digestão ácida.....	59
4.5.3 Metodologia de análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em alto teor (acima de 200 mg L ⁻¹ O ₂).....	61
4.5.4 Metodologia de análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	62
4.5.5 Análise de Carbono Orgânico Total (COT) da fração dissolvida.....	63
4.5.6 Metodologia gravimétrica (determinação de sólidos).....	64
4.5.7 Análise de solúveis em n-hexano (óleos e graxas).....	66
4.5.8 Análise de fenóis (metodologia CETESB).....	67
4.5.9 Análise de fluoreto.....	68
4.5.10 Nitrogênio total (metodologia CETESB).....	69
4.5.11 Análise de sulfetos (metodologia CETESB).....	71
4.5.12 Determinação de ferro solúvel (Método da Fenantrolina).....	72
4.5.13 Validações das metodologias analíticas pela técnica de adição e recuperação de analito.....	73
4.6 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA ESPECTROSCÓPICA.....	74
4.6.1 Pré-tratamento da amostra: extração em solvente orgânico.....	74
4.6.2 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons, de carbono-13 e APT.....	75
4.6.3 Análise na região do infravermelho (IR).....	76
4.6.4 Cromatografia gasosa com detector de massa acoplado (GC-MS).....	78
4.6.5 Análise elementar (CHN).....	80
4.6.6 Análise de distribuição de massa molar.....	80

4.7 AFERIÇÃO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE OZÔNIO PELO OZONIZADOR.....	81
4.7.1 Metodologia analítica empregada na aferição da taxa de produção de ozônio.....	83
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO BULBO DE QUARTZO UTILIZADO NA PROTEÇÃO DA LÂMPADA GERMICIDA.....	84
4.9 TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA” DO ATERRO CONTROLADO DE GUARATINGUETÁ – SP, POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA EM SISTEMA SEMI-CONTÍNUO.....	85
4.9.1 Estudo exploratório dos parâmetros envolvidos no tratamento do chorume por ozonização catalítica homogênea.....	87
4.9.2 Estudo de tratamento do chorume por matriz fatorial L_8 (Taguchi).....	89
4.9.3 Estudo de tratamento do chorume por matriz fatorial completa 2^3	90
4.9.4 Tratamento do chorume utilizando concentrações maiores dos íons ferroso e férrico.....	91

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO CHORUME “IN NATURA”, CONFORME ARTIGO 18 DA CETESB E CONAMA 357/05.....	93
5.2 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DO CHORUME “IN NATURA”: FTIR, RMN, GPC, GC-MS E CHN.....	97
5.2.1 Análise espectrométrica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do chorume “in natura”.....	98
5.2.2 Análise espectroscópica de RMN de prótons, carbono 13 e APT do chorume “in natura”.....	100
5.2.3 Análise de distribuição de massa molar (GPC) do chorume “in natura”.....	104
5.2.4 Análise de cromatografia gasosa com espectrômetro de massa acoplado (GC-MS) do chorume “in natura”.....	108
5.2.5 Análise elementar (CHN) do chorume “in natura”.....	112
5.3 AFERIÇÃO DO OZONIZADOR UTILIZADO NO ESTUDO DE TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA” POR MEIO DA MATRIZ L_{16}	113
5.4 TESTE PRELIMINAR DE OZONIZAÇÃO DO CHORUME	116

5.5 ESTUDO EXPLORATÓRIO DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS NO TRATAMENTO DO CHORUME POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA.....	121
5.6 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO BULBO DE QUARTZO UTILIZADO NA PROTEÇÃO DA LÂMPADA GERMICIDA.....	129
5.7 NOVA AFERIÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO.....	133
5.8 TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA” POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA, UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO L_8	136
5.9 CARACTERIZAÇÃO INORGÂNICA E ORGÂNICA DO CHORUME TRATADO, SEGUNDO CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 5 DO PLANEJAMENTO L_8 DE TAGUCHI.....	146
5.9.1 Parâmetros analíticos diversos utilizados na caracterização do chorume tratado, segundo experimento 5 do planejamento L_8 de Taguchi.....	146
5.9.2 Caracterização orgânica do chorume tratado, segundo condição experimental 5 do planejamento L_8 de Taguchi, utilizando FTIR, RMN (^1H , ^{13}C E APT), CHN e GPC.....	147
5.9.2.1 Análise espectroscópica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do chorume tratado, segundo condição experimental 5 do planejamento L_8 de Taguchi.....	147
5.9.2.2 Análise espectroscópica de RMN de prótons, carbono 13 e APT do chorume tratado, segundo condição experimental 5 do planejamento L_8 de Taguchi.....	149
5.9.2.3 Comprovação da degradação de anéis aromáticos por meio da técnica RMN ^1H	152
5.9.2.4 Análise elementar (CHN) do chorume tratado, segundo condição experimental 5 do planejamento L_8 de Taguchi.....	155
5.9.2.5 Análise de distribuição de massa molar da matéria orgânica presente no chorume tratado, segundo experimento 5 do planejamento L_8 de Taguchi.....	155
5.10 INFLUÊNCIA TEMPORAL NO TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA”, SEGUNDO ARRANJO L_8 DE TAGUCHI.....	158
5.11 UTILIZAÇÃO DO PARÂMETRO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) NA AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA”, PELO ARRANJO ORTOGONAL L_8 DE TAGUCHI.....	167

5.12 TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA” POR OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA, UTILIZANDO-SE DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ³	171
5.13 CARACTERIZAÇÃO INORGÂNICA E ORGÂNICA DO CHORUME TRATADO, SEGUNDO CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 7 DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ³	179
5.13.1 Parâmetros analíticos diversos utilizados na caracterização do chorume tratado, segundo experimento 7 do planejamento fatorial completo 2 ³	179
5.13.2 Análise espectroscópica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do chorume tratado, segundo condição experimental 7 do planejamento fatorial completo 2 ³	180
5.13.3 Análise espectroscópica de RMN de prótons, carbono 13 e APT do chorume tratado, segundo condição experimental 7 do planejamento fatorial completo 2 ³	182
5.13.4 Comprovação da degradação de anéis aromáticos por meio da técnica RMN ¹ H.....	186
5.13.5 Análise elementar (CHN) do chorume tratado, segundo condição experimental 7 do planejamento fatorial completo 2 ³	187
5.13.6 Análise de distribuição de massa molar da matéria orgânica presente no chorume tratado, segundo experimento 7 do planejamento fatorial completo 2 ³	188
5.14 INFLUÊNCIA TEMPORAL NO TRATAMENTO DO CHORUME “IN NATURA”, SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ³	190
5.15 TRATAMENTO DO CHORUME UTILIZANDO ALTAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS FERROSO E FÉRRICO.....	199
6 CONCLUSÕES.....	201
RECOMENDAÇÕES.....	204
REFERÊNCIAS.....	205

1. INTRODUÇÃO

O antigo lixão da cidade de Guaratinguetá, no interior de São Paulo, região do Vale do Paraíba, funcionou como depósito de lixo durante 30 anos, tendo sido desativado no ano de 2006. O antigo lixão, com área total de 30.000 m², se situa na Estrada Américo Ranieri, bairro Santa Luzia. Durante muitos anos, o local teve como características importantes o mau cheiro intenso, centro de ploriferação de moscas e insetos e uma quantidade grande de catadores de lixo com ampla faixa etária. Atualmente, o local é um Parque Ecológico de iniciativa do Serviço Autônomo de Água e Esgotos de Guaratinguetá (SAAEG), tendo como infraestrutura quiosques, anfiteatro, estacionamento, casa de brinquedos, pista de caminhada, área verde e uma galeria (com parede de vidro) que se constitui de um corte vertical em uma rampa, com profundidade de 4 metros, onde é possível visualizar o material depositado no local ao longo dos anos, podendo os visitantes acompanhar o processo de decomposição do lixo. A transformação do lixão em parque ecológico teve um investimento de R\$ 780.000,00 e recebe aproximadamente 200 pessoas por dia (MENDES, 2007).

Apesar deste lixão ter sido desativado, ele se constituirá por longos anos como fonte poluidora de águas subterrâneas e de toda a região ao redor, devido ao caráter tóxico do chorume liberado gradualmente com a decomposição da matéria orgânica-inorgânica, sem o recolhimento correto do efluente por meio de manta e dutos laterais. Assim, este trabalho busca uma alternativa de tratamento de parte desse efluente por meio dos chamados Processos Oxidativos Avançados, com uso da técnica de ozonização catalítica homogênea com os metais de transição Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Cr³⁺.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos apresentam grande diversidade e complexidade. As suas características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a sua fonte ou atividade geradora. Fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais afetam o processo de geração dos resíduos sólidos, quanto em relação à quantidade gerada quanto à sua composição qualitativa. Uma vez gerado o resíduo, a forma como é manejado, tratado e destinado pode alterar suas características de maneira, que em certos casos, os riscos à saúde e ao ambiente são potencializados (Castilhos Junior, 2006). A ABNT, por meio da norma NBR 10.004:2004 define resíduos sólidos como:

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

Algumas das classificações mais usuais são: segundo a origem; grau de periculosidade para o meio ambiente e à saúde pública; grau de biodegradabilidade; fração seca e úmida; fração reciclável e não reciclável, entre outras. As principais características de interesse para a seleção de procedimentos, processos e técnicas de tratamento são: taxa de geração, composição gravimétrica, peso específico, carbono, nitrogênio, potássio, enxofre, teor de sólidos totais fixos, sólidos voláteis, teor de umidade, tamanho da partícula, compressibilidade,

poder calorífico e potencial hidrogeniônico (pH). A presença de microrganismos patogênicos ou de substâncias constituintes que, respectivamente, possam tornar os resíduos contaminados biologicamente ou quimicamente, também deve ser avaliada. Resumindo, o conhecimento das características e da classificação dos resíduos sólidos é um dos subsídios para o prognóstico de estratégias de gerenciamento de resíduos. O gerenciamento adequado minimiza possíveis impactos ambientais e prejuízos à saúde pública, decorrentes da liberação de emissões gasosas e líquidas associadas às características dos resíduos sólidos (Castilhos Junior, 2006).

2.2. IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS RESÍDUOS SÓLIDOS

A população mundial supera os 6 bilhões de pessoas. O Brasil está com uma população em torno de 174 milhões de habitantes, onde a questão dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é preocupante, onde cerca de 242 mil toneladas de RSU são produzidas diariamente. A produção *per capita* de resíduos domésticos em áreas urbanas, no país, é em torno de 0,5 kg a 1,0 kg por dia, dependendo do porte da cidade (OLIVEIRA; PASQUAL, 2004).

Em 1997, a produção de resíduos no Rio de Janeiro foi de 8042 toneladas por dia comparada às 6200 toneladas por dia em 1994, devendo levar em consideração que o crescimento da população nesse período foi praticamente nulo. A produção de resíduos aumentou em 3,0 % e 4,5 % por ano entre 1992 e 1996, respectivamente, na Noruega e nos EUA. Em 2002, a população da França produziu 24 milhões de RSU, com 391 kg por pessoa (Renou *et al.*, 2008). O crescimento acentuado da geração de resíduos sólidos e a sua concentração espacial devido à urbanização diminuem as chances de assimilação dos resíduos pelo meio ambiente, sem que haja alterações, muitas vezes significativas, na qualidade da água, do solo e ar. A poluição destes compartimentos ambientais pode atingir níveis de contaminação, afetando o meio antrópico e biológico. As características físicas dos resíduos

podem ser associadas a vários impactos negativos no meio físico como alteração da paisagem pela poluição visual, a liberação de maus odores ou substâncias químicas voláteis pela decomposição dos resíduos. Ainda, materiais particulados podem ser dispersos pela ação do vento ou serem liberados juntos com gases tóxicos quando os resíduos são queimados, por exemplo, para facilitar a catação de materiais recicláveis (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

Durante ou depois da operação do aterro sanitário, ocorre a liberação de lixiviado devido à taxa de umidade dos resíduos no local, às reações químicas e físicas dos resíduos, à água da chuva e ao aumento no nível de lençóis freáticos. Devido às suas características peculiares como altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), de carbono orgânico total (COT), cor e potencial tóxico, o lixiviado se torna em um dos problemas ambientais gerados com os RSU (VELI, ÖZTÜRK, DIMOGLO, 2007). No meio aquático, a carga orgânica aportada pelo lixiviado pode reduzir a concentração de oxigênio dissolvido, gerando a mortandade de seres vivos. Nutrientes como nitrogênio e fósforo podem causar a eutrofização, e substâncias químicas podem ser tóxicas ou bioacumulativas na cadeia alimentar. A contaminação das águas do sub-solo por infiltrações de lixiviado depende não só da profundidade em que se situa o lençol freático, mas também da força de adsorção e da capacidade de auto purificação do solo percorrido. A natureza do solo influencia também a velocidade de escoamento das águas infiltradas, de modo que depósitos de resíduos podem comprometer as águas profundas imediatamente ou após alguns decênios (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

Com relação às águas subterrâneas no Estado de São Paulo, estima-se que 60,5 % dos núcleos urbanos são servidos exclusivamente (45,5 %) ou parcialmente (15,1%) por fontes de águas subterrâneas. Em termos de circulação de água subterrânea, o Estado pode ser dividido em unidades hidroestratigráficas, por dois grandes grupos: aquífero sedimentar, onde a permeabilidade ocorre por porosidade granular, ocupando dois terços da área total do Estado

(representado pelos sistemas aquíferos Tubarão, Botucatu e Bauru, e pelos aquíferos Furnas, Taubaté, São Paulo e Coberturas Cenozóicas); e aquífero fissurado, cuja permeabilidade se dá por descontinuidades rúpteis, é composto pelo aquífero Cristalino e sistema aquífero Serra Geral (OLIVEIRA; PASQUAL, 2004). A Figura 1 mostra a rede hídrica superficial da cidade de Guaratinguetá-SP.

A disposição incorreta ou o manuseio indevido de resíduos sólidos estão gerando ou podem gerar sérios problemas para o meio ambiente, inclusive provocando grande impacto nas águas subterrâneas. Aterros sanitários bem construídos (impermeabilizados e com drenos de coleta de lixiviados), operados com eficiência (com cobertura de solo ao final de cada período de serviço) e em localização correta (onde a vulnerabilidade do aquífero subjacente não tenha índices altos) são alternativas seguras para muitos resíduos, mas não para todos (OLIVEIRA; PASQUAL, 2004).

2.3.1. Lixão ou disposição de resíduo sólido a céu aberto

Ao realizar a coleta de lixo de forma ineficiente, a prefeitura é pressionada pela população para melhorar a qualidade do serviço, pois se trata de uma operação totalmente visível aos olhos da população. Contudo, ao se dar uma destinação final inadequada aos resíduos, poucas pessoas serão diretamente incomodadas, fato este que não gerará pressão por parte da população. Assim, diante de um orçamento restrito, como ocorre em grande número das municipalidades brasileiras, o sistema de limpeza urbana não hesita em relegar a disposição final para o segundo plano, dando prioridade à coleta e à limpeza pública. Por essa razão, é comum observar nos municípios de menor porte a presença de "lixões", ou seja, locais onde o lixo coletado é lançado diretamente sobre o solo sem qualquer controle e sem quaisquer cuidados ambientais, poluindo tanto o solo, quanto o ar e as águas subterrâneas e superficiais das vizinhanças (MGIRS, 2008).

Os lixões, além dos problemas sanitários com a proliferação de vetores de doenças, também constituem-se em sério problema social, porque acabam atraindo os "catadores". Estes indivíduos fazem da catação do lixo um meio de sobrevivência, muitas vezes permanecendo na área do aterro, em abrigos e casebres, criando famílias e até mesmo formando comunidades. Diante desse quadro, a única forma de se dar destino final adequado aos resíduos sólidos é através de aterros, sejam eles sanitários, controlados, com lixo triturado ou com lixo compactado. Todos os demais processos ditos como de destinação final (usinas de reciclagem, de compostagem e de incineração) são, na realidade, processos de tratamento ou beneficiamento do lixo, e não prescindem de um aterro para a disposição de seus rejeitos (MGIRS, 2008). A Figura 2 mostra ilustração de deposição a céu aberto, de resíduos sólidos, com presença de catadores de lixo.



Figura 2. Ilustração de disposição de resíduos sólidos a céu aberto, com a presença de catadores de lixo (fonte: www.mariaesmeria.com.br/escola/images/lixao.jpg).

2.3.2. Aterro controlado

A diferença básica deste tipo de tratamento em relação ao processo de disposição a céu aberto está na forma em que o material é depositado e guarnecido, se utilizando de alguns princípios de engenharia, cobrindo o RSU com uma camada de material inerte na conclusão da jornada. Contudo, apesar dos cuidados tomados neste processo, há a possibilidade da produção de poluição, embora que localizada, visto que, durante a preparação do terreno para o recebimento dos resíduos não se tem a preocupação com a impermeabilização do terreno. Este descuido acaba por comprometer o lençol freático, pois, há a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, devido à falta de um sistema de coleta do percolado, além de possibilitar perigos de explosão devido à formação de bolsões de gases (Rego *et al.*, 2002).

2.3.3. Aterro sanitário

É a forma mais correta de dispor os RSU. Este tipo de aterro é caracterizado por ser um processo utilizado para a disposição de resíduos sólidos no solo, fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, as quais permitem um confinamento seguro em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública (Rego *et al.*,2002).

De acordo com Renou e colaboradores (2008), o método de disposição final de resíduos sólidos por aterro sanitário continua sendo amplamente aceito e empregado devido às suas vantagens econômicas. Estudos comparativos de vários métodos de eliminação de resíduos sólidos urbanos (aterros, incineração, compostagem etc) demonstraram que o método mais econômico é o uso de aterros. Por meio desse método, tem-se a decomposição dos resíduos sob condições controladas até sua eventual transformação em material relativamente estabilizado e inerte.

Muito provavelmente o primeiro aterro sanitário no mundo foi concebido e implantado nos Estados Unidos ainda por volta de 1923. De lá também se tem notícias, que o primeiro aterro com recuperação energética foi implantado em 1934. Nas décadas de 30 e 40 e subseqüentes diversos países Europeus implantaram aterros sanitários, como na Alemanha, França, Itália, entre outros. No Brasil, na região sudeste, mais precisamente na cidade de São Paulo, o primeiro aterro sanitário licenciado foi o aterro Bandeirantes em 1986 e, posteriormente, outros aterros foram implantados em outras regiões como o aterro da Caximba em Curitiba - PR, o aterro da Extrema em Gravataí - RS e o aterro da BR 104 em Belo Horizonte - MG. Na região Nordeste, o primeiro aterro sanitário licenciado foi o aterro centro de Salvador - BA em 1994, onde também foi o primeiro aterro sanitário Brasileiro a ter recuperação energética pela transformação do biogás em energia elétrica, com a experiência de iluminar uma quadra/campo de futebol. No Maranhão, o primeiro aterro licenciado foi o da

Ribeira, em São Luis, no Piauí foi o aterro de Teresina, no Ceará foi o aterro do ASMOC em Caucaia, no Rio Grande do Norte foi o aterro Metropolitano de Ceará Mirim, na Paraíba foi o aterro Metropolitano de João Pessoa, em Pernambuco foi o aterro de Caruaru e em Sergipe foi o aterro de Própria (Lima *et al.*, 2006 ABES).

Alguns dos principais aspectos da concepção desta técnica e de sua operação, visando à proteção ambiental e antrópica, são apresentados pela Tabela 1 (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

Tabela 1 - Sistemas e procedimentos de proteção ambiental e impactos mitigados.

Sistemas e procedimentos de proteção ambiental	Impactos mitigados
Seleção de áreas de implantação do empreendimento adequadas, que respeitem condicionantes ambientais para a preservação do meio físico, biológico e entrópico.	Riscos de poluição e contaminação do meio ambiente e prejuízos à saúde pública.
Deposição planejada, ordenada e controlada de resíduos sólidos.	Redução do impacto visual e dispersão de resíduos e partículas pela ação do vento.
Execução de barreiras no entorno da massa de resíduos sólidos confinada, visando à redução da geração de lixiviado e a sua contenção.	Redução da taxa de geração de lixiviado e liberação de gases.
Confinamento dos resíduos em células sanitárias, ou seja, por meio da compactação dos resíduos e sua cobertura diária como solo ou outro material alternativo.	Redução da proliferação de macro vetores (moscas, mosquitos, roedores, entre outros).
Execução de sistemas de drenagem e tratamento de emissões gasosas e do lixiviado gerado.	Redução do risco de contaminação química e biológica do solo, águas e ar.
Isolamento da área e controle da entrada de pessoas.	Redução do risco de contaminação direta de pessoas estranhas à operação do aterro sanitário.
Execução de sistema de drenagem de águas pluviais, temporário e definitivo.	Redução de infiltração de água de chuva e de erosão da superfície e taludes do aterro.
Sistemas de monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.	Controle do risco de contaminação, possibilitando a adoção imediata de plano de remediação caso seja necessário.

Para a elaboração correta e eficaz de um projeto de aterro sanitário, visando à medida de proteção ambiental, deve-se ter a estimativa da quantidade de lixiviado a ser produzida, uma vez que, tendo-se o conhecimento da vazão do efluente, pode-se efetuar um adequado dimensionamento do sistema de drenagem e tratamento do chorume. O potencial de geração de lixiviados em um aterro pode ser estudado pela avaliação de seu balanço hídrico, que é

influenciado diretamente pelos seguintes fatores (PADILHA; SIMÕES; CATAPRETA, 2006):

- Propriedades dos materiais: composição gravimétrica, permeabilidade, capacidade de campo e outras;
- Condições iniciais dos materiais: teor de umidade e peso específico;
- Condições de contorno: precipitação, temperatura, radiação solar, umidade relativa, e outras;
- Configurações dos sistemas de revestimento de fundo;
- Configurações dos sistemas de drenagem internos;
- Configurações dos sistemas de cobertura intermediários e final;
- Dados operacionais: histórico de enchimento do aterro;
- Conhecimento dos processos de degradação dos resíduos.

A Figura 3 mostra a construção de sistema de drenagem de chorume e a manta de PEAD de 2 mm, empregada no sistema de impermeabilização. A Figura 4 ilustra uma célula de lixo doméstico de aterro sanitário.



Figura 3. Ilustração de sistema de drenagem principal de chorume e manta PEAD de impermeabilização, em cor cinza (fonte: empresa Santec Resíduos).



Figura 4. Ilustração de célula de lixo doméstico (fonte: empresa Santec Resíduos).

2.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Os vários processos de tratamento biológico de efluentes são concebidos de forma a acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores. Assim, a decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis é alcançada, em condições controladas, em intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais, fazendo-se uso de reações bioquímicas realizadas por microrganismos (von Sperling, 2005).

Uma grande variedade de microrganismos toma parte no processo: bactérias, protozoários, fungos e outros. A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que esse possa ser

utilizado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Em condições anaeróbias tem-se também a produção de metano. A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e outros e, em condições aeróbias, oxigênio (von Sperling, 2005).

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

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

2.4.1. Lagoas de estabilização

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

aeróbias. As Figuras 5, 6 e 7 ilustram, de modo simplificado, o funcionamento destes três tipos de lagoas (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

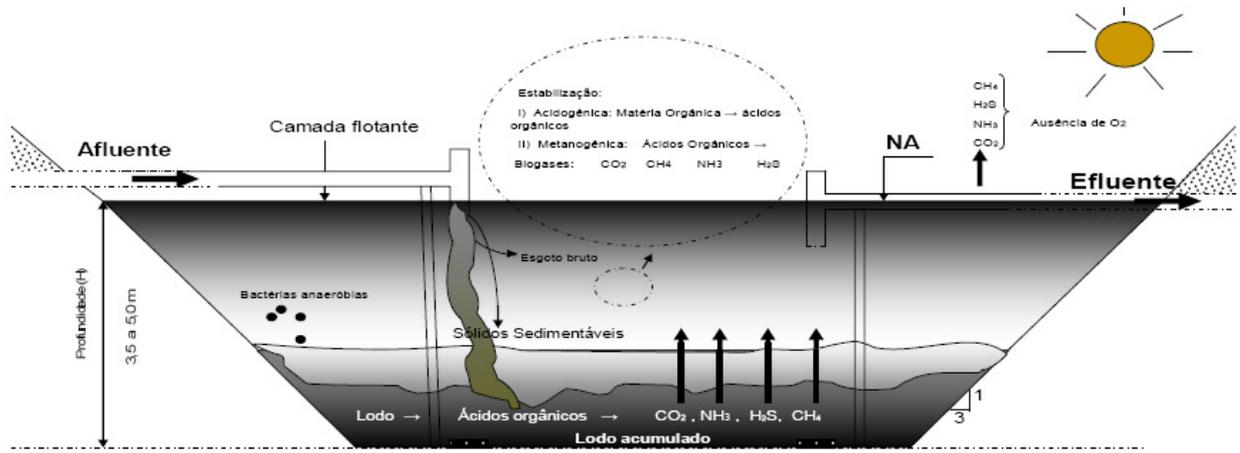


Figura 5. Esquema detalhado de uma lagoa anaeróbia.

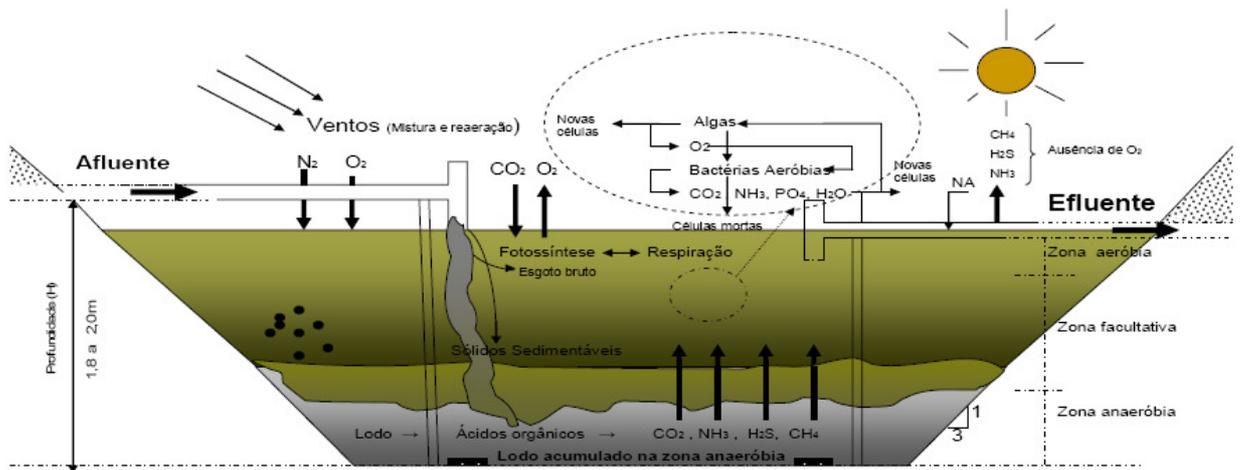


Figura 6. Esquema detalhado de uma lagoa facultativa.

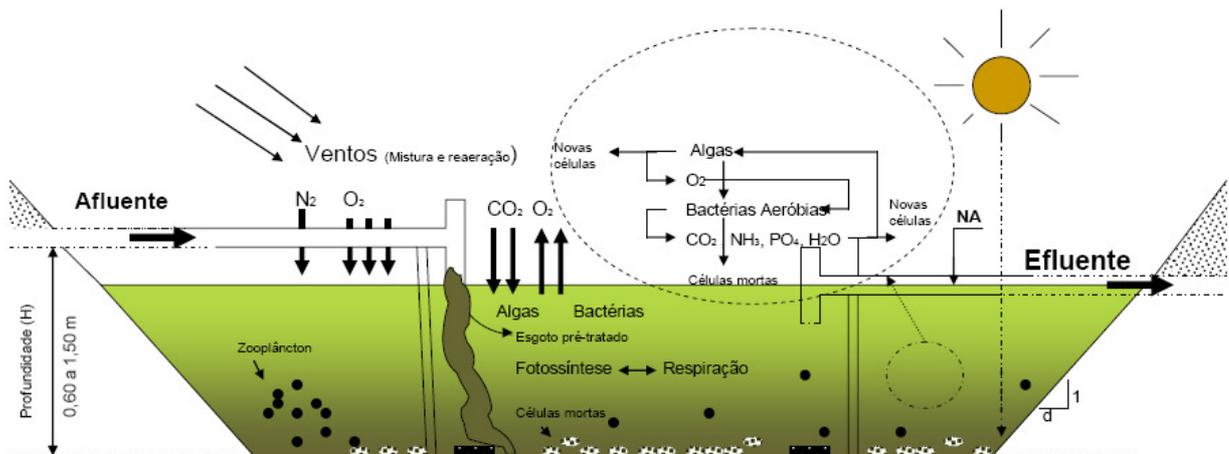


Figura 7. Esquema detalhado de uma lagoa de maturação.

2.4.2. Reatores anaeróbios

Há diversas variantes de reatores anaeróbios. No que se refere a tratamento de esgotos, dois são os tipos mais utilizados:

- Filtro anaeróbio;
- Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), ou reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo.

a) Sistema tanque séptico – filtro anaeróbio

O sistema de tanques sépticos seguidos de filtros anaeróbios (também chamado de sistema fossa-filtro) tem sido amplamente utilizado no meio rural e em comunidades de pequeno porte. O tanque séptico remove a maior parte dos sólidos em suspensão, os quais sedimentam e sofrem o processo de digestão anaeróbia no fundo do tanque. O filtro anaeróbio efetua uma remoção complementar de DBO. Pelo fato dos tanques sépticos serem de sedimentação (sem reações bioquímicas na fase líquida), a remoção da DBO é limitada. O efluente com elevadas concentrações de matéria orgânica, se dirige ao filtro biológico, onde

ocorre a sua remoção complementar, também em condições anaeróbias. O filtro biológico apresenta algumas características importantes (von Sperling, 2005):

- O fluxo do líquido é ascendente, ou seja, a entrada é na parte inferior do filtro, e a saída na parte superior;
- O filtro trabalha afogado, ou seja, os espaços vazios são preenchidos com líquido;
- A carga de DBO aplicada por unidade de volume é bastante elevada, o que garante as condições anaeróbias e repercute na redução de volume do reator;
- A unidade é fechada.

b) Reator anaeróbio de manta de lodo

No que diz respeito ao tratamento de esgotos, os reatores UASB constituem-se na principal tendência atual no Brasil, como unidades únicas, ou seguidas de alguma forma de pós-tratamento. Diferentemente dos filtros anaeróbios, não há necessidade de decantação primária. Nos reatores UASB, a biomassa cresce dispersa no meio, e não aderida a um meio suporte especialmente incluído. A própria biomassa, ao crescer, pode formar pequenos grânulos, correspondente à aglutinação de diversas espécies microbianas. Esses pequenos grânulos, por sua vez, tendem a servir de suporte para outras bactérias. A granulação auxilia no aumento da eficiência do sistema, mas não é fundamental para o funcionamento do reator. A concentração de biomassa no reator é bastante elevada, justificando a denominação de manta de lodo. Devido a esta elevada concentração, o volume requerido para reatores anaeróbios de manta de lodo é bastante reduzido, em comparação com outros sistemas de tratamento. Neste reator, o gás metano gerado é recolhido na parte superior, podendo ser utilizado no reaproveitamento energético com a sua queima (von Sperling, 2005).

2.4.3. Sistemas de lodos ativados

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

Os lodos ativados são formados por numerosos constituintes como: bactérias, substâncias poliméricas extracelulares, partículas orgânicas e inorgânicas, que junto com outros fatores, como o turbilhonamento nos tanques de aeração, são responsáveis pela estrutura e propriedades dos flocos que determinam a sua capacidade de floculação e de sedimentação (BARROS *et al.*, 2007). Neste processo, os sólidos (biomassa aglutinada) são recirculados do fundo da unidade de decantação, por meio de bombeamento, para a unidade de aeração. Esse processo de recirculação de sólidos se constitui no princípio básico do sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, garantindo a elevada eficiência do processo em questão. Vale ressaltar que o tempo de detenção hidráulico do líquido é da ordem de 6 a 8 horas no sistema de lodos ativados convencional, implicando no volume reduzido do tanque de aeração (reator biológico). O tempo de retenção dos sólidos no sistema é denominado de idade do lodo, sendo da ordem de 4 a 10 dias no sistema de lodos ativados convencional (von Sperling, 2005).

2.5. TRATAMENTO QUÍMICO DE EFLUENTES

Atualmente, as indústrias têm empregado tratamentos baseados em processos físicos e biológicos que, apesar de apresentarem certa eficiência na remediação de efluentes, possuem várias limitações. Os processos físicos promovem somente uma transferência de fase do

contaminante, não sendo, portanto, um método sustentável a médio/longo prazo. Já os processos biológicos possuem uma estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência, etc.) nas quais os microorganismos são capazes de utilizarem os poluentes como fonte de matéria-orgânica. Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de microorganismos (fungicidas, bactericidas, etc.) ou altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos. Nestes casos, os processos químicos apresentam-se como a alternativa mais promissora para a degradação das espécies químicas poluentes.

2.5.1. Processos Oxidativos Avançados: abordagem geral

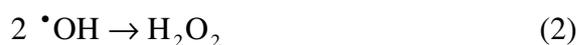
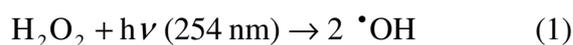
Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Estes processos são mais intensamente utilizados para o tratamento de efluentes em fase aquosa e gasosa, mas vêm sendo utilizados também no tratamento de matrizes sólidas como solo e sedimentos (TEIXEIRA; MATHIAS; CANELA, 2003).

Os Processos Oxidativos Avançados, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, apresentam a mesma característica química: produção de radicais hidroxila ($\cdot OH$). Os radicais hidroxilas correspondem a espécies químicas de extraordinária capacidade reativa, não seletiva, com potencial de 2,8 V, atacando a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de 10^6 - 10^9 $M^{-1} s^{-1}$ (ANDREOZZI, 1999). Devido à sua alta

reatividade, os radicais hidroxilas podem provocar a total mineralização de compostos orgânicos em compostos inócuos como CO₂ e água (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004). Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio (ALMEIDA et al., 2004), peróxido de hidrogênio (OLIVEIRA, 2004), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido - reação de Fenton ou foto-Fenton (OLIVEIRA et al., 2001; OLIVEIRA, 2004) e os semicondutores como o TiO₂ e ZnO (fotocatálise heterogênea) (NOGUEIRA E JARDIM, 1998; SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003; ZIOLLI E JARDIM, 1998).

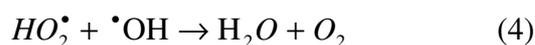
2.5.2. Processos Oxidativos Avançados: UV/H₂O₂

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxilas é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com potencial de oxidação de 1,8 V. Segundo CARNEIRO (2007), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxilas, com um rendimento de 2 mols $\cdot OH$ para cada mol de H₂O₂ (Equação 1). Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂ (Equação 2).



É importante salientar que, em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio possui capacidade de abstrair radicais hidroxilas (Equação 3). Desta maneira, existe a necessidade de

se estabelecer a concentração ótima de peróxido de hidrogênio para se alcançar a degradação desejada. A concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração e do tipo dos poluentes contidos no efluente, da constante cinética de reação entre os radicais hidroxilas e os poluentes e da constante cinética da reação de recombinação. A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, houver dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (CARNEIRO, 2007; GOGATE; PANDTI, 2004).

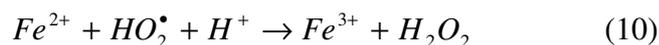
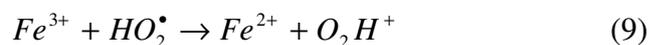
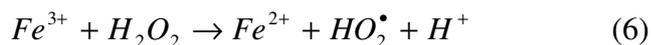
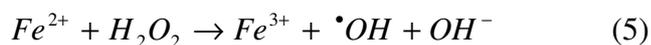


2.5.3. Processos Oxidativos Avançados: reagente de Fenton

A catálise do peróxido de hidrogênio por sulfato ferroso é um dos Processos Oxidativos Avançados mais utilizados. Em 1894, Fenton publicou um estudo descrevendo como o íon ferroso, na presença de certos agentes oxidantes, produzia uma solução com uma poderosa e extraordinária capacidade oxidante, e esta mistura é tipicamente conhecida como *Reagente de Fenton*. Reagente de Fenton é definido como a geração catalítica de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), resultante de reação em cadeia entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005, FREIRE et al., 2000). Há diversos trabalhos científicos envolvendo o tratamento dos mais diversos efluentes por meio do processo Fenton e foto-Fenton (OLIVEIRA et al., 2001; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; MICARONI; BUENO; JARDIM, 2004; TIBURTIUS et al., 2005).

No processo de Fenton, o peróxido de hidrogênio é adicionado no efluente na presença de sal de íon ferroso, gerando espécies fortemente oxidantes, dentre as quais se destaca o

•OH. O mecanismo envolvido na geração de radicais livres hidroxilas no processo clássico de Fenton, na ausência de compostos orgânicos, é demonstrado pela seqüência de reações dada pelas Equações de 5 a 11 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).



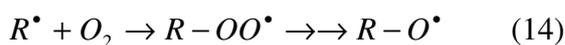
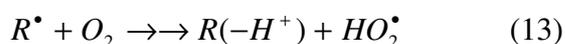
Os radicais hidroxilas •OH são prontamente gerados, conforme Equação 5. De acordo com as Equações de 5 a 11, o ciclo existente entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} demonstra a função de catalisador exercida por esses íons. A reação global do conjunto de reações químicas demonstra a decomposição química do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio catalisada pelo ferro, conforme Equação 12.



Embora o íon Fe^{3+} possa ser reduzido a Fe^{2+} por meio da Equação 6, a taxa de reação é de várias ordens de grandeza mais lenta do que a conversão $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ por meio da Equação 5. Além disso, a forma Fe^{3+} pode precipitar sob a forma de ferro oxi-hidróxido, particularmente com o aumento do pH. Conseqüentemente, um lodo indesejado de ferro é

gerado, necessitando de um tratamento apropriado ou disposição adequada (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Na presença de compostos orgânicos, os radicais hidroxilas podem atacar a carga orgânica por quatro vias: adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e a combinação de radicais. O carbono radicalar R^\bullet formado na reação dos radicais hidroxilas e compostos orgânicos, pode reagir rapidamente (e usualmente o fazem) com o oxigênio da água, de maneira irreversível, conforme Equações 13 e 14 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).



Estes radicais orgânicos R^\bullet , $R-OO^\bullet$ e $R-O^\bullet$ podem formar, com seus pares ou aleatoriamente, moléculas relativamente estáveis ou reagir com íons de ferro. Essa produção de radicais orgânicos pode continuar a reagir com os radicais hidroxilas e O_2 , até decomposição adicional ou mineralização completa em água e gás carbônico.

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 1950, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet OH$, responsáveis pelas reações de oxidação. A geração de $\bullet OH$ a partir da fotólise de espécies de Fe^{3+} foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo o $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A Equação 15 mostra equilíbrio de hidrólise, em que para maior simplicidade omitiram-se as águas de hidratação (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Quando complexos de Fe^{3+} são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (*ligand to metal charge transfer*), promovendo a formação extra de radicais hidroxilas, se comparado ao processo Fenton tradicional (DENG; ENGLEHARDT, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.5.4. Processos Oxidativos Avançados: fotocatalise heterogênea

A utilização da fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como uma das formas mais promissoras no tratamento de resíduos recalcitrantes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Neste processo criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, podendo ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais e domésticos (FREIRE *et al.*, 2000). O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido às várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade (FREIRE *et al.*, 2000; NOGUEIRA E JARDIM, 1998; XAVIER *et al.*, 2005; GUEDES *et al.*, 2004; ZIOLLI E JARDIM, 1998; SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003; BARROS E NOZAKI, 2002; KONDO *et al.*, 2003). Entretanto, muitos outros semicondutores como CdS, ZnO,

WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e de redução mediados pela luz (FREIRE *et al.*, 2000).

Os catalisadores heterogêneos usados na oxidação catalítica em meio aquoso podem ser classificados em três categorias: óxidos de metais de transição; metais nobres suportados e sais de metais e seus complexos. As aplicações baseadas em metais nobres (platina, rutênio, paládio, ródio, irídio e prata) e óxidos metálicos (manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, níquel, ferro, bismuto e titânio), usando diversos suportes (alumina, dióxido de cério, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e zeólitas), são bastante amplas e encontram-se descritas de forma detalhada na literatura. Esses catalisadores devem apresentar, como principais propriedades, uma elevada capacidade de conversão total, estabilidade física e química em meio ácido e resistência a venenos presentes nas correntes a serem tratadas. Algumas dificuldades devem ser superadas, com relação à estabilidade de catalisadores heterogêneos de oxidação em condições hidrotérmicas, dentre elas: a lixiviação e a sinterização do material ativo; a perda de área superficial específica do suporte; o envenenamento dos sítios ativos por eventual evolução de monóxido de carbono e, o depósito de material orgânico e inorgânico na superfície do catalisador. Dentre os aspectos apresentados, a lixiviação do material ativo é a principal dificuldade e tem sido o aspecto mais investigado. A dissolução do material ativo pode ser controlada pela escolha apropriada da fase metálica do oxidante e pelo controle do pH, durante a reação.

Vários catalisadores, baseados em óxidos metálicos ou metais preciosos suportados, foram sintetizados e testados nas últimas décadas. As misturas de óxidos metálicos de cobre, zinco, cobalto, manganês e bismuto apresentaram atividade catalítica, mas apresentaram o inconveniente de serem lixiviados. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos baseados em metais preciosos depositados em suportes estáveis apresentaram menor tendência à lixiviação. Quanto à estabilidade hidrotérmica do suporte do catalisador, os óxidos de alumínio, háfnio,

zircônio e titânio são conhecidos como suportes estáveis. Por outro lado, parâmetros como o pH do meio e a temperatura de calcinação são importantes para controlar a estabilidade térmica do suporte (BRITTO; RANGEL, 2008).

O desenvolvimento de catalisadores econômicos, estáveis e ativos, que sejam eficientes na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, configura-se como um desafio científico e tecnológico. Neste contexto, os catalisadores de metais de transição e metais nobres, em suportes óxidos ou zeolíticos, têm se mostrado como mais promissores (BRITTO; RANGEL, 2008).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 8. A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

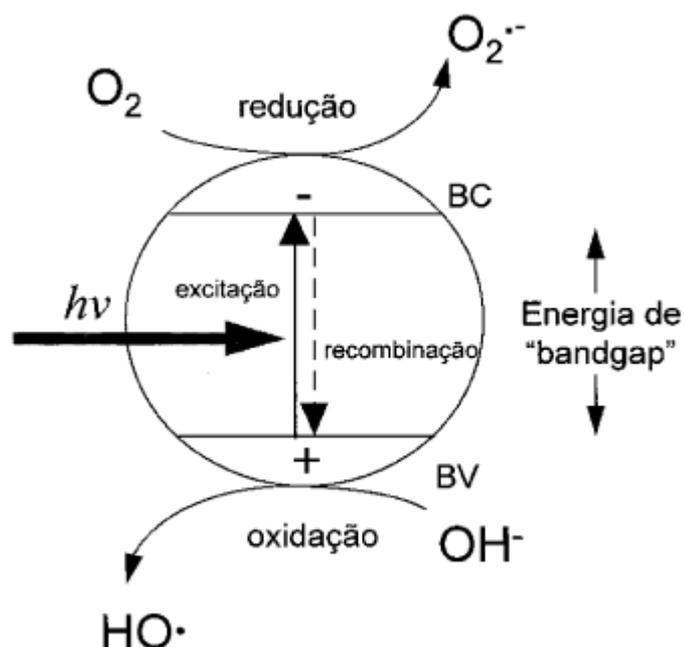


Figura 8. Esquema representativo de uma partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

2.5.5. Processos Oxidativos Avançados: ozônio

2.5.5.1. Abordagem geral sobre o ozônio e mecanismos de reação molecular e radicalar

Ozônio, devido ao seu alto poder de oxidação ($E = 2,1 \text{ V}$) e potencial de desinfecção, tem recebido, recentemente, muita atenção na tecnologia de tratamento de água. Ele é aplicado em razão da melhoria do gosto (paladar) e da cor, tanto quanto na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor possui um potencial de redução maior que o ozônio ($E = 3,0 \text{ V}$). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como o KMnO_4 ($E = 1,7 \text{ V}$) e Cl_2 ($E = 1,4 \text{ V}$), costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser, inclusive, mais tóxicos que os compostos poluentes originais. Aqui se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu produto

preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Apesar das várias vantagens no uso do ozônio, também possui uma série de desvantagens, a qual limita a sua aplicação na tecnologia de tratamento de água. As principais são: baixa solubilidade e estabilidade em água. Por causa de ambas as desvantagens, aliado ao alto custo de produção do ozônio e a oxidação parcial de compostos orgânicos presentes na água, a aplicação da ozonização pode não ser viável do ponto de vista econômico (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

A molécula de ozônio possui uma geometria triangular, onde o átomo de oxigênio central utiliza orbitais sp^2 para formar ligações σ com os demais oxigênios. Os orbitais p_z dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação π deslocalizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com comprimentos iguais e ordem de ligação igual a 1,5. Devido a este arranjo, o ozônio é dipolar e pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, etc). O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise), conforme apresentado na Figura 9. Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dependendo das espécies envolvidas. Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila. Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras (não dissociadas). Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos

orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

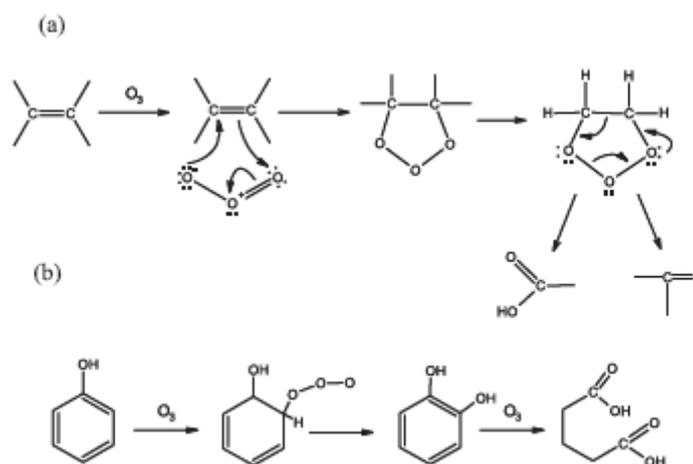


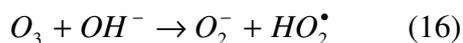
Figura 9. Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee (a).

Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático (b).

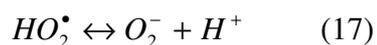
As limitações cinéticas, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes podem ser contornadas usando-se a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso. Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- desencadeia uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes. De maneira simplificada, o mecanismo pode ser dividido em três partes (iniciação, propagação e terminação) (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Iniciação

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva à formação do ânion radical superóxido O_2^- e do radical hidroperoxila HO_2^\bullet .

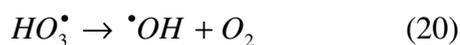
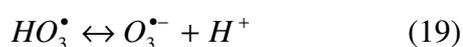
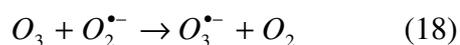


O radical hidroperoxila apresenta equilíbrio ácido-base:

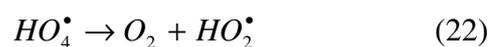


Propagação

O ânion radical ozonóide ($O_3^{\bullet-}$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) decompõe-se rapidamente para formar os radicais hidroxila.



O $\bullet OH$ pode reagir com o ozônio da seguinte maneira:



Com o decaimento do HO_4^\bullet para O_2 e HO_2^\bullet , a reação em cadeia pode começar de novo.

Substâncias que convertem $\bullet OH$ para radicais superóxido $O_2^{\bullet-}$ e/ou HO_2^\bullet promovem a

reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas, R, também podem agir como promotoras.



Caso o oxigênio esteja presente, radicais orgânicos peroxi ROO^\bullet podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $O_2^{\bullet-} / HO_2^\bullet$ e entrando na reação em cadeia.

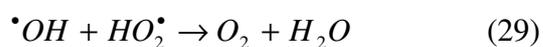


Terminação

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $O_2^{\bullet-} / HO_2^\bullet$, atuando como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade para a reação de terminação é a reação entre os dois radicais:



A combinação destas reações (Equações 27, 28 e 29) mostra que 3 mols de ozônio produzem 2 mols de radicais hidroxilas (Equação 30):

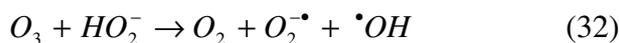


A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxilas a partir do ozônio. Geralmente, sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, e acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares) (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

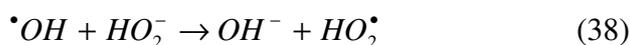
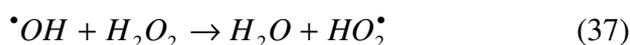
2.5.5.2. Processos Oxidativos Avançados: processos envolvendo O_3/H_2O_2

A capacidade do ozônio em oxidar poluentes orgânicos, utilizando o ataque eletrofílico direto nas ligações duplas como C=C ou anéis aromáticos, pode ser potencializada na presença de H_2O_2 com a geração de $\cdot OH$. Como em outros POAs, a decomposição do ozônio nesse processo é controlado por reações radicalares em cadeia, como descrito no mecanismo seguinte (Equações de 31 a39) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006):

Iniciação



Propagação



Terminação



sendo P o agente seqüestrante dos radicais hidroxilas.

O fator mais importante que rege o tratamento de efluentes, como o chorume, por O_3/H_2O_2 é o ajuste adequado do pH. Diferentemente do processo de oxidação por reagente de Fenton em que o H_2O_2 reage imediatamente com o Fe^{2+} em condições ácidas, no tratamento por O_3/H_2O_2 , no entanto, o H_2O_2 reage lentamente com o O_3 sob as mesmas condições, resultando numa baixa taxa de remoção da DQO de efluentes recalcitrantes como o chorume. Em condições de pH acima de 7, o H_2O_2 dissocia-se em HO_2^- como sua base conjugada. Em condições básicas, ambas as espécies OH^- e HO_2^- iniciam a decomposição do ozônio mais rapidamente e efetivamente em radicais $\bullet OH$ que a OH^- sozinha. Para o tratamento de chorume por O_3/H_2O_2 , tem-se como faixa ótima de pH entre 8 e 9 (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). A utilização conjugada de radiação UV com o processo O_3/H_2O_2 , torna o processo de mineralização de poluentes orgânicos ainda mais eficiente (CARNEIRO, 2007).

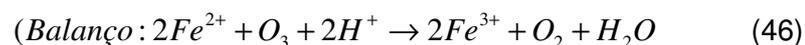
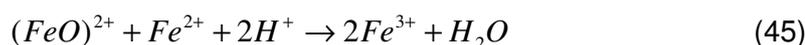
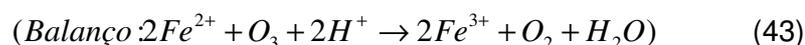
2.5.5.3. Processos Oxidativos Avançados: Ozonização catalítica homogênea (tema central)

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

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

São reportados pela literatura reação do ozônio molecular com grande número de compostos inorgânicos (mais de 50 espécies), apresentando constantes cinéticas de segunda ordem. Alguns destes são muito reativos, independente do pH (como sulfito, sulfeto e nitrito), enquanto outros exibem constante cinética baixa em meio ácido e um aumento significativo na reatividade com o aumento do pH (como ácido hipocloroso, ácido hipobromoso e amônia). Fe(II) e Mn(II), que estão presentes em águas naturais, podem ser prontamente oxidadas por ozônio gerando óxidos insolúveis facilmente removíveis por filtração. As Equações 40 a 46 ilustram propostas de mecanismos de reação do Fe(II) com ozônio (LEGUBE E LEITNER, 1999). Vale ressaltar que a utilização de íons Fe^{2+} em processos de ozonização catalítica é

restringida a meios ácidos, uma vez que em valores de pH superiores ocorre a precipitação desses íons (ASSALIN; DURÁN, 2007).



BÉLTRAN *et al.* (2005) propuseram mecanismo de reação entre Fe(III) e ozônio com subsequente formação de radical hidroxila, conforme Equação 47.



Conforme as Equações 40 a 46, o mecanismo de reação consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe(III) e o íon radicalar O_3^- , e a partir deste o radical hidroxila. Na presença de excesso do Fe(II), o radical hidroxila pode oxidar um segundo Fe(II), proporcionando uma razão estequiométrica de 0,5 mol de ozônio por mol de íon ferroso (LEGUBE E LEITNER, 1999).

De uma maneira geral, a aplicação da ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico

de determinados metais pode restringir a aplicação deste tipo de processo. Além disso, a presença de íons, menos preocupantes do ponto de vista toxicológico, como o ferro, pode estar associada com efeitos indesejáveis, como por exemplo, o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água, etc (ASSALIN; DURÁN, 2007).

A ozonização catalítica homogênea constitui uma importante tecnologia de tratamento para a remoção de compostos refratários ao processo de ozonização, seja pelo processo direto ou indireto. É capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários. Além disso, compostos sequestradores de radicais hidroxila, não interferem no processo de ozonização catalítico, provavelmente devido à formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio. Como resultado, os processos catalíticos apresentam maior eficiência de remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio racional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN; DURÁN, 2007).

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

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

ANDREOZZI et al. (2001) estudaram a cinética química da ozonização do ácido pirúvico, em meio aquoso, catalisada pelos íons Mn(II) e Mn(IV) em três valores diferentes de pH (1,1; 2,0 e 3,0) e temperatura de 25 °C. Neste trabalho foram utilizados $MnSO_4$ (98 % pureza) e solução aquosa saturada com MnO_2 (filtrada em acetato de celulose com diâmetro de poros de $0,45 \mu\text{m}$).

BÉLTRAN e colaboradores (2005) utilizaram-se da ozonização catalítica homogênea, com uso de solução de Fe^{3+} , e heterogênea, com uso do Fe_2O_3 suportado em alumina, objetivando a degradação do ácido oxálico. As porcentagens de remoção do ácido oxálico foram de 1,8 %, 7 % e 30 %, correspondendo, respectivamente, aos processos não-catalítico, homogêneo (Fe^{3+}) e heterogêneo ($Fe_2O_3|Al_2O_3$). No processo de ozonização catalítica

heterogênea, constatou-se lixiviação gradual do ferro até 90 min de reação, alcançando redução do metal da ordem de 5,4 % nas seguintes condições operacionais: 20 °C, 1,25 g L⁻¹ do catalisador, concentração inicial de ácido oxálico igual a 8,0 10⁻³ mol L⁻¹, pH 2,5, agitação do meio reacional igual a 200 rpm e tamanho de partícula de 1,6 - 2,0 mm.

BRILLAS, CALPE E CABOT (2003) buscaram a degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio dos sistemas O₃, O₃/UVA, O₃/Fe²⁺ e O₃/Fe²⁺/UVA. Todas as soluções de herbicida tiveram ajuste inicial de pH em 3 e os métodos de tratamento foram realizados a 25 °C, volume de 100 mL e tempo máximo de reação de 2 h. Os autores usaram como variável resposta a porcentagem de remoção do carbono orgânico total (COT). Com concentração inicial de 2,4-D igual a 608 mg L⁻¹, conseguiu-se remoção da carga orgânica, após 1 h de reação, de 41 % (O₃), 64 % (O₃/UVA), 52 % (O₃/Fe²⁺) e de 93 % (O₃/Fe²⁺/UVA). Em todos os experimentos, o método O₃/UVA se demonstrou mais eficiente que o O₃/Fe²⁺. Porém, a ozonização catalítica O₃/Fe²⁺ apresentou taxa inicial de mineralização de carbono orgânico total (COT) maior que o sistema O₃/UVA, com 1.050 mg L⁻¹ COT h⁻¹ e 315 mg L⁻¹ COT h⁻¹, respectivamente, para concentração inicial de 2,4-D estudada.

YANG et al. (2007) estudaram a degradação do nitrobenzeno (NB) pela ozonização catalítica com partículas nano-TiO₂ preparado pelo método sol-gel. As condições experimentais analisadas foram: massa do catalisador, temperatura de calcinação do catalisador (etapa de síntese), dosagem de ozônio, concentração inicial do nitrobenzeno e o pH. Constatou-se que, para concentração de 60 µg L⁻¹ de NB e 20 °C, a ausência de catalisador foi prejudicial na degradação da matéria orgânica, obtendo redução máxima de 10 % em 20 min de reação. Na presença do TiO₂, no entanto, alcançou-se conversão aproximada de 60 % tanto para 100, 200 e 300 mg do catalisador. Em todos esses experimentos, a taxa de conversão foi alta durante os primeiros 5 min. Para concentração de ozônio igual a 0,367 mg L⁻¹, 0,1 g L⁻¹ de catalisador, 20 min de reação e temperatura de 20 °C, verificou-se aumento

na taxa de remoção da matéria orgânica até pH 10, conseguindo redução acima de 60 % COT, tanto para ozonização quanto para a ozonização catalisada. Valores baixos de pH demonstraram ser insatisfatórios ao processo oxidativo (ASSALIN; DURÁN, 2007).

2.5.5.4. Processos Oxidativos Avançados: Ozonização catalítica heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea foi desenvolvida por volta de 1970, mas somente nos últimos 10 anos, o processo tem despertado o interesse dos pesquisadores. Sua principal aplicação é na remoção de compostos refratários ao processo de ozonização convencional, principalmente aqueles realizados em meio ácido e/ou na presença de sequestradores de radical hidroxila, comum em matrizes complexas, como efluentes industriais. Neste processo, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida, levando a um aumento na razão de mineralização dos poluentes orgânicos à temperatura ambiente. A principal diferença entre o processo catalítico homogêneo e heterogêneo, é que neste os catalisadores são utilizados na forma sólida (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Inúmeros trabalhos são encontrados na literatura, descrevendo o uso de óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO , V_2O_5 , CuO , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , etc.) como catalisadores do processo de ozonização. O uso de suportes tais como sílica gel, alumina e atapulgita, são muito utilizados para a imobilização destes óxidos ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$) bem como íons metálicos (Ni/SiO_2 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Além dos catalisadores citados, zeólitas (silicatos mesoporosos, MCM-41) e carvão ativado também são descritos na literatura como potenciais catalisadores do processo de ozonização. De maneira geral, o mecanismo envolvido nos processos de ozonização catalítica heterogênea envolve etapas de quimiossorção na superfície do catalisador, do ozônio, das moléculas orgânicas, ou de ambos.

As propriedades da superfície do catalisador utilizado, o pH da solução (que influencia diretamente nos sítios ativos da superfície do catalisador), bem como as reações de decomposição do ozônio em soluções aquosas, constituem os principais fatores capazes de influenciar a eficiência dos processos catalíticos. Diversos óxidos metálicos são apresentados na literatura como potenciais catalisadores do sistema de ozonização (ASSALIN; DURÁN, 2007).

2.6. UTILIZAÇÃO DE POA NO TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERROS SANITÁRIOS

Para se alcançar uma remoção satisfatória de poluentes refratários de lixiviados de aterros sanitários, vários tipos de técnicas têm sido utilizados. Devido aos quesitos custo e efetividade, os processos biológicos são os métodos mais comumente empregados na remoção do volume de carga orgânica poluente de chorume. Estes métodos empregam microrganismos para degradar a matéria orgânica presente no lixiviado. Processos biológicos são efetivos no tratamento de lixiviados novos, os quais contêm altas concentrações de ácidos graxos voláteis. Com massa molecular inferior a 120 Da, os ácidos voláteis como o ácido acético, butílico e propiônico constituem-se em matéria orgânica biodisponível. Com o aumento da idade do aterro sanitário, as bactérias metanogênicas degradam esses compostos voláteis. Como resultado, há aumento do pH do lixiviado acima de 7 e alguns constituintes orgânicos presentes no lixiviado não se tornam prontamente degradáveis. Devido ao aumento populacional de bactérias metanogênicas durante a fase metanogênica, o processo de degradação anaeróbio se torna predominante no período de 20 a 50 anos, resultando na geração de lixiviado estabilizado com alta massa molecular e com compostos refratários, como os ácidos húmicos e fúlvicos, caracterizando-se pela alta concentração de amônia

(3.000 - 5.000 mg L⁻¹), moderado valor de DQO (5.000 - 20.000 mg L⁻¹) e razão DBO/DQO inferior a 0,1. Assim sendo, lixiviados recalcitrantes não são efetivamente tratados por processos biológicos como as técnicas de lodo ativado, lagoas de estabilização, filtros anaeróbicos e *wetlands*. Devido ao seu potencial de aumentar a biotratabilidade de efluentes recalcitrantes, os processos oxidativos avançados são considerados como as tecnologias mais promissoras no tratamento de lixiviados de aterros sanitários (FREIRE et al., 2000; PACHECO E PERALTA-ZAMORA, 2004; MORAIS E ZAMORA, 2005; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Em relação a processos irradiados, a matriz chorume reduz drasticamente a sua eficiência devido à elevada concentração de ácidos húmicos, os quais absorvem a radiação na região do ultravioleta-visível (PACHECO E PERALTA-ZAMORA, 2004).

PACHECO E PERALTA-ZAMORA (2004) estudaram o tratamento do chorume proveniente do Aterro da Cachimba (que atende Curitiba-PR e região metropolitana), combinando o processo físico-químico (precipitação seguida de filtração em membrana de 0,44 mm) com os POAs (H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton). Neste estudo, conseguiu-se redução máxima de DQO de 75 % e descoloração de 96 % com o uso de H₂O₂/UV. A utilização de Fenton e de foto-Fenton, obteve-se redução na DQO em 35 % para ambos os processos.

MORAIS E ZAMORA (2005) utilizaram os POAs (sistemas de foto-Fenton e H₂O₂/UV) para aumentar a biotratabilidade (visando tratamento por lodo ativado) de chorume, proveniente de aterro sanitário de grande maturidade (14 anos de idade, cidade de Curitiba-PR). Neste estudo foi feita a comparação de duas vias de tratamento do percolado: 1ª via - tratamento biológico do chorume cru, isto é, sem tratamento prévio; 2ª via - pré-tratamento foto-assistido do chorume, seguida de tratamento biológico tradicional (somente oxigênio como aceptor de elétrons). Os autores verificaram ineficiência do tratamento biológico do chorume (com remoção de 30 % do Carbono Orgânico Dissolvido – COD, após

72 h de tratamento), sem seu tratamento prévio por POAs, uma vez que o material em questão possuía grande quantidade de matéria orgânica não-biodegradável (razão DBO_5/DQO igual a 0,13). Com o tratamento feito após fotocatalise homogênea, alcançou-se redução do COD em mais de 90 %, após 72 h de tratamento biológico.

BILA *et al.* (2005) estudaram seqüência de tratamentos de chorume proveniente do aterro municipal de Gramacho, Rio de Janeiro. O chorume estudado apresentava baixa biodegradabilidade devido ao baixo valor encontrado para a razão DBO_5/DQO (igual a 0,05), inviabilizando o tratamento direto do percolado por lodo ativado (tratamento convencional). Primeiramente foi feito estudo de otimização do processo de coagulação/floculação do chorume por meio de sulfato de alumínio, cloreto férrico, tanino catiônico, policloreto de alumínio e polieletrólitos. A partir da via otimizada do pré-tratamento físico-químico, realizou-se tratamento por ozonização, por meio de planta piloto. Por fim, o percolado foi submetido ao tratamento por lodo ativado. Com o processo de coagulação/floculação, Bila e colaboradores (2005) conseguiram redução em 40 % da DQO com $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$ e redução de 25 % do COD por meio do $Al_2(SO_4)_3$ e de 31 % por meio do $FeCl_3$. Depois do processo de ozonização, conseguiu-se aumentar a razão DBO_5/DQO de 0,22 para 0,33, o que indica possibilidade de tratamento biológico do rejeito municipal. Ao final do tratamento combinado, os autores reduziram em 73 e 63 % os valores iniciais de DQO e COD, respectivamente.

MONJE-RAMIREZ e VELÁSQUEZ (2004) fizeram o estudo combinado/não-combinado dos processos de coagulação e de ozonização, para chorume altamente salino, proveniente do aterro sanitário do município Cidade do México (México). No processo de coagulação, realizou-se planejamento de experimentos fatorial completo a 2 níveis e 3 variáveis (concentração do agente coagulante, pH do meio e tempo de agitação do sistema) para o policloreto de alumínio e para o sulfato férrico. No processo de ozonização com

material tratado e não tratado por coagulação, utilizou-se reator semi-contínuo de 1 L à vazão de $17,5 \text{ mg min}^{-1} \text{ O}_3$ e concentração de O_3 igual a $1,7 \text{ mg g}^{-1}$. Os autores conseguiram redução de 67 % da DQO e de 96 % da cor do chorume, por meio do processo de coagulação usando cloreto férrico. Os 33 % restantes da DQO foram removidos pelo processo de ozonização descrito.

Utilizando desses artifícios, TIZAOUI e colaboradores (2007) estudaram o tratamento de chorume proveniente do aterro de Jebel Chakir (Tunísia), que está em operação desde o ano 1999. Neste estudo utilizou-se reator semi-contínuo de 150 mL contendo difusor de vidro sinterizado para o ozônio e agitador magnético. A alimentação com ozônio se deu a taxa de $200 \text{ mL min}^{-1} \pm 10 \%$ e concentração de entrada de 80 g m^{-3} (CNTP $\pm 0,5\%$). Os autores conseguiram maiores reduções de DQO (48 % de 5.230 mg L^{-1} inicial) e melhores valores de biotratabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,7$, tendo o chorume estudado valor inicial de 0,1) com sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Estes resultados foram alcançados usando concentração de peróxido de hidrogênio igual a 2 g L^{-1} e pH igual a 8,2.

3. OBJETIVOS

Objetivo principal

Este trabalho tem como objetivo central buscar a mineralização dos constituintes orgânicos do chorume recalcitrante proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá, região do Vale do Paraíba, interior de São Paulo, exclusivamente pelo método de ozonização catalítica homogênea (com íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}), tratando o lixiviado tal qual amostrado no aterro.

Objetivos Específicos

Selecionar os fatores mais significativos na redução percentual da demanda química de oxigênio, por meio de ferramentas da Engenharia da Qualidade como métodos de Taguchi e planejamento fatorial completo.

Propor, por meio das ferramentas estatísticas, melhor ajuste dos níveis dos fatores significativos ao processo.

Caracterizar o lixiviado antes e após as melhores condições experimentais por meio de métodos espectrométricos e espectrofotométricos, segundo parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05, além de métodos de caracterização orgânica como FTIR, RMN (^1H -RMN, ^{13}C -RMN e APT), GC-MS, distribuição de massa molar e análise elementar (CHN).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES QUÍMICOS

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau P.A..

Os ácidos minerais utilizados foram da marca Dinâmica.

Padrões metálicos utilizados, com concentração de 1 mg mL^{-1} , foram da marca SpecSol com rastreabilidade NIST.

Solventes orgânicos marca Reagen.

Demais reagentes químicos marca Vetec.

4.2. EQUIPAMENTOS BÁSICOS

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “in natura” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Aanalyst 800 (Figura 10), que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo *Littrow* para selecionamento automático do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de *background*, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de *background* por efeito *Zeeman* longitudinal. Controle automático via software,

que permite um programa analítico com até 12 *steps* de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

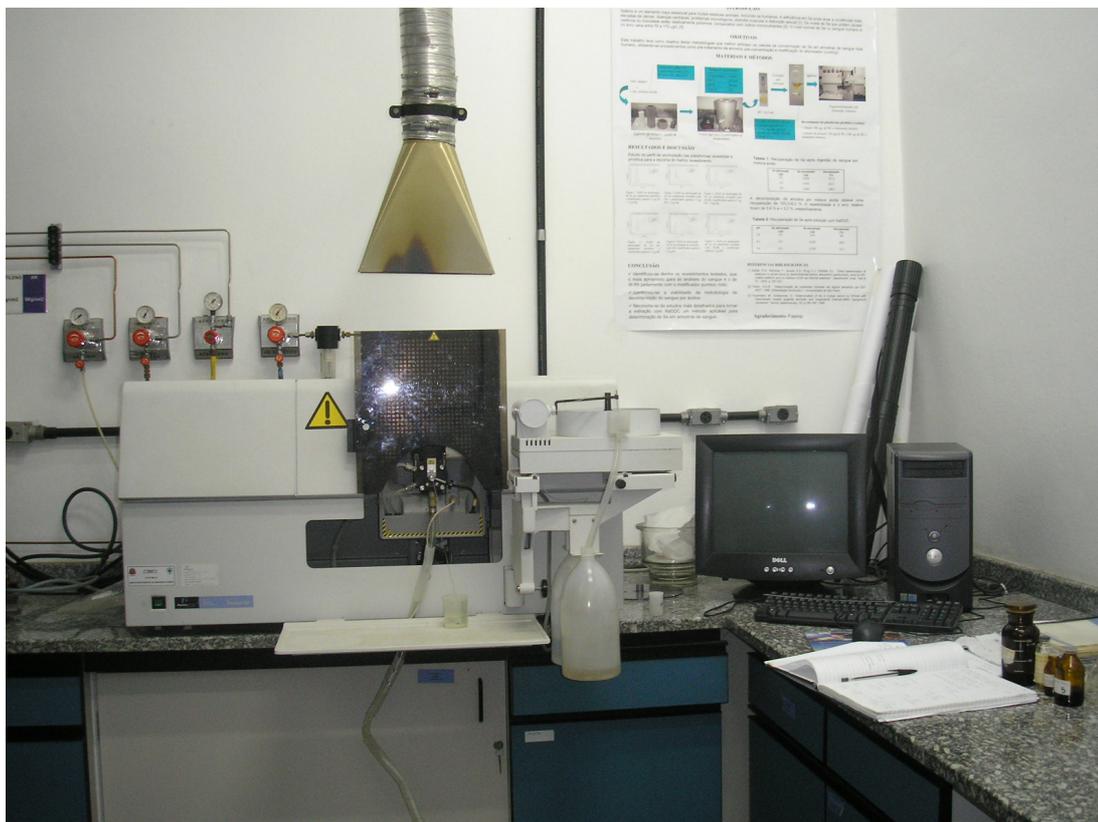


Figura 10. Espectrômetro de absorção atômica, com módulos de atomização por chama e por forno de grafite, utilizado na determinação de metais.

Utilizou-se balança analítica marca ADA, modelo 210/L. Espectrofotômetro UV-Vis marca FEMTO, modelo 600. Placa de aquecimento marca Fisatom, modelo 752 A, potência de 650 W. As medidas de pH foram feitas em pHmetro marca Digimed, modelo DM-22. Toda água deionizada foi obtida pelo equipamento Millipore em coluna de resina de troca iônica marca Simpak 2. O forno digestor de DQO (Figura 11) foi construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP) à partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio.



Figura 11. Forno de aquecimento resistivo e termocontrolado, utilizado na digestão dos tubos de DQO.

4.3. CARACTERÍSTICAS DO ATERRO CONTROLADO DA CIDADE DE GUARATINGUETÁ/SP

Segundo informações da Secretaria de Serviços Urbanos de Guaratinguetá (Administração Municipal 2004/2007), o aterro do município recebia aproximadamente 60 toneladas de lixo por dia, produzido por cerca de 110 mil habitantes. O aterro controlado da cidade atendia principalmente lixo doméstico e era compactado ao ser depositado no local, minimizando, assim, ploriferação de insetos e geração de odor.

4.4. AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO

Foram recolhidos 400 L de chorume do aterro controlado de Guaratinguetá para a execução de todas as etapas do projeto (amostragem única coletada). Em seguida, todo o volume de efluente foi homogeneizado, com agitação mecânica, e dividido em bombonas de 50 L, sendo acondicionadas a 4 °C (BILA et al., 2005; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; MORAIS E ZAMORA, 2005).

4.5. CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA INORGÂNICA E ORGÂNICA DO CHORUME “IN NATURA”

4.5.1. Avaliação de alguns parâmetros analíticos do chorume segundo Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05

Metais

Para reduzir a interferência causada pela matéria orgânica, e para converter metais associados com partículas para uma forma capaz de atomizar e ser caracterizada pela espectrometria de absorção atômica (EAA), recomenda-se que realize a etapa de digestão ácida do efluente (chorume) (APHA, 1999). Assim, realizou-se a digestão ácida do chorume antes da determinação dos elementos metálicos de interesse por EAA.

Os metais determinados no chorume são descritos pelo Artigo 18 da *CETESB* e pelo Artigo 34 do CONAMA 357/05, que tratam especificamente de características de efluentes para descarte em fontes receptoras. A caracterização analítica dos metais foi feita pela técnica espectrométrica de absorção atômica, com atomização por chama e por forno de grafite, conforme concentração do metal na amostra. Para a determinação de mercúrio recomenda-se

a técnica de absorção atômica por vapor frio e para o selênio, recomenda-se a técnica de absorção atômica com a geração de hidretos voláteis. O mercúrio e o selênio não serão analisados neste Projeto, visto que a Escola de Engenharia de Lorena (EEL) não possui os módulos de vapor frio e de geração de hidretos voláteis acoplados ao espectrômetro de absorção atômica.

Não metais

As análises de DBO₅ (caracterizada por incubar a amostra por 5 dias a 20 °C), de DQO, de solúveis em hexano, de fenol e de espécies iônicas como fluoreto também foram analisados segundo procedimentos descritos pelo *Standard Methods* (APHA, 1999).

Para a validação das metodologias empregadas, aplicou-se o teste de adição e recuperação de analito para cada elemento metálico e íons inorgânicos específicos, buscando a confiabilidade dos resultados analíticos (precisão e exatidão), uma vez que não se encontrou um padrão certificado com este tipo de matriz.

4.5.2. Metodologia de digestão ácida

Inicialmente, homogeneizou-se o chorume “in natura” por agitação manual na própria bombona plástica, para garantir a reprodutibilidade dos resultados analíticos, uma vez que a amostra possui características físico-químicas complexas (elementos na forma coloidal ou associados à matéria em suspensão). Após a homogeneização, colocou-se em um béquer de polietileno de 100 mL, uma alíquota de 5,0 mL do chorume medido com pipeta volumétrica. Em seguida, adicionou-se à amostra, 1 mL dos ácidos clorídrico e nítrico, ambos concentrados. Tampou-se o béquer com vidro de relógio e aqueceu-se o sistema com temperatura branda (aproximadamente 80 °C), em banho de areia, por 1 h. Após completa digestão, observada pela característica límpida do produto digerido, fez-se a diluição para um

balão volumétrico de 50,0 mL e completou o seu volume com água deionizada. Em função da faixa linear específica para cada elemento no respectivo comprimento de onda selecionado, realizaram-se diluições adequadas a cada elemento para análise espectrométrica. Também foi feito uma solução branco com todos os reagentes, substituindo a amostra (chorume) por água deionizada, seguindo todo procedimento de digestão e diluição descritos. A Figura 12 ilustra o sistema de digestão ácida empregada como pré-tratamento do chorume para determinação espectrométrica.



Figura 12. Sistema de digestão ácida do chorume em sistema aberto, sob aquecimento em areia.

4.5.3. Metodologia de análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em alto teor (acima de 200 mg L⁻¹ O₂)

A metodologia utilizada no Projeto consistiu na oxidação da matéria orgânica pelo agente oxidante dicromato de potássio (espécie íon Cr⁶⁺), em meio ácido (H₂SO₄), seguido de determinação espectrofotométrica da espécie reduzida do elemento cromo (Cr³⁺).

Em cada tubo de DQO (tubo de ensaio com tampa, tipo Hach, Figura 13) foram colocados os seguintes reagentes, seguindo a ordem de adição: 40,0 mg de sulfato mercúrico, 2,50 mL de sulfato ácido de prata a 0,67 % m/v, 0,50 mL de solução padrão de dicromato de potássio a 1,0 eq L⁻¹ e 0,30 mL de água deionizada. A mistura foi, então, homogeneizada com agitação manual por inversão dos tubos. Por fim, adicionaram-se 2,00 mL do chorume previamente homogeneizado. A mistura resultante foi agitada novamente, o tubo foi selado (tampa com rosca) e colocado para digerir a 150 °C, por 2 h, em bloco de alumínio contendo sistema resistivo termostatizado. A solução digerida foi então resfriada à temperatura ambiente, e a medida de absorvância do cromo reduzido foi realizada em espectrofotômetro a 620 nm, na qual através de uma curva de calibração com boa correlação linear (R>0,999), confeccionada com um padrão de biftalado de potássio, calcula-se a concentração, expressa em mg L⁻¹ O₂.



Figura 13. Tubos tipo Hach utilizados na determinação de demanda química de oxigênio (variável-resposta principal do tratamento do chorume).

4.5.4. Metodologia de análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) consiste em um teste empírico para determinar necessidades relativas de oxigênio em efluentes e águas contaminadas. O teste quantifica o oxigênio molecular utilizado durante um período específico de incubação para a degradação bioquímica de material orgânico (demanda carbonácea), e também o oxigênio usado para oxidar matéria inorgânica como íons sulfeto e ferroso (APHA, 1999; LIMA; IZÁRIO FILHO; CHAVES, 2006).

Preparo da solução-nutriente: Inicialmente foi feito a aeração, por 3 h, da água destilada por meio de um compressor, cujo sistema limpava o ar por passagem em filtro em linha e em água contida em um frasco lavador, para retenção de possíveis contaminações por poeiras e óleo. Em seguida, adicionou-se à água aerada, nutrientes inorgânicos necessários aos microorganismos, estes inoculados por sementes conhecidas como *seed*. Para cada litro de

água aerada, foram adicionados 1,0 mL das seguintes soluções: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $22,5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $0,25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $36,42 \text{ g L}^{-1}$ e tampão de fosfato pH 7,2.

Para a preparação da solução *seed*, adicionou-se em um 1 L de água aerada o conteúdo de uma cápsula de *seed* (*BODseed*) sob agitação lenta e constante durante 1 h.

A preparação e a inoculação da amostra consistiu nos seguintes procedimentos: utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução-nutriente até a metade de cada frasco de DBO (sempre em triplicata). Adicionaram-se, lentamente, 2,0 mL da solução *seed* previamente homogeneizado. Colocou-se, então, volume adequado do efluente (chorume), previamente calculado em função do seu respectivo valor de DQO, e completou-se o frasco de DBO com a mesma solução nutriente. Em seguida, após adequado condicionamento, dois frascos eram incubados por cinco dias a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que no terceiro frasco determinava-se a concentração de oxigênio pelo método de Winckler modificado. Após o período de incubação de cinco dias, nos dois frascos incubados determinava-se o valor do oxigênio restante, idêntico ao anterior, e com a diferença entre os valores de oxigênio inicial e final calculava o valor da DBO, expressa em $\text{mg L}^{-1} \text{ O}_2$.

4.5.5. Análise de Carbono Orgânico Total (COT) da fração dissolvida

O carbono orgânico presente em águas e efluentes é composto de uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns desses compostos orgânicos podem ser oxidados por processos biológicos e químicos, sendo essas frações determináveis pelas análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), respectivamente. Carbono orgânico total (COT) é mais conveniente e a expressão direta do conteúdo de carbono total não fornece a mesma informação que a DBO e a DQO (APHA, 1999).

Nesta técnica, a amostra filtrada em filtro 0,45 µm é injetada no equipamento e levada a um forno de alta temperatura (680 °C), contendo catalisador de platina sob atmosfera de oxigênio. O CO₂ gerado é analisado por meio de infravermelho não dispersivo (NDIR). Para a determinação de TOC deste trabalho, utilizou-se o equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000^a (Instituto de Química Analítica, UNESP de Araraquara).

4.5.6. Metodologia gravimétrica (determinação de sólidos)

Definições: em função da existência de diversos tipos de determinações de sólidos nas amostras diversas, descreve-se, a seguir, estas classificações.

“Sólidos totais” é o termo aplicado ao resíduo remanescente em um recipiente após a evaporação da amostra “in natura”, e a sua subsequente secagem a uma temperatura definida. Sólidos totais incluem “sólidos totais em suspensão”, que é a porção total dos sólidos retidos pelo filtro e, os “sólidos totais dissolvidos”, que é a porção não retida pelo filtro. “Sólidos fixos” é o termo aplicado ao resíduo total, suspenso ou dissolvido, após aquecimento à secura por um tempo específico e a uma temperatura específica. A perda de massa com a ignição é chamada “sólidos voláteis”.

Determinações de sólidos fixos e voláteis não distinguem com precisão a matéria orgânica e inorgânica, uma vez que a perda de massa na ignição não se refere unicamente à matéria orgânica. Essas perdas de massa incluem decomposição e volatilização de alguns sais minerais. Caracterização mais apurada deve ser feita com análises de DBO, DQO e COT (APHA, 1999).

Na determinação gravimétrica de espécies fixas e voláteis, utilizou-se o procedimento padronizado da CETESB.

O chorume foi inicialmente condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado, e uma alíquota de 100,0 mL da amostra foi colocada em uma cápsula de porcelana com capacidade para 150 mL, previamente seca a peso constante (m_0), pesada em uma balança analítica. Em seguida, foi feita a volatilização controlada da fase aquosa com aquecimento em chapa resistiva. Após a secura, colocou-se a cápsula contendo o resíduo, em estufa com temperatura estabilizada a 105 °C, por um período de 1 h. Retirou-se, então, a cápsula da estufa e condicionou-a em dessecador, sendo, em seguida, pesada (m_1). Na etapa seguinte, esta mesma cápsula de porcelana com massa m_1 foi calcinada a uma temperatura controlada em 600 °C, por um tempo de 30 min. Novamente, a cápsula contendo a cinza, obtida na etapa de calcinação, foi condicionada em dessecador (aproximadamente 2 h). Por fim, pesou-se a cápsula com a cinza, obtendo a massa m_2 . As concentrações, no efluente, dos sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) foram determinadas pelas Equações 48 e 49, respectivamente. As determinações de sólidos em suspensão fixos (SSF) e sólidos em suspensão voláteis (SSV) foram realizadas da mesma maneira que para STF e STV, utilizando, no entanto, resíduo proveniente de filtração a vácuo (trompa de vácuo) em cadinho poroso de porcelana contendo papel de filtro.

$$STF (mg L^{-1}) = \frac{m_2 - m_0}{\text{volume de amostra}} \quad (48)$$

$$STF (mg L^{-1}) = \frac{m_2 - m_1}{\text{volume de amostra}} \quad (49)$$

4.5.7. Análise de solúveis em n-hexano (óleos e graxas)

Princípio geral: Na determinação de óleos e graxas, uma quantidade absoluta de uma substância específica não é determinada. Ao invés disso, um grupo de substâncias com características físicas similares é determinado quantitativamente com base na solubilidade, durante o processo de extração em um solvente orgânico. Princípio do método de extração Soxhlet: saponáceos metálicos solúveis são hidrolisados pela acidificação. Quaisquer óleos e sólidos ou graxas viscosas presentes são adsorvidas adequadamente e separadas da amostra líquida por filtração. Após o processo de extração com solvente orgânico em aparelho Soxhlet (Figura 14), o resíduo remanescente após a evaporação do solvente é pesado para determinar o conteúdo de óleos e graxas presente no efluente. Compostos voláteis a 103 °C são perdidos durante o processo de secagem da matéria sólida.

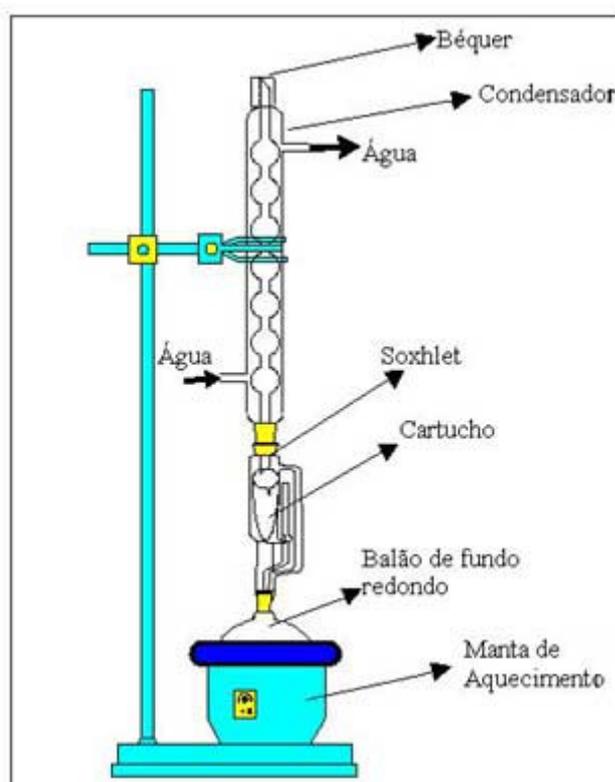


Figura 14. Esquema simplificado de extração por solvente orgânico em aparelho Soxhlet (Chemkeys, 2008).

Primeiramente, 100,0 mL de amostra foi acidificada com HCl 1:1 v/v até pH inferior a 2. Para melhorar a eficiência do processo de extração, adicionou-se à amostra acidificada uma espátula de terra de diatomáceas (ou infusória) e aqueceu-se até fervura. Após resfriamento, filtrou-se em meio papel de filtro com auxílio de trompa de vácuo. O papel de filtro contendo o sólido foi introduzido adequadamente em um cartucho de papelão específico e posto para secar em estufa a 80 °C por 30 min, evitando, assim, a degradação das fibras de celulose do cartucho e do próprio extrato orgânico. Enquanto isso, pesou-se um balão de fundo redondo de 500 mL contendo pérolas de vidro para evitar acúmulo de calor no fundo do mesmo durante a extração (ebulição controlada do solvente). Após a secagem, introduziu-se o cartucho no extrator e montou-se o conjunto de extração (sistema Soxhlet). Procedeu-se o processo de extração por 4 h a uma taxa de 20 ciclos/hora. O resultado é a massa final obtida em função do volume da amostra, expressa em mg L^{-1} .

4.5.8. Análise de fenóis (metodologia CETESB)

Esta metodologia analítica de determinação espectrofotométrica, no visível, consiste na determinação de fenol ou de compostos com grupos fenólicos com médio ou baixo pesos moleculares, formando um complexo com o reagente de Folin de coloração azul.

Preparo do reagente de Folin: Primeiramente foi feita a limpeza do balão volumétrico com refluxo, por 3 h, utilizando 30 mL de HCl concentrado e 15 mL de H_3PO_4 concentrado. Após o tempo de refluxo, lavou-se o balão volumétrico com água deionizada e deixou-se secar a vidraria. Terminada a etapa de limpeza, pesaram-se, diretamente no balão volumétrico, 10 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2,5 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se 70 mL de água destilada e agitou-se a mistura até a sua solubilização completa. Em seguida, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e 5 mL de H_3PO_4 concentrado. Deixou-se, então, reagir em refluxo

por 10 h. Completado o tempo de refluxo, adicionaram-se 15 g de $\text{LiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e completou-se com água para 100,0 mL. Manteve-se a solução em frasco âmbar vedado e refrigerado.

O procedimento analítico para a determinação de fenol consistiu na formação do complexo em um balão volumétrico de 25,0 mL, onde colocaram-se 1,0 mL de Na_2CO_3 a 15 % m/v, 50 μL da amostra e 0,3 mL do reagente de Folin. Agitou-se a mistura e deixou-se reagir por 15 min. Em seguida, completou-se o volume do balão com água deionizada e procedeu-se a medida espectrofotométrica em 760 nm. O resultado de fenol foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear ($R > 0,99$), utilizando-se como padrão analítico o valinina P.A.

4.5.9. Análise de fluoreto

Princípio: O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o íon fluoreto e o pigmento de zircônio (*dye lake*), gerando o ânion complexo ZrF_6^{2-} . A medida em que se aumenta a concentração de fluoreto no meio, a coloração produzida se torna mais clara. A taxa de reação entre os íons fluoreto e zircônio é fortemente influenciada pela acidificação do meio reacional. Caso o meio reacional se torna mais ácido, a reação pode ser instantânea.

Preparo de reagentes:

- Solução de SPADNS: dissolveram-se 958 mg de SPADNS, em água deionizada, a 500 mL (solução estável por um ano sob proteção da luz solar);
- Reagente zirconila ácida: dissolveram-se 133 mg de cloreto de zirconila octaidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) em aproximadamente 25 mL de água deionizada. Adicionaram-se, então, 350 mL de HCl concentrado e diluiu-se para 500 mL com água deionizada;

- Reagente zirconila ácida – SPADNS: misturaram-se, com igual volume, a zirconila ácida e a solução de SPADNS, previamente preparados (mistura estável por 2 anos);
- Solução de arsenito de sódio: dissolveram-se 5,0 g de NaAsO_2 a um volume final de 1 L.

Para a determinação da concentração de fluoreto, uma alíquota de 2,5 mL da amostra, previamente filtrada e tratada com 0,1 mL de solução de arsenito de sódio (evitar a interferência de cloreto presente na amostra), era reagido com 0,5 mL da solução zirconila ácida – SPADNS. Após agitação e um período de 5 min para a completa reação, fez-se a determinação da absorbância da solução em 590 nm. O resultado de fluoreto foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear ($R > 0,99$), utilizando-se como padrão analítico o fluoreto de sódio anidro.

4.5.10. Nitrogênio total (metodologia CETESB)

Princípio: Primeiramente destila-se o nitrogênio amoniacal, que é facilmente carregado em meio tamponado (borato); o nitrogênio orgânico da amostra restante da destilação do N-NH_3 é convertido em sulfato de amônio, por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato mercúrico. O produto digerido é, em seguida, tratado com tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada e recolhida em ácido bórico, sendo os ambos destilados (amoniacal e orgânico), determinados espectrofotometricamente no visível, com a formação do complexo de coloração alaranjado.

Preparo de reagentes:

- Reagente hidróxido de sódio – tiosulfato de sódio: Dissolveu-se 500 g NaOH e 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e diluiu-se a 1 L com água deionizada isenta de amônia;

- Solução de sulfato mercúrico: Dissolveu-se 2 g de óxido mercúrico vermelho em 25 mL de ácido sulfúrico 6 eq L⁻¹;
- Tampão de borato: Adicionou-se 88 mL de NaOH 0,1 eq L⁻¹ a 500 mL de borato de sódio 0,025 mol L⁻¹, e diluiu-se a 1 L em balão volumétrico com água deionizada isenta de amônia;
- Reagente de Nessler:
 1. Dissolveu-se 61,75 g de iodeto de potássio em 200 mL de água deionizada isenta de amônia;
 2. Dissolveu-se 180 g de hidróxido de potássio em 250 mL de água deionizada isenta de amônia;
 3. Preparou-se uma solução saturada de HgCl₂ a quente (30 g/400 mL de água deionizada isenta de amônia);
 4. Adicionou-se (3) em (1), vagarosamente e com agitação constante até precipitação do HgI₂ vermelho intenso. Quando frio, adicionou-se (2) e o precipitado foi dissolvido e, em seguida, adicionou-se 0,75 g de KI e completou-se a 1 L com água deionizada isenta de amônia.
 5. O reagente foi armazenado em frasco âmbar.

Para a determinação do nitrogênio, primeiramente condicionou-se o conjunto de destilação com água deionizada isenta de amônia, juntamente com 20 mL de tampão de borato e hidróxido de sódio 6 eq L⁻¹ até pH 9,5 e pérolas de ebulição. Destilou-se a mistura até remoção completa de traços de amônia. No balão limpo, colocaram-se 100 mL de amostra (diluição apropriada) e ajustou-se o pH em 7. Em seguida, acrescentou-se volume de 25 mL do tampão de borato e ajustou-se o pH em 9,5. Ferveu-se a mistura até remoção de 80 mL de volume destilado. Com o resíduo do balão, após resfriamento, adicionou-se 10 mL de ácido

sulfúrico concentrado, 6,7 g de sulfato de potássio e 1,5 mL de solução de sulfato mercúrico. Aqueceu-se até fumos brancos de SO_3 e prosseguiu-se com o aquecimento até coloração límpida (incolor ou amarelada) da solução. Continuou-se com a digestão por mais 30 min, resfriou-se o sistema e diluiu-se a solução a 50 mL com água deionizada isenta de amônia. Adicionou-se solução indicadora de fenolftaleína e, pelas paredes e com cuidado, o reagente hidróxido-tiosulfato até neutralização. Finalmente, realizou-se a destilação desta solução final idêntico ao procedimento anterior. Para a formação do complexo, mediu-se uma alíquota (até 100,0 mL, conforme a concentração) do destilado, adicionou-se 2,0 mL de reagente de Nessler e homogeneizou-se a mistura. Após 30 min, mediu-se o valor da absorbância a 420 nm. O resultado de nitrogênio foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear ($R > 0,999$), utilizando-se como padrão analítico o cloreto de amônio.

4.5.11. Análise de sulfetos (metodologia CETESB)

As análises de sulfeto foram realizadas pelo método do Azul de Metileno, conforme Norma L5.127 da CETESB.

Princípio: o sulfeto da amostra, ou sulfeto dissolvido da amostra floculada, em reação com cloreto férrico e com oxalato de N-N-dimetil-p-fenileno-diamina produz azul de metileno; em caso de baixas concentrações de sulfeto, a sensibilidade do método é aumentada através de concentração por pré-tratamento da amostra com acetato de zinco; tratamento esse que tem também as finalidades de remover certos interferentes da amostra e de preservação da amostra pelo prazo de 7 dias.

Preparo de reagentes:

- Solução-estoque de ácido amino-sulfúrico: Dissolveu-se 27 g de oxalato de N-N-dimetil-p-fenileno-diamina P.A. em uma mistura resfriada de 50 mL de

H₂SO₄ concentrado e 20 mL de água deionizada. A mistura foi diluída, após resfriamento, a 100 mL com água deionizada;

- Reagente ácido amino-sulfúrico: Diluíram-se 17,5 mL da solução-estoque a 1,0 L com ácido sulfúrico 1:1 v/v;
- Solução de cloreto férrico: Dissolveu-se 100 g FeCl₃.6H₂O em 40 mL de água deionizada;
- Solução de fosfato monoácido de amônio: Dissolveu-se 400 g (NH₄)₂HPO₄ P.A. em 800 mL de água deionizada.

Pré-tratamento da amostra: Adicionou-se 2,0 mL de acetato de zinco a 2 eq L⁻¹, tendo o cuidado de imergir a ponta da pipeta no líquido. Em seguida, acertou-se o pH do meio entre 6 e 9 e agitou-se o frasco por 1 min. Após 30 min de repouso, sifonou-se o sobrenadante de tal modo que o precipitado fosse preservado quantitativamente.

Tratamento da amostra: O precipitado foi transferido para balão volumétrico de 50,0 mL, com posterior adição de 5,0 mL de ácido amino-sulfúrico e 1,0 mL de solução de cloreto férrico. Homogeneizou-se a amostra e esperou-se 5 min de repouso para, em seguida, adicionar 10,0 mL de solução de fosfato monoácido de amônio. Aguardou-se 15 min para desenvolvimento de cor e mediu-se sua absorvância a 625 nm. O resultado de sulfeto foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear (R>0,999), utilizando-se como padrão analítico uma solução de sulfeto de sódio padronizada.

4.5.12. Determinação de ferro solúvel (Método da Fenantrolina)

Princípio: Três moléculas de fenantrolina formam quelatos com cada átomo de ferro, formando complexo de cor laranja-avermelhado. A intensidade de cor da solução é independente do pH na faixa de 3 a 9. Um pH entre 2,9 e 3,5 garante um desenvolvimento

rápido de cor na presença de excesso de fenantrolina. Os padrões coloridos são estáveis ao menos por 6 meses.

- a. Solução tampão de acetato de amônio: Dissolveu-se 250 g de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) em 150 mL de água deionizada. Adicionou-se 700 mL de ácido acético glacial (conc.).
- b. Solução de fenantrolina: Dissolveu-se 100 mg de 1,10-fenantrolina monoidratada, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, em 100 mL de água deionizada com agitação e aquecimento a 80 °C (sem ebulição).

Primeiramente, as amostras foram acidificadas na proporção 1 mL HCl concentrado para cada 50,0 mL de amostra. Em seguida, sobre 50,0 mL da amostra acidificada foi adicionado 20,0 mL da solução de fenantrolina e 10,0 mL da solução tampão de acetato de amônio. Em seguida, a solução foi vigorosamente agitada e o volume completado a 100,0 mL com água deionizada, em balão volumétrico. Deixou-se desenvolver a coloração por 10 min e mediu-se a absorvância da solução a 510 nm. O resultado de ferro solúvel foi calculado segundo uma curva de calibração analítica com boa correlação linear ($R>0,999$), utilizando-se como padrão analítico uma solução de sulfato ferroso heptaidratado padronizada.

4.5.13. Validações das metodologias analíticas pela técnica de adição e recuperação de analito

Para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos nas técnicas espectrométrica de absorção atômica e espectrofotométrica UV-Vis, validaram-se as metodologias por meio da técnica de adição e recuperação de analito (também conhecido por *spike*), introduzindo na amostra (lixiviado do aterro controlado) uma quantidade conhecida do padrão do analito em questão. Para uma recuperação de 100 % do analito, deve-se obter a concentração esperada do

mesmo, ou seja, a concentração do analito na amostra “in natura” somada à concentração após a dopagem (*spike*). Esta metodologia é muito utilizada quando não se encontra um padrão certificado similar com a amostra de trabalho ou, então, o padrão é de difícil aquisição. Neste caso, não encontrou-se um padrão similar ao chorume, sendo, assim, necessário a utilização desta técnica, buscando uma precisão e exatidão nos resultados. A concentração das dopagens foram em função as concentrações iniciais encontradas na amostra in natura e as concentrações estabelecidas pelas legislações ambientais.

4.6. CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA ESPECTROSCÓPICA

4.6.1. Pré-tratamento da amostra: extração em solvente orgânico

Primeiramente, acidificou-se 100,0 mL de lixiviado “in natura” até pH 1, utilizando HCl concentrado. Em seguida, colocou-se o chorume em um funil de separação de 500 mL. Foi feito o procedimento de extração da matéria orgânica utilizando 3 alíquotas de 100 mL do solvente n-hexano. Após as extrações por um período de 5 min cada, as 3 frações de solvente foram combinadas e o residual aquoso foi removido com NaSO₄ anidro. A fase orgânica foi transferida, por fim, em um balão de fundo redondo de 500 mL.

Após a etapa do procedimento de extração, evaporou-se o solvente orgânico em rotavapor (sistema de vácuo e temperatura do banho a 50 °C). O mesmo procedimento de extração anterior foi realizado também utilizando-se os solventes diclorometano e acetato de etila. A matéria residual foi utilizada para caracterização orgânica por meio das seguintes técnicas analíticas: infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (prótons, carbono 13 e APT - *attached proton test*), cromatografia gasosa com detector de massa acoplado e CHN (análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio).

4.6.2. Análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons, de carbono-13 e APT

Ressonância magnética nuclear, ou RMN, é um fenômeno que ocorre quando núcleos de alguns átomos são imersos em um campo magnético estático e expostos a um segundo campo magnético oscilante. Alguns núcleos experimentam este fenômeno, enquanto outros não, dependendo de seu *spin*. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear é o uso de RMN para o estudo de propriedades químicas, físicas e biológicas da matéria. Na RMN o que importa são spins desemparelhados de núcleos. Uma partícula no estado mais baixo de energia pode absorver um fóton e sofrer uma transição para um estado de energia superior. A energia desse fóton deve coincidir exatamente com a diferença de energia entre os dois estados. A energia de um fóton está relacionada com a sua frequência através da constante de Planck. Em um experimento de RMN, a frequência do fóton está na região da radiofrequência, entre 60 e 800 MHz para núcleos de hidrogênio (Central Analítica do IQ-USP, 2008).

Análises por RMN de próton (RMN ^1H), carbono 13 (RMN ^{13}C) e APT foram realizadas em equipamento marca VARIAN, modelo Mercury, processo FAPESP nº 96/12.770-8 (DEQUI-EEL-USP). A amostra (resíduo de extração) foi dissolvida em 0,6 mL de clorofórmio deuterado – CDCl_3 (99,98%) contendo tetrametilssilano (TMS). A análise por RMN ^1H foi realizada na frequência de 300 MHz, com 32 acumulações (nt=32). Análise por ressonância de Carbono – RMN ^{13}C e Apt foram realizadas na frequência de 75 MHz. As acumulações foram longas. O Apt mostra os carbonos de CH_2 e quaternário com picos na região positiva da ordenada e carbono de CH e CH_3 com picos na região negativa da ordenada. A Figura 15 mostra o equipamento de RMN utilizado.



Figura 15. Equipamento de RMN utilizado, marca VARIAN, modelo Mercury (DEQUI-EEL-USP).

4.6.3. Análise na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia na região do infravermelho é a medida do comprimento de onda e intensidade de absorção de radiação infravermelha por uma amostra. A radiação infravermelha média possui energia suficiente para excitar vibrações moleculares a níveis de energia mais altos. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de ligações químicas específicas, e a maior utilidade desta técnica é a identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. A alta seletividade do método torna possível a identificação de

grupos funcionais em uma matriz complexa. Esse método implica a análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula (Central Analítica do IQ-USP, 2008).

A amostra dissolvida em solvente orgânico volátil (clorofórmio) foi dispersa em uma pastilha anidra de cloreto de sódio (NaCl), formando um filme após a evaporação do solvente. Foram obtidos espectros na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR), de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando equipamento Perkin-Elmer modelo Spectrum One (Figura 16). O equipamento foi obtido pelo processo FAPESP nº 96/11.751-0 (DEQUI-EEL-USP).

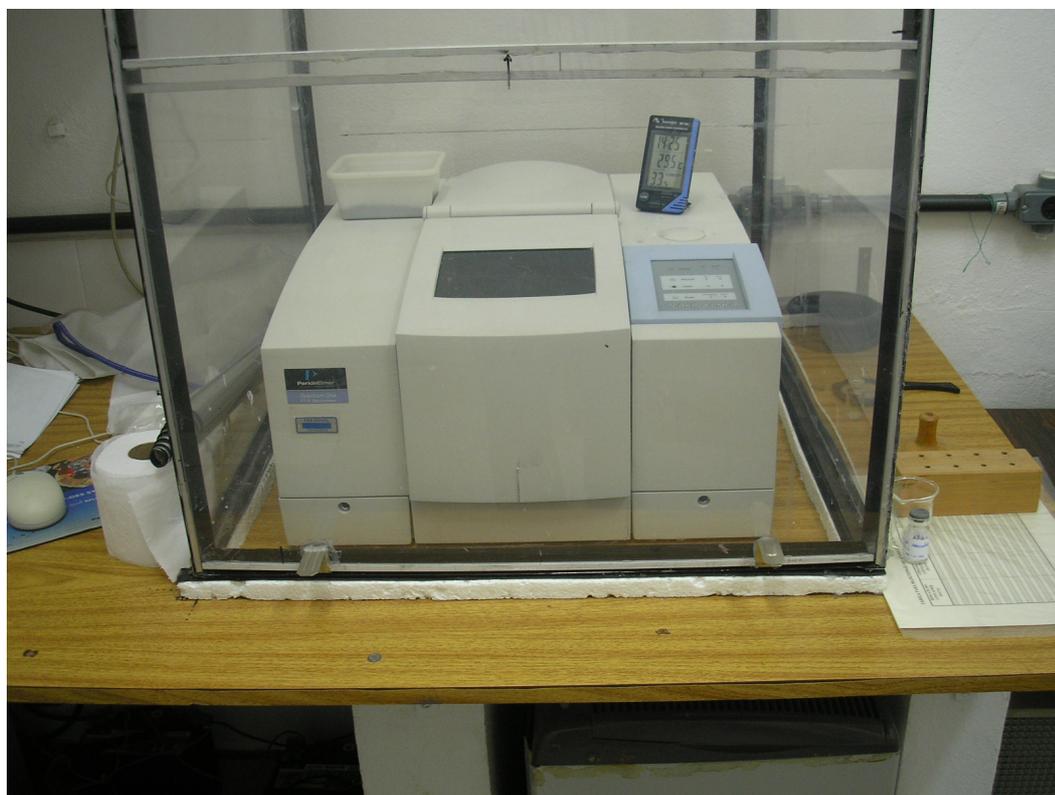


Figura 16. Equipamento Perkin-Elmer Spectrum One utilizado nas análises espectrométricas de FTIR (DEQUI-EEL-USP).