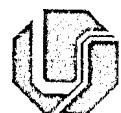


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA COM TiO₂ NO TRATAMENTO DE LÍQUIDOS
PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DE
UBERLÂNDIA - MG**

SISBI/UFU



1000218904

Uberlândia - MG

2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MOV
544.596.5
G6492
TES/MEM

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ NO
TRATAMENTO DE LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO
SANITÁRIO DE UBERLÂNDIA - MG**

KAIO AUGUSTO GONZAGA

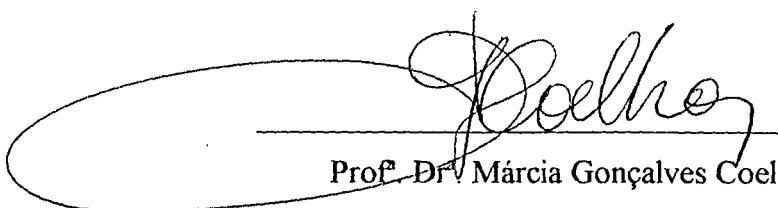
Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química em
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos
Químicos.

Uberlândia - MG

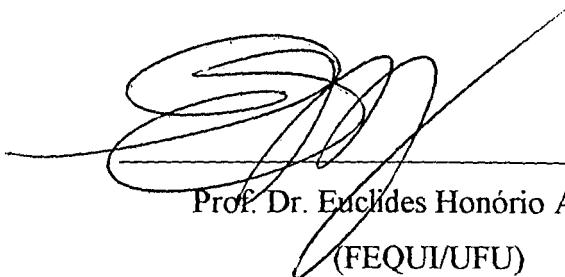
2005

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE KAIOS AUGUSTO GONZAGA SUBMETIDA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 23 DE
FEVEREIRO DE 2005.

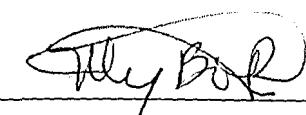
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Márcia Gonçalves Coelho
Orientadora (PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Euclides Honório Araújo
(FEQUI/UFU)



Dr. Maria Lyda Bolaños Rojas

“Sonho que se sonha só,
é só um sonho que se sonha só,
mas sonho que se sonha junto
é Realidade”.

Raul Seixas

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma acreditam num mundo diferente e melhor. E em especial àqueles que cultivaram em mim esta paixão: minha querida mãe Ivani, meu pai Luiz (Boi), meus avós Odette e Ivo, Irma e Zildo (+), minhas irmãs Claudinha e Lili Bolero, meus primos, meus irmãos de Fé, à minha amiga e colaboradora Cris e a minha companheira, amiga e mulher Ludymilla.

AGRADECIMENTOS

*"Êh, maior é DEUS, êh maior é DEUS,
pequeno sou eu,
O que eu tenho foi DEUS quem me deu,
O que eu tenho foi DEUS quem me deu,
Na roda da Capoeira, Aha grande e pequeno sou eu". Mestre Pastinha (+).*

À Prof.^a Dr.^a Márcia Gonçalves Coelho pela orientação técnica e informal, pela oportunidade de trabalho que me deu, e principalmente pelas dificuldades que passamos juntos, momentos estes que me fizeram crescer, mas que acima de tudo, me fizeram mudar e encontrar um pouco mais o meu caminho. Obrigado por tudo, Namastê.

À minha família que me ensinou a arte do equilibrista, a destreza de falar e calar na hora certa, e principalmente de rir dos próprios erros. Em especial, à minha mãe Ivani, que me mostrou através de seu exemplo vivo, como amar as pessoas apesar de tudo, e ao meu pai Luiz, de quem herdei meu eterno amor à Natureza. Amo muito vocês dois ! Obrigado por fazerem parte da minha vida.

À minha Gatinha Ludymilla, que na *roda da vida* me encontrou, e com toda calma do mundo, me ensinou tudo aquilo que estava por esquecer, conheci o Amor, e juntos aprendemos que este Amor não se faz só de amar. Agradeço cada louça lavada, cada ombro amigo e cada madrugada. Entre nós, são pequenas as palavras. Agudiérété.

À Cristiane Lopes dos Santos (Cris) por ter me ajudado tanto na estrada acadêmica. E acima de tudo pela amizade, amizade daquelas de verdade que acolhe e puxa a orelha com sinceridade, com vontade de ver o outro crescer. Pode ter certeza, que dentre tudo o que foi feito neste mestrado, a sua Amizade foi pra mim uma das melhores coisas que conquistei. Muito, muito obrigado!

Aos meus amigos Fernando, Fábio, André, Edinho, Vítor, Lelo, Felipe, Bila, Duda, Galvão e à todos os meus companheiros de repúblicas, pela força dada, cada um a sua maneira. Valeu !

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química, que direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação. Obrigado.

À Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Nascimento de Assunção, Instituto de Química – UFU, pelas análises de infravermelho, esclarecimento sobre a técnica, e principalmente pela boa vontade com que ajudou.

À Prof.^a Dr^a Maria Luiza Maragno, Faculdade de Engenharia Civil – UFU, pela confiança e apoio técnico.

À Prof.^a Dr.^a Nívea Maria Coelho, Instituto de Química – UFU, pelas análises de metais realizadas.

Ao CNPq pela bolsa de auxílio ao Mestrado.

SUMÁRIO

	Páginas
Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Símbolos.....	vi
Resumo.....	viii
<i>Abstract</i>.....	ix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - LÍQUIDOS PERCOLADOS	4
2.2 - TRATAMENTOS DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS	5
2.2.1 - Seleção do método de tratamento de líquidos percolados.....	6
2.2.1.1 - A relação DBO_5/DQO.....	7
2.2.1.2 - A distribuição da massa molecular.....	9
2.2.1.3 - A relação $\text{DBO}_5/\text{N-NH}_4^+$	11
2.2.1.4 - Metais.....	12
2.2.2 - Tipos de tratamentos biológicos para líquidos percolados.....	12
2.2.2.1 - Processos biológicos aeróbios para líquidos percolados.....	12
2.2.2.2 - Processos biológicos anaeróbios para líquidos percolados.....	13
2.2.2.3 - Processos biológicos enzimáticos para tratamento de líquidos percolados.....	13
2.2.3 - Tipos de tratamentos físico-químicos para líquidos percolados.....	13
2.2.3.1 - Coagulação química e flocação.....	14
2.2.3.2 - Oxidação química.....	14
2.2.3.3 - Separação por membranas.....	15
2.2.3.4 - Troca iônica.....	15
2.2.3.5 - Recirculação.....	15
2.2.3.6 – Eletroquímico ou Eletrocoagulação.....	16
2.2.3.7 - "Wetlands"	17

2.3 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	17
2.3.1 - Aplicabilidade dos Processos Oxidativos Avançados.....	20
2.3.2 - Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	20
2.3.2.1- Processos Oxidativos Homogêneos.....	21
2.3.2.2- Processos Oxidativos Heterogêneos.....	22
2.3.3 – Fotocatálise.....	22
2.3.3.1 - Mecanismos de reação para o Processo Fotocatalítico Heterogêneo.....	25
2.3.3.2 – Inibição do Catalisador.....	30
2.3.3.3 – Aditivos.....	31
2.3.3.4 - Reatores Fotoquímicos.....	31
2.3.3.5 - A escolha do Semicondutor.....	34
2.3.3.6 - Reuso do Catalisador (TiO_2).....	35
2.3.3.7 - Química Superficial do TiO_2	35
2.3.3.8 - Modelos Matemáticos.....	36
2.3.3.9 - Dopagem com Íons Metálicos.....	36
2.3.3.10 - Variáveis Importantes.....	37
2.3.3.11 - Considerações Econômicas.....	43
2.3.3.12 – Utilização da Luz Solar.....	44
2.4 - LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE UBERLÂNDIA – MG.....	45
2.4.1 – Aterro Sanitário do Município de Uberlândia-MG.....	45
2.4.2 – Características dos líquidos percolados gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG.....	46
2.4.3 – Métodos de Tratamento de Líquidos Percolados estudadas na FEQUI-UFU.....	49
2.5 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 APLICADA COMO TRATAMENTO DE LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DE ATERROS SANITÁRIOS.....	50
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	51

3.1 - TRABALHO EXPERIMENTAL.....	51
3.1.1 – Reagentes Utilizados.....	51
3.1.2 – Equipamentos Utilizados.....	52
3.2 – LÍQUIDOS PERCOLADOS	53
3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
3.3.1 - Caracterização fisico-química.....	54
3.3.1.1 - Metodologias analíticas.....	54
3.3.2 - Características dos líquidos percolados do aterro sanitário.....	57
3.3.3 - Catalisador utilizado.....	57
3.3.4 - Lâmpadas utilizadas.....	57
3.4 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZADA COMO TRATAMENTO PRIMÁRIO DE CHORUME.....	58
3.4.1 - Procedimento experimental para os testes fotocatalíticos.....	58
3.4.2 - Efluente utilizado no 1º e 2º Planejamento Experimental.....	59
3.4.3 - 1º Planejamento Experimental.....	60
3.4.4 - 2º Planejamento Experimental.....	61
3.4.5 - 3º Planejamento Experimental.....	63
3.4.6 - 4º Planejamento Experimental.....	65
3.5 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO COMO TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE CHORUME.....	66
3.5.1 – Clarificação.....	66
3.5.2 – Floculação.....	66
3.6 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS ESTUDADOS.....	68
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE UBERLÂNDIA – MG.....	69
4.1.1- Vazão dos Líquidos Percolados.....	71
4.1.2 - Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	72
4.1.3 – Biodegradabilidade.....	73

4.1.4 – pH.....	74
4.1.5 – Cloretos.....	75
4.1.6 – Metais Pesados.....	76
4.1.7 – Alcalinidade e Acidez.....	77
4.1.8 – Densidade.....	79
4.1.9 – Nitrogênio Amoniacal.....	79
4.1.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho para líquidos percolados, provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia – MG.....	80
4.1.11 – Resumo da caracterização dos líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia – MG.....	83
4.2 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZADA COMO TRATAMENTO PRIMÁRIO DE CHORUME.....	83
4.2.1 - 1º Planejamento Experimental.....	84
4.2.2 - 2º Planejamento Experimental.....	91
4.2.3 - 3º Planejamento Experimental.....	96
4.2.4 – 4º Planejamento Experimental.....	100
4.2.5 – Remoção de Cor obtida com os Planejamentos Experimentais.....	105
4.2.6 – Espectros de Absorção na região do Infravermelho para os Planejamentos Experimentais realizados.....	106
4.3 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM OS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS.....	108
4.3.1 – Discussão em relação à remoção percentual de DQO.....	108
4.3.1.1 – Influência do pH.....	108
4.3.1.2 – Influência da Vazão de Ar.....	109
4.3.1.3 – Influência da Concentração de Catalisador.....	110
4.3.1.4. – Influência do Tempo de Irradiação.....	111
4.3.2 – Discussão em relação à remoção percentual de Nitrogênio Amoniacal.....	111
4.3.3 – Resumo das discussões referentes aos planejamentos experimentais.....	112
4.4 – PROCESSO FOTOCATALÍTICO COMO TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE CHORUME.....	115

4.4.1 – Clarificação.....	116
4.4.2 – Floculação.....	118
4.4.3 – Comparação entre os pré-tratamentos utilizados.....	120
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	122
5.1 - CONCLUSÕES.....	122
5.1.1 – Líquidos Percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia – MG	122
5.1.2 – Processo Fotocatalítico Heterogêneo com TiO ₂	123
5.2 - SUGESTÕES.....	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
ANEXOS A – Métodos Analíticos.....	134
ANEXOS B – Deliberação Normativa COPAM.....	159
ANEXOS C – Curva de Calibração do “Jar-Test”.....	164

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 2.1 Nível de eficiência dos tratamentos em função da relação DBO ₅ /DQO	9
Figura 2.2 Nível de eficiência dos tratamentos em função da massa molecular dos orgânicos (u)	11
Figura 2.3 Processos Oxidativos Avançados	21
Figura 2.4 Caminhos possíveis para as cargas formadas durante a irradiação de um photocatalisador	28
Figura 2.5 Destrução dos elétrons e lacunas dentro de uma partícula esférica de titânia na presença do acceptor (A) e de moléculas (D)	29
Figura 2.6 Cela unitária de TiO ₂ , (a) rutilo e (b) anatase	38
Figura 2.7 Comportamento da taxa de reação (r) em função da massa (m) de catalisador	39
Figura 2.8 Variação da taxa de reação em função da concentração de poluentes	40
Figura 3.1 Esquema do arranjo experimental de bancada utilizado	59
Figura 3.2 Aparelho de “Jar Test”, utilizado nos testes com a flocação como tratamento primário	67
Figura 4.1 Variação da Vazão de chorume (L/h) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	72
Figura 4.2 Variação da Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	73
Figura 4.3 Variação da Biodegradabilidade com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	74
Figura 4.4 Variação da Concentração de Cloretos (mg/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	76
Figura 4.5 Variação da Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	78
Figura 4.6 Variação da Acidez (mg CaCO ₃ /L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	78

Figura 4.7	Variação da Concentração de Nitrogênio Amoniacal (mg/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004	80
Figura 4.8	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de líquidos percolados brutos, utilizadas nos planejamentos experimentais neste trabalho	81
Figura 4.9	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 1º planejamento	85
Figura 4.10	Remoção Percentual de DQO (%) para os experimentos realizados no 1º planejamento experimental	88
Figura 4.11	Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 1º planejamento experimental ...	89
Figura 4.12	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal, a um nível de significância de 95%, para o 1º planejamento experimental .	90
Figura 4.13	Eficiência de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental	93
Figura 4.14	Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental ..	93
Figura 4.15	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção percentual de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 2º planejamento	94
Figura 4.16	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal a um nível de significância de 95%, para o 2º planejamento	95
Figura 4.17	Eficiência de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental	98
Figura 4.18	Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental ..	98
Figura 4.19	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção percentual de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 3º planejamento	99
Figura 4.20	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal, a um nível de significância de 95%, para o 3º planejamento	100
Figura 4.21	Eficiência de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental	103
Figura 4.22	Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental ...	103
Figura 4.23	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção percentual de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 4º planejamento	104

Figura 4.24	Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacial, a um nível de significância de 95%, para o 4º planejamento	105
Figura 4.25	Fotografia dos líquidos percolados utilizados no 4º planejamento experimental, (1) Chorume Bruto, (2) Experimento 60 e (3) Experimento 61	106
Figura 4.26	Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto e dos melhores resultados (experimentos 2 e 3), obtidos com o 1º planejamento experimental	107
Figura 4.27	Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto, clarificado, e submetido também a fotocatálise nas condições do experimento 3 do 4º planejamento experimental	117
Figura 4.28	Fotografia dos líquidos percolados utilizados nos testes com clarificação como pré-tratamento, (1) Chorume Bruto, (2) Clarificado e Fotocatalisado (Exp. 2) e (3) Clarificado e Fotocatalisado (Exp. 3)	118
Figura 4.29	Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto, floculado, e submetido também a fotocatálise nas condições do experimento 60 do 4º planejamento experimental	119
Figura 4.30	Fotografia dos líquidos percolados utilizados nos testes com floculação como pré-tratamento, (1) Chorume Bruto, (2) Floculado, (3) Floculado e Fotocatalisado (Exp. 2) e (4) Floculado e Fotocatalisado (Exp. 3)	120
Figura 4.31	Comparação entre a eficiência de remoção percentual de DQO (%) obtida com a clarificação e floculação, e com suas respectivas fotocatálises na melhor condição encontrada com cada pré-tratamento	121

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 2.1 Constantes cinéticas de segunda ordem do ozônio e dos radicais hidroxila, para uma variedade de compostos	19
Tabela 2.2 Características dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia – MG	47
Tabela 2.3 Caracterização físico-química dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia, no período de agosto/2001 a junho/2002	48
Tabela 3.1 Datas de coleta das amostras utilizadas na mistura de líquidos percolados utilizada no 1º e 2º planejamento	60
Tabela 3.2 Condições operacionais dos testes realizados no 1º planejamento experimental	62
Tabela 3.3 Condições operacionais dos testes realizados no 2º planejamento experimental	63
Tabela 3.4 Condições operacionais dos testes realizados no 3º planejamento experimental	64
Tabela 3.5 Condições operacionais dos testes realizados no 4º planejamento experimental	65
Tabela 4.1 Caracterização físico-química dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia, no período de maio/2003 a abril/2004	70
Tabela 4.2 Valores dos parâmetros analisados na caracterização da mistura de líquidos percolados coletados entre maio e outubro de 2003, utilizada no 1º planejamento experimental	84
Tabela 4.3 Resultados de remoção percentual de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos com os ensaios realizados no 1º planejamento experimental	87
Tabela 4.4 Resultados de remoção percentual de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental ...	92
Tabela 4.5 Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto coletado no dia 05/03/2004, utilizado no 3º planejamento experimental	96
Tabela 4.6 Resultados de remoção percentual de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental ...	97
Tabela 4.7 Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto coletado no dia 30/04/2004, utilizado no 4º planejamento experimental	101
Tabela 4.8 Resultados de remoção percentual de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental ...	102

Tabela 4.9	Valores dos parâmetros estudados, mais adequados ao tratamento fotocatalítico dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG	113
Tabela 4.10	Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto utilizado nestes testes	115
Tabela 4.11	Resultados de remoção percentual de DQO obtidos para os experimentos realizados utilizando a clarificação como pré-tratamento	116
Tabela 4.12	Resultados de remoção percentual de DQO obtidos para os experimentos realizados utilizando a floculação como pré-tratamento	118

LISTA DE SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
Al-Cu	Alumínio - Cobre
BC	Banda de Condução
BPCs	Benzeno Policlorados
BV	Banda de Valência
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CO ₂	Dióxido de Carbono
COT	Carbono Orgânico Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅ /DQO	Biodegradabilidade
DBO ₅ / N - NH ₄ ⁺	Relação DBO ₅ / N - NH ₄ ⁺
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E _a	Energia de Ativação Aparente
E _t	Energia de Ativação
e ⁻	Elétron Fotogerado Negativo
e ⁻ /h ⁺	Par elétron/lacuna
eV	Elétron Volt
FEAM	Fundação Estadual de Apoio ao Meio Ambiente
Fe-Cu	Ferro - Cobre
h ⁺	Lacuna Fotogerada Positiva
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio (Água Oxigenada)
<i>h</i> _v	Fóton
L	Litros
L-H	Langmuir-Hinshelwood
mg/L	Miligramma por Litro
MM	Massa Molecular
nm	Nanômetro
N - NH ₄ ⁺	Nitrogênio Amoniacial

NO_3^-	Nitrato
O_3	Ozônio
OH^\bullet	Radical Hidroxila
pH	Potencial Hidrogeniônico
PO_4^{+3}	Fosfato
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PSA	Plataforma Solar de Almería
P_{TOTAL}	Fósforo Total
RAFA	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente
RCCP	Reator Composto de Coletor Parabólico
SO_4^{+2}	Sulfato
SST	Sólidos Suspensos Totais
TiO_2	Dióxido de Titânio
u	Peso Molecular dos Orgânicos
UV	Radiação Ultravioleta
$\text{UV}/\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$	Radiação Ultravioleta, Ferro e Peróxido de Hidrogênio
$\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	Radiação Ultravioleta, Dióxido de Titânio e Peróxido de Hidrogênio
V	Volt

RESUMO

Dentre os resíduos líquidos de origem doméstica, o chorume merece especial atenção por parte dos órgãos de Legislação Ambiental e de toda a comunidade, por sua alta carga poluente e por sua composição complexa e variável. Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da fotocatálise heterogênea com TiO_2 , no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia - MG. As amostras dos líquidos percolados foram coletadas entre maio/2003 e abril/2004. Os parâmetros analisados indicaram que as características dos líquidos percolados variam ao longo do tempo, sofrendo alternância entre a estação seca e a estação chuvosa. No estudo do tratamento fotocalítico, foram realizados 4 planejamentos experimentais, no intuito de avaliar a influência das variáveis pH, tempo de reação (h), concentração de fotocatalisador (g/L) e vazão de ar (mL/s), e tendo como variáveis de resposta a remoção percentual de DQO e a remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal. Os resultados dos testes realizados com estes planejamentos indicaram os melhores níveis das variáveis acima, nas condições experimentais estudadas. Observou-se que o processo fotocatalítico com TiO_2 , alcançou eficiências de remoção percentual de DQO da ordem de 35%, utilizando-se 1,5 g/L de catalisador, 2,0 mL/s de ar, em pH igual a 3,0 e com um tempo de reação de 2,0 h. Em relação à remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal, os resultados não foram tão conclusivos a ponto de se determinar níveis ótimos dos parâmetros estudados. Além disso, foram realizados testes utilizando-se a fotocatálise heterogênea como tratamento secundário, nas melhores condições encontradas em relação à remoção percentual de DQO. Estes testes foram realizados utilizando-se dois processos distintos como pré-tratamento, no caso a clarificação e a floculação. Os resultados obtidos mostraram que estes processos combinados à fotocatálise podem alcançar eficiências de remoção percentual de DQO da ordem de 45% para a clarificação e 55% para a floculação.

Palavras-chaves: aterro sanitário, líquidos percolados, fotocatálise heterogênea, dióxido de titânio (TiO_2).

ABSTRACT

Among the liquid residues of domestic origin, the leachate deserves special attention on the part of the organs of Environmental Legislation and of the whole community, for its high pollutant load and for its complex and variable composition. Thus, the main goal of this work was to evaluate the efficiency of the heterogeneous photocatalysis with TiO₂, in the treatment of leachate from the landfill of Uberlândia - MG. The samples of the leachate were collected between may/2003 and april/2004. The characterization of the parameters indicated that the characteristics of the leachate change with the time, suffering alternation between the dry and rainy seasons. In the study of the photocatalytic treatment, 4 experimental designs were accomplished, to evaluating the influence of the variables pH, time of reaction (h), photocatalyst concentration (g/L) and air flow (mL/s), and it answer variables were the percentile removal of DQO and the percentile removal of the concentration of nitrogen amoniacial. The results of the tests accomplished with these experimental designs indicated above the best levels of the variables, in the studied experimental conditions. It was observed that the photocatalytic process with TiO₂, reached efficiencies of percentile removal of DQO of the order of 35%, being used 1,5 catalyst g/L, 2,0 mL/s of air, in pH same to 3,0 and with a time of reaction of 2,0 h. About of the percentile removal of the concentration of nitrogen amoniacial, the results were not so conclusive to the point to determine great levels of the studied parameters. Besides, tests were accomplished being used the heterogeneous photocatalysis as secondary treatment, in the best conditions found in relation to the percentile removal of DQO. These tests were accomplished being used two different processes as pre-treatment, in the case the clarification and the flocculation. The obtained results showed that these combined processes with the photocatalysis can be to reach efficiencies of percentile removal of DQO of the order of 45% for the clarification and 55% for the flocculation.

Keywords: Landfill sanitary, leachate, heterogeneous photocatalysis, dioxide of titanium (TiO₂).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o início da Revolução Industrial se intensificou o aumento da contaminação generalizada do meio ambiente e a crescente degradação de grande parte de seus recursos naturais. Dentre os poluentes, tem sido dada especial atenção àqueles de origem antrópica, ou seja, aos compostos provenientes da ação humana, principalmente por causa da atividade industrial. A grande importância dada a este assunto deve-se, em muito, ao fato de que o meio ambiente não é dotado de mecanismos eficientes para a degradação deste tipo de substâncias, já que estas surgiram a partir do invento humano. Por esta razão, compostos desta natureza podem persistir no meio por um longo tempo, particionando-se no meio ambiente de acordo com suas características físico-químicas, como solubilidade, volatilidade, entre outras (DEZOTTI, 1997).

No final da década de 80, foi estimado que a indústria química produzia anualmente cerca de 1000 novos compostos, sendo estes de alguma forma descartados no meio ambiente (OLLIS et al, 1989). No entanto, todo este contexto sócio-ambiental tem como raízes causas mais profundas e culturais, como por exemplo, os elevados padrões de consumo atuais e a falta de consciência ambiental ativa em relação a estes problemas.

Os efluentes líquidos, sejam de natureza doméstica ou industrial, são responsáveis por uma grande carga poluidora no planeta (mais de 50%) (DEZOTTI, 1997). Dentre os resíduos líquidos de origem doméstica, o chorume merece especial atenção por parte dos órgãos de Legislação Ambiental e de toda a comunidade, por suas características peculiares, como por exemplo:

- ✓ Alta carga poluente, devido ao material orgânico recalcitrante presente;
- ✓ Composição complexa, composta por várias substâncias dos mais diferentes grupos funcionais e massas moleculares (MM), nas mais diversas concentrações;
- ✓ Presença de metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos e outros compostos refratários (KARRER et al., 1997);

- ✓ Características muito variáveis e dependentes de diversos fatores como: condições de operação do aterro sanitário, clima, natureza do resíduo disposto, entre outras (FERREIRA et al., 2001).

Este efluente de cor escura e forte odor, tem sua origem em aterros sanitários, pela percolação da água através da camada de resíduo sólido (lixo) aterrado, sendo necessário um tratamento adequado antes do seu descarte em um corpo receptor, segundo os padrões de lançamento descritos pela legislação reguladora vigente (FERREIRA et al., 2001).

A disposição do lixo urbano em aterros sanitários é viável técnica e economicamente e, quando bem executada, torna-se uma boa solução para os países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil (BIDONE et al., 1997). No entanto, a instalação de aterros sanitários deve ser realizada em áreas criteriosamente escolhidas, levando-se em consideração a condição das águas do local, para que se possa evitar a possibilidade de contaminação do lençol freático. Esta situação somente será atendida se forem observadas as condições de absorção do solo, além da correta disposição dos resíduos e do tratamento dos líquidos percolados ou lixiviados, provenientes do aterro sanitário (www.ultimaarcadenoe.com.br apud SANTOS, 2003).

O aterro sanitário do Município de Uberlândia – MG possui um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), para tratamento dos líquidos percolados. COELHO et al., (2002) em estudo realizado para avaliação ambiental do aterro sanitário de Uberlândia - MG, analisaram o efluente do reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) instalado no aterro e concluíram que, mesmo sendo considerado um tratamento eficiente para chorume, o processo biológico utilizado era ineficiente para o tratamento dos líquidos percolados gerados neste aterro sanitário.

Estudos realizados por ANDRADE (2002), caracterizando os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia - MG, mostraram que este chorume apresentou comportamento semelhante a líquidos percolados gerados em fase de estabilização da matéria orgânica. Esta estabilização pode ser observada pelos altos valores de pH, baixos valores de DQO e DBOs, baixas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV's) e metais, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$), nos períodos secos. A razão DBOs/DQO esteve no período de agosto/2001 a junho/2002 entre 0,60 - 0,13, evidenciando uma dependência da biodegradabilidade com a sazonalidade.

Concluiu-se, através dos valores dos parâmetros pH, DQO, DBO₅, NH₄⁺, metais e ácidos graxos voláteis, que o aterro sanitário de Uberlândia - MG está em fase de estabilização, mesmo sendo um aterro relativamente jovem com 7 anos de idade, no período de realização dos estudos de ANDRADE (2002).

Portanto, considerando-se as características tanto do aterro sanitário de Uberlândia-MG, quanto de seus líquidos percolados, este estudo tem por objetivo avaliar a eficiência da Fotocatálise Heterogênea com TiO₂, no tratamento destes líquidos percolados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - LÍQUIDOS PERCOLADOS

Os líquidos que percolam em um aterro sanitário contêm muitos compostos biorrefratários e têm uma carga e composição muito variável, que depende das condições do tempo e operação do aterro (KARRER et al., 1997), sendo este resíduo, um líquido complexo, que contém tanto contaminantes orgânicos quanto inorgânicos.

Em geral, os líquidos percolados têm a coloração escura e odor desagradável. São provenientes do processo de decomposição de resíduos sólidos, com altas concentrações de alguns compostos, como: material orgânico (biodegradável ou não), nitrogênio e sais inorgânicos (BARBOSA et al., 1999).

A quantidade de líquidos percolados gerados em aterros é decorrente da percolação de origem externa: águas de chuva, escoamento superficial, fontes e da decomposição dos resíduos orgânicos, através das camadas do aterro (FERREIRA et al., 2001).

Devido às suas características, os líquidos percolados devem ser tratados antes de serem lançados no meio ambiente, evitando-se assim maiores riscos de contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais, o que acarretaria sérias consequências para a saúde pública (FERREIRA et al., 2001). Portanto, para evitar a poluição ambiental, os líquidos percolados devem ser coletados e apropriadamente tratados, para então serem lançados no meio ambiente (ZOUBOLIS et al., 2001).

O tratamento de líquidos percolados representa ainda um grande desafio na elaboração de projetos de aterros sanitários, uma vez que suas características se alteram em função tanto das características dos resíduos dispostos, quanto em função da idade do aterro (FERREIRA et al., 2001).

Várias opções de tratamento têm sido utilizadas para tratamento dos líquidos percolados, apresentando, no entanto, variações nos seus graus de eficiência (MARTIENSSEN; SCHÖPS, 1996; DIAMADOPoulos et al., 1997; STEENSEN, 1997;

YOON et al., 1998; BILA, 2000; SANCINETTI, 2001; ANDRADE, 2002; SANTOS, 2003).

Os processos de tratamento físico-químico são extensivamente usados em tratamento de águas e parecem ser adequados para tratamento de efluentes industriais e domésticos. Estes processos incluem a precipitação química e coagulação, oxidação química, adsorção em carbono ativado, ajuste de pH, permutação de íons e membrana de separação (FORGIE, 1988b). Já os processos biológicos são mais indicados para líquidos percolados, quando a razão DBO_5/DQO é alta ($\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,4$) e a massa molecular dos compostos orgânicos presentes é menor do que 500 u. Estes processos incluem os tratamentos aeróbios e anaeróbios.

2.2 – TRATAMENTOS DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS

A degradação ou separação dos componentes orgânicos presentes nos líquidos percolados (chorume) dependerá da composição química dos orgânicos presentes (estrutura e peso molecular) e das condições ambientais, uma vez que as mesmas podem modificá-los. Para isso, são vários os processos de tratamento possíveis: biológicos, coagulação/flocação, precipitação química, adsorção em carvão ativado, ozonização, membranas (BAIG et al., 1999, PETERS, 1998).

De extensos estudos sobre a caracterização e estabilidade dos líquidos percolados, o tratamento convencionalmente escolhido para esse tipo de efluente é, em geral, o biológico, para líquidos que percolam de aterros jovens, já os processos físico-químicos, tais como adsorção, oxidação química, são adequados para líquidos percolados de aterros velhos (BAIG et al., 1999, HUANG et al., 1993; ANDRADE, 2002).

Os sistemas biológicos aeróbios e anaeróbios são bastante efetivos no tratamento desse tipo de efluente proveniente de aterros jovens, pois a maior parte da matéria orgânica é biodegradável, sendo que, em alguns casos, o tratamento anaeróbio é usado em conjunto com o aeróbio para enquadrar o efluente à legislação ambiental vigente (BORZACCONI et al., 1998, CHIAN et al., 1977, GOURDON et al., 1989, IMAI et al., 1997, LIN et al., 1999, O'KEEFE, 2000).

Os líquidos percolados de aterros velhos exibem uma baixa biodegradabilidade. Em decorrência disso, processos de tratamento biológico, isoladamente, não são efetivos (IMAI et al, 1997). Neste caso, estes líquidos percolados apresentam concentração alta de compostos orgânicos recalcitrantes, ou seja, resistentes à biodegradação e, dessa forma, o tratamento necessita de uma etapa que diminua a concentração dos mesmos. Para esta etapa podem ser utilizados processos físicos ou processos oxidativos, bem como uma combinação entre eles (BILA, 2000).

Outra técnica de tratamento de líquidos percolados, relatada na literatura, é a recirculação do efluente no próprio aterro, contribuindo principalmente para a redução de volume gerado e a melhoria da sua qualidade (BEAMAN et al., 1997, METCALF; EDDY, 1991).

Segundo CAMMAROTA et al. (1994), devido à sua composição, os líquidos percolados são uma fonte de poluição ambiental relativamente importante, com elevada concentração de poluentes, muito embora com vazões reduzidas. Entretanto, para se evitar sua produção, devem ser utilizados métodos de controle e de projeto adequados, enquanto que, para a atenuação de sua ação deletéria sobre o meio ambiente, devem ser utilizados métodos baseados no monitoramento, bem como controle da sua geração e migração, coleta e tratamento.

2.2.1 - Seleção do método de tratamento de líquidos percolados

Embora as características dos líquidos percolados sejam usualmente muito diferentes das características de águas residuárias domésticas, o tratamento para ambos é muito similar. As opções de tratamento incluem os processos biológicos aeróbios e anaeróbios, e vários tipos de processos físico-químicos de tratamento (FORGIE, 1988c).

A seleção do modelo de tratamento de líquidos percolados é desenvolvida em três etapas. Num primeiro momento, é feita a caracterização dos líquidos percolados, de modo que se possa escolher o melhor tratamento; em seguida, determina-se um método de tratamento que atenda as principais causas que dão aos líquidos percolados um potencial poluidor; e por fim, é feita a seleção de método de polimento, que deve ser necessário antes de sua descarga (FORGIE, 1988c).

Segundo FORGIE (1988c), antes de qualquer decisão sobre qual método é mais apropriado para o tratamento de líquidos percolados, é necessário se determinar ou estimar:

- ✓ A qualidade padrão que o efluente deve ter antes que possa ser descartado;
- ✓ A natureza e qualidade desses líquidos percolados.

A maior causa do potencial poluidor dos líquidos percolados está na grande quantidade de orgânicos, amônia e metais, presente nos mesmos. Entretanto, existem quatro critérios que podem ser usados para melhorar a qualidade das análises e para ajudar a selecionar o método mais apropriado para tratamento dos líquidos percolados. Estes critérios são: a relação DBO_5/DQO , os resultados do fracionamento da massa molecular dos compostos orgânicos presentes nos líquidos percolados, a razão $\text{DBO}_5/\text{N} - \text{NH}_4^+$ e o conteúdo de metais (FORGIE, 1988c). Outros parâmetros são também considerados, como por exemplo, Sólidos Suspensos Totais (SST), o conteúdo de Fósforo (P), e se possível, uma distribuição de massa molecular para matéria orgânica contida (FORGIE, 1988c).

Uma vez caracterizada a qualidade dos líquidos percolados, pode-se então selecionar o processo de tratamento (FORGIE, 1988c).

2.2.1.1 - A relação DBO_5/DQO

Este parâmetro mede o grau de biodegradabilidade do efluente. Um líquido percolado que tem alta DQO (10000 a 30000 mg/L), baixo conteúdo relativo de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ (200 mg/L), uma relação DBO_5/DQO de 0,4 a 0,8, e significativas concentrações de ácidos graxos voláteis com baixa massa molecular (e.g. ácido acético, ácido propiônico), é típico de aterro sanitário jovem, que ainda não desenvolveu a fase metanogênica de decomposição (FORGIE, 1988c).

Quando os líquidos percolados apresentam as características de um efluente velho, é provável que haja uma conversão pequena de ácidos graxos voláteis em metano no aterro. Como resultado desta pequena conversão, a DQO sofrerá um decréscimo e, a relação DBO_5/DQO aumentará, refletindo uma significativa queda na fração de orgânicos biodegradáveis desse efluente. Tal como líquidos percolados estabilizados, terão uma significativa concentração de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ devido à decomposição anaeróbia de matéria orgânica dentro do aterro (FORGIE, 1988c).

Ambos os tratamentos, aeróbio e anaeróbio, têm limites com relação à remoção de orgânicos. Como os orgânicos degradáveis são removidos em ambos os processos, o restante dos compostos presentes será degradado com maior dificuldade, fazendo com que a DBO_5 decresça mais rapidamente que a DQO, causando, assim, um decréscimo na relação DBO_5/DQO (FORGIE, 1988c).

Usando o tratamento anaeróbio, há algumas dificuldades na produção de um efluente com relação DBO_5/DQO menor que 0,1, ao contrário do tratamento aeróbio, que pode ser usado para alcançar efluentes com relações DBO_5/DQO menores do que 0,1 (COOK; FOREE, 1974).

Se a relação DBO_5/DQO é de 0,4 a 0,8 e o conteúdo de N - NH_4^+ é alto, o tratamento aeróbio é apropriado, já que o mesmo pode promover uma remoção de N - NH_4^+ , através do processo de nitrificação, além de uma redução na DBO_5 e na DQO. Se a relação DBO_5/DQO é menor que 0,1, isto indica que os orgânicos restantes apresentam maior dificuldade de degradação biológica, e, com isso, a decisão de se usar o tratamento aeróbio seria baseada apenas na sua capacidade de remoção de N - NH_4^+ . No caso da relação DBO_5/DQO ser menor que 0,1, o nível de ácidos graxos voláteis é baixo, e os tratamentos físico-químicos tornam-se uma alternativa viável. Com estas bases, é possível desenvolver-se um processo gráfico para a escolha do tipo de tratamento: tratamento biológico aeróbio e/ou anaeróbio, e dos tratamentos físico-químicos, com relação à razão DBO_5/DQO , como mostra a Figura 2.1 (FORGIE, 1988c).

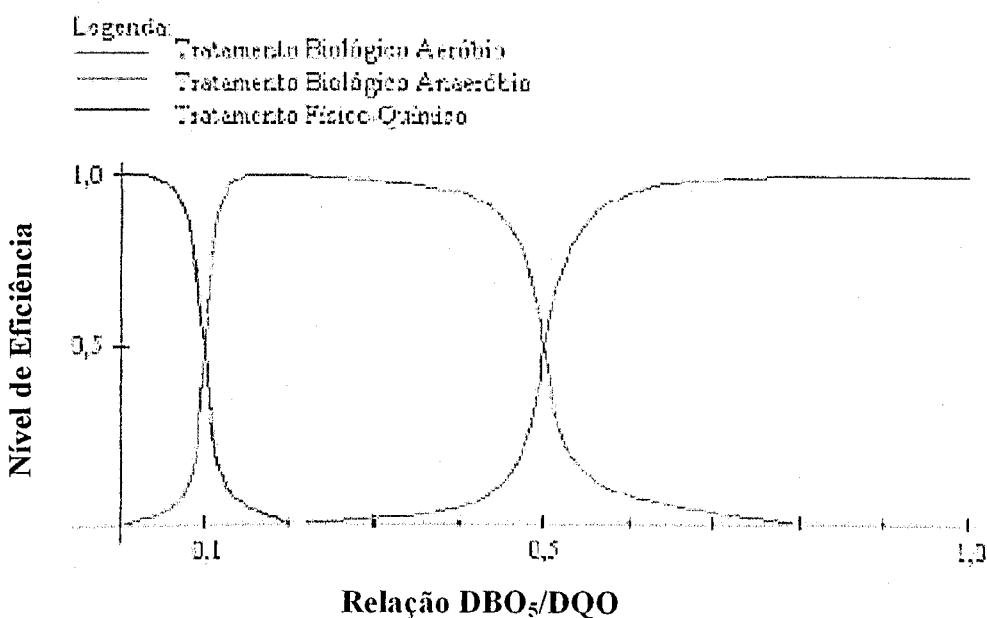


Figura 2.1 – Nível de eficiência dos tratamentos em função da relação DBO₅/DQO (FORGIE, 1988c).

2.2.1.2 - A Distribuição da massa molecular

Um segundo critério para seleção do método mais apropriado de tratamento é usar os resultados da distribuição de Massa Molecular (MM) de orgânicos nos líquidos percolados (FORGIE, 1988a).

Há três principais pontos de divisão por massa molecular que são, com maior freqüência, observados na literatura: 500 u, 10000 u e 50000 u (FORGIE, 1988a, b). O ponto de 500 u, inclui os ácidos graxos voláteis, que não são bem adsorvidos em carbono ativado, não coagulam bem e tendem, facilmente, a passar pela ultrafiltração e pela osmose reversa. Estes componentes são relativamente de fácil degradação biológica e, como resultado, um líquido percolado com alta proporção de compostos com massa molecular menor que 500 u tenderá a ter uma relação DBO₅/DQO maior que 0,4 e, sendo assim, este efluente será melhor tratado biologicamente, do que usando os métodos de tratamento

físico-químico, como: adsorção por carbono ativado, coagulação química ou separação por membranas (FORGIE, 1988c).

A fração intermediária, ou seja, entre 500 u e 10000 u, inclui compostos orgânicos razoavelmente estáveis, tais como: os ácidos fúlvicos, que são mais difíceis de se degradarem biologicamente. Estes compostos contribuem mais para a DQO do que para a DBO_5 , e tendem a sobrar nos líquidos percolados estabilizados e/ou nos líquidos percolados tratados biologicamente. Eles tendem a ter uma excelente adsorção no carbono ativado e são mais facilmente rejeitados pela ultrafiltração e pelas membranas da osmose reversa (mas não coagulam e nem precipitam bem). Como resultado, tem-se que certos métodos de tratamento físico-químico como, por exemplo, carbono ativado e separação por membrana são preferencialmente os mais apropriados para a remoção destes compostos (FORGIE, 1988c).

Para os compostos de alta massa molecular, ou seja, >10000 u, ainda não se tem um bom entendimento a respeito dos mesmos. Por exemplo, tem sido discutido que os compostos com massa molecular, maior que 50000 u, devem aparecer em líquidos percolados de idade intermediária, mas não em líquidos percolados estabilizados, e que não adsorvem bem no carbono ativado. No entanto, a maioria dos compostos com massa molecular > 10000 u pode ser removida através da precipitação. Como conclusão, os métodos de tratamento físico-químico e, em particular, a precipitação, mostram-se mais apropriados para remoção destes compostos (FORGIE, 1988c).

Com isso, é possível concluir-se que, em geral, a escolha por um tratamento biológico ou físico-químico é uma função da massa molecular dos compostos em questão, como mostra a Figura 2.2 (FORGIE, 1988c).

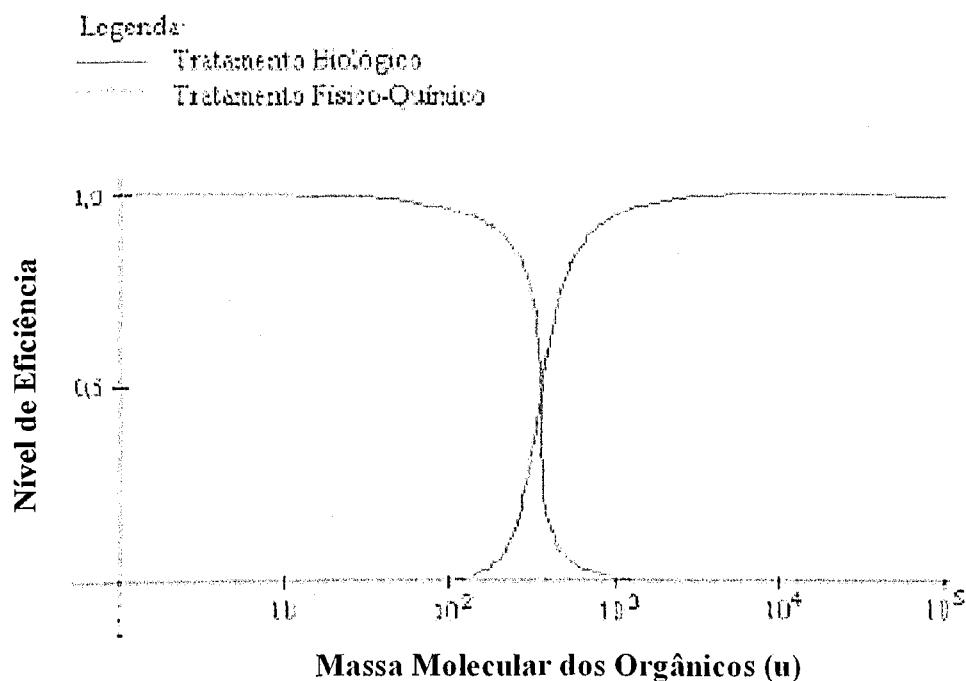


Figura 2.2 – Nível de eficiência dos tratamentos em função da massa molecular dos orgânicos (u) (FORGIE, 1988c).

2.2.1.3 - A relação $\text{DBO}_5/\text{N} - \text{NH}_4^+$

Quando o líquido percolado é jovem, a relação DBO_5/DQO tenderá a estar entre 0,5 e 0,8 e a relação $\text{DBO}_5/\text{N} - \text{NH}_4^+$ será $>>1,0$. Quando é este o caso, o mais importante critério de seleção é a remoção de orgânicos. Com a idade dos líquidos percolados, a relação DBO_5/DQO decresce para 0,1 ou menos e o conteúdo de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ é incrementado. Se a relação DBO_5/DQO é baixa e a relação $\text{DBO}_5/\text{N} - \text{NH}_4^+$ é maior que 1,0, a remoção de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ torna-se mais crítica que a de orgânicos. O projeto de estações de tratamento deveria então ser baseado na carga de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ ao invés da carga de orgânicos (FORGIE, 1988c).

2.2.1.4 - Metais

A remoção de metais não será, em geral, um problema, se qualquer um dos tratamentos biológicos for usado. Se o tratamento anaeróbio for usado, os metais tenderão a precipitar como sulfatos metálicos, enquanto que, se o tratamento aeróbio for selecionado, os metais tenderão a se oxidar e precipitar como, por exemplo, na forma de hidróxidos metálicos. Contudo, existem casos específicos em que a concentração de certos metais é alta, tal como o cobre, zinco, níquel, etc., o que causa alguns problemas de inibição biológica (FORGIE, 1988c).

Se o conteúdo de certos metais ainda é muito alto para a descarga, depois do tratamento biológico, deve-se, então, utilizar tratamentos adicionais para sua remoção (FORGIE, 1988c).

2.2.2 – Tipos de tratamentos biológicos para líquidos percolados

O processo biológico configura-se como o principal tratamento de efluentes. É dependente da ação de microrganismos e reproduz, em uma unidade previamente projetada, os fenômenos da natureza, sendo largamente utilizado no tratamento de líquidos percolados provenientes de aterros sanitários. Os microrganismos utilizam a matéria orgânica presente no efluente como fonte de carbono e a transformam em substâncias químicas simples, tais como: gás carbônico, sais minerais e outros (DEZOTTI, 1997).

A biodegradação é um método promissor para a remoção de compostos orgânicos de líquidos percolados, existindo, assim, uma grande variedade de processos biológicos para tratamento dos mesmos, podendo ser aeróbios ou anaeróbios, dependendo das características do meio (ENZMINGER et al., 1987).

2.2.2.1 – Processos biológicos aeróbios para líquidos percolados

Os processos aeróbios de tratamento são caracterizados pela heterogeneidade, pois a biomassa é constituída de diversas espécies microbianas, incluindo bactérias, fungos e protozoários. Em geral, os processos anaeróbios promovem a mineralização de compostos

aromáticos e têm a vantagem da rapidez e facilidade de adaptação dos microrganismos. Porém, acumulam grandes quantidades de lodo (DEZOTTI, 1997; ENZMINGER et al., 1987).

2.2.2.2 – Processos biológicos anaeróbios para líquidos percolados

A digestão anaeróbia é um processo biológico, no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano e gás carbônico. A conversão dos compostos orgânicos em metano é eficaz na remoção de matéria orgânica, apesar de não promover a sua oxidação completa, a exemplo de sistemas bioquímicos aeróbios (CAMPOS et al., 1999).

Os processos anaeróbios são superiores em degradação, aos processos aeróbios, para uma pequena faixa de grupos alifáticos e têm se mostrado eficientes na remoção de metais pesados na forma de sulfetos e na remoção de matéria orgânica e de sólidos suspensos (ENZMINGER et al., 1987; CAMPOS et al., 1999).

2.2.2.3 – Processos biológicos enzimáticos para tratamento de líquidos percolados

O processo de tratamento biológico enzimático ocorre com adição de diferentes espécies de microrganismos e/ou enzimas, com a finalidade de fornecer quantidade e diversidade suficiente de microrganismos, que podem auxiliar na melhoria da eficiência de um sistema de tratamento. Este método é uma alternativa interessante para o processo convencional de lodos ativados, e para a remoção de concentrações de carbono e nitrogênio em líquidos percolados de aterros sanitários (ZOUBOULIS et al., 2001).

2.2.3 – Tipos de tratamentos físico-químicos para líquidos percolados

Os processos de tratamento físico-químicos são utilizados extensivamente no tratamento de águas e de efluentes domésticos e industriais. Para o tratamento de líquidos percolados, o tratamento físico-químico oferece vantagens atrativas, tais como: um curto

tempo de partida, utilização em temperatura ambiente e potencial para automatização (FORGIE, 1988c).

Quando o aterro sanitário está em fase de estabilização, ocorre uma proporcional redução dos compostos facilmente biodegradáveis presentes nos líquidos percolados, ocasionando também, uma redução na eficiência do tratamento biológico, mostrando que em função das características esperadas para o efluente final, há a necessidade de adoção de um tratamento complementar. Normalmente, o tratamento físico-químico deve ser considerado como uma alternativa complementar ao tratamento biológico, pois sua aplicabilidade como elemento único de tratamento se dá somente quando os líquidos percolados forem provenientes de aterros antigos (HAMADA; MATSUNAGA, 2000).

2.2.3.1 – Coagulação química e floculação

Em tratamento de água o objetivo da coagulação-floculação é transformar impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, microrganismos e/ou plâncton, em partículas maiores (flocos), para que possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração ou, em alguns casos, por flotação (CETESB, 1987a).

O processo de coagulação consiste na formação de coágulos, através da reação do coagulante, de modo a promover um estado geral de equilíbrio eletrostaticamente instável das partículas, no seio da massa líquida (CETESB, 1987a).

O termo floculação designa o processo unitário que se segue à coagulação, e que consiste no agrupamento das partículas eletricamente desestabilizadas (coágulos), de modo a formar outras maiores, chamadas flocos, susceptíveis de serem removidas por decantação e filtração (CETESB, 1987a).

2.2.3.2 – Oxidação química

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando seu estado de oxidação. O uso de processos de oxidação química para tratamento de líquidos percolados tem sido bem sucedido. Muitos oxidantes como gás

cloro, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e ozônio têm sido testados para tratamento de tais líquidos (FORGIE, 1988c).

2.2.3.3 – Separação por membranas

Os processos de separações por membranas são extensões dos processos de filtração clássica, que utilizam, nessa seqüência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poro cada vez menor. Em função da natureza, do tipo de solutos e da presença, ou não, de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa ou inversa (FERREIRA et al., 2001).

2.2.3.4 – Troca iônica

O uso do processo de troca iônica no tratamento de líquidos percolados ainda é limitado. Existe, contudo, potencial de utilização do processo de troca iônica, utilizando-se resinas sintéticas, como por exemplo, Amberlite, que podem ser usadas para remoção de compostos orgânicos complexos (FORGIE, 1988c).

CHIAN; DEWALLE (1976) estudaram o uso da troca iônica em líquidos percolados pré-tratados por lodos ativados e por lagoas aeradas, utilizando 5000 mg/L de uma mistura de resinas catiônica e aniônica e obtiveram eficiência de remoção de DQO da ordem de 50 %.

Zeólitas naturais também foram utilizadas para a remoção de amônia por troca iônica.

2.2.3.5 – Recirculação

A recirculação dos líquidos percolados na área já aterrada é considerada um método de tratamento, uma vez que propicia a atenuação de seus constituintes pela atividade biológica e por reações fisico-químicas que ocorrem no interior do aterro. Por

exemplo, os ácidos orgânicos presentes nos líquidos percolados são convertidos em CH₄ e CO₂ (FERREIRA et al., 2001).

Segundo FORGIE (1988c), a recirculação pode reduzir alguns contaminantes, como se fosse um tratamento biológico convencional, e sugere que a combinação da recirculação com tratamento biológico aeróbio pode ser uma excelente alternativa para o tratamento de líquidos percolados. Geralmente, a recirculação de líquidos percolados causa um decréscimo na concentração orgânica e um aumento na estabilização orgânica.

O efeito da aceleração na estabilização da matéria orgânica presente nos resíduos aterrados, promovida pela recirculação desses líquidos, foi estudado por diversos autores (POHLAND, 1975; TCHOBANOGLOUS et al., 1993; McBEAN et al., 1995; REINHART; AL-YOUSFI, 1996; REINHART, 1996, CHUGH et al., 1998). Em todos os trabalhos é destacada uma redução de volume dos líquidos percolados por processo de evaporação.

Em países localizados em regiões tropicais, como é o caso do Brasil, a recirculação diminui, significativamente, o volume dos líquidos percolados em função da evaporação, que é favorecida pelas condições ambientais (temperatura ambiente, ventos, radiação solar, etc.). Além disso, a recirculação permite uma maior flexibilidade no gerenciamento das variações da quantidade de líquidos percolados (FERREIRA et al., 2001).

2.2.3.6 – Eletroquímico ou Eletrocoagulação

Para tratar de líquidos percolados, oriundos de aterros mais antigos, já que, neste caso, o tratamento biológico torna-se menos eficiente, um processo promissor é o eletroquímico (FERREIRA et al., 2001). A oxidação anódica pode ocorrer por troca direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ou, de forma indireta, pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no anodo (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

Segundo TSAI et al. (1997), a eletrocoagulação é eficiente para remover matéria orgânica de líquidos percolados, pois consegue remover moléculas pequenas e grandes.

Este estudo utilizou dois pares de eletrodos, Fe-Cu e Al-Cu, alcançando, para ambos os casos, remoções de 30-50% de DQO.

2.2.3.7 – “Wetlands”

O termo “*wetland*” é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados durante o ano. Os “*wetlands*” naturais são facilmente reconhecidos como as várzeas dos rios, os igapós da Amazônia, os banhados, os pântanos, os manguezais, as formações lacustres de baixa profundidade em parte ou no todo, as grandes ou pequenas áreas com lençol freático menos profundo, porém, nem sempre com afloramento superficial, entre outros (FERREIRA et al., 2001).

Os “*wetlands*” construídos são, pois, ecossistemas artificiais, com diferentes tecnologias, utilizando os princípios básicos de modificação da qualidade da água dos “*wetlands*” naturais. A ação depuradora desses sistemas é devida à absorção de partículas pelo sistema radicular das plantas; à absorção de nutrientes e metais pelas plantas; à ação de microrganismos e ao transporte de oxigênio para a rizosfera. O fenômeno da evapotranspiração contribui para a redução do volume de líquidos percolados produzido (FERREIRA et al., 2001).

ROBINSON et al. (1992) destacaram a utilização de sistemas de “*wetlands*” como estágio de polimento, após um tratamento prévio biológico, que, na maioria dos casos, é uma lagoa aerada. Neste caso, o “*wetland*” tem função de promover uma remoção adicional da carga orgânica e da amônia, além de promover a denitrificação do nitrato produzido na etapa do tratamento biológico.

2.3 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

No que diz respeito ao descarte de efluentes, os problemas podem ser minimizados com o uso das técnicas já existentes e suas diversas variações (tratamento primário e secundário). No entanto, quando temos efluentes de difícil degradação, com substâncias tóxicas e recalcitrantes, em altas ou baixas concentrações, temos que fazer uso de outros recursos (DEZOTTI, 1997).

Muitas substâncias presentes no meio são capazes de absorver luz, inclusive solar, conduzindo à espécies estáveis, que podem então, reagir com substâncias orgânicas (tais como os poluentes orgânicos). Tais processos têm um relevante papel na transformação, e algumas vezes na completa mineralização de compostos orgânicos presentes no meio (HOIGNÉ, 1990 *apud* VIONE et al., 2001). Estes processos, assim como outros são chamados de Processos Oxidativos Avançados, que podem conduzir a uma completa mineralização de contaminantes orgânicos e a uma eficiente desintoxicação (VIONE et al., 2001).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm, recentemente, se mostrado uma alternativa atrativa para o tratamento de águas subterrâneas e superficiais, e de efluentes contaminados com poluentes não biodegradáveis (AUGULIARO et al., 1990, TANAKA et al. 1989 *apud* PARRA et al., 2000). Usando de técnicas e reagentes limpos (inofensivos ao meio ambiente), estes processos têm sido recentemente objeto de estudo de dezenas trabalhos e de algumas patentes. (TIEHM et al., 1999, WILHELM, 1999, DELMAS, 2000 *apud* RAGAINI et al., 2001). Os POAs usados comumente utilizam H_2O_2 , O_3 ou O_2 como agente oxidante (LEGRINI et al, 1993 *apud* PARRA et al., 2000). Dentre os POAs, os sistemas combinados UV/TiO₂/H₂O₂ e UV/Fé⁺³/H₂O₂ são considerados os mais promissores para a remediação de águas contaminadas. Uma ampla série de aplicações têm sido relatadas para estes compostos, usando estes processos (HUSTON et al., 1999, BAHNEMANN et al., 1994 *apud* PARRA et al., 2000).

Uma desvantagem dos POAs é que seus custos de operação são relativamente altos comparados aos sistemas de tratamento biológico. Contudo, seu uso como um pré-tratamento, para o aumento da biodegradabilidade de efluentes, contendo compostos refratários ou inibitórios, pode potencialmente compensar estes custos, se os produtos intermediários formados destas reações puderem ser degradados por microrganismos em um tratamento biológico posterior (BOLDUC et al., 1997 *apud* PARRA et al., 2000).

Por outro lado, estes processos podem ser operados em ou próximo da pressão e temperatura ambiente (GLAZE et al., 1987, GLAZE et al., 1987, AIETA et al., 1988 *apud* ANDREOZZI et al., 1999), e fazem uso de diferentes sistemas de reação para a produção de um radical muito oxidante: o radical hidroxila (OH^\bullet). Este radical constitui uma espécie extraordinariamente reativa, pois ataca a maior parte das moléculas orgânicas com

constantes de reação da ordem de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (FARHATAZIZ, 1977, HOIGNÉ et al., 1983 *apud* ANDREOZZI et al., 1999), de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Constantes cinéticas de segunda ordem do ozônio e dos radicais hidroxila, para uma variedade de compostos (^a de FARHATAZIZ, 1977, e ^b de HOIGNÉ et al., 1983 *apud* ANDREOZZI et al., 1999).

Compostos Orgânicos	Constantes de Reação ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	
	O_3^{a}	$\text{HO}^{\cdot\text{b}}$
Benzeno	2	$7,8 \times 10^9$
Tolueno	14	$7,8 \times 10^9$
Clorobenzeno	0,75	4×10^9
Tricloroetileno	17	4×10^9
Tetracloroetileno	<0,1	$1,7 \times 10^9$
n-Butanol	0,6	$4,6 \times 10^9$
t-Butanol	0,03	$0,4 \times 10^9$

Os POAs podem ser considerados como tecnologias limpas, isto porque na oxidação química não há formação de sub-produtos sólidos (lodo), também não há transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O (DEZOTTI, 1997), como mostra a Equação 2.1:



Mais de 250 tipos de sistemas usando as tecnologias oxidativas já foram descritos e é crescente à sua aplicação em efluentes industriais e domésticos (DEZOTTI, 1997).

A versatilidade dos POAs é também aumentada pelo fato de que os mesmos com freqüência apresentam diferentes caminhos para a produção dos radicais hidroxila, permitindo assim, uma melhor adequação às necessidades específicas do tratamento (ANDREOZZI et al., 1999).

2.3.1 – Aplicabilidade dos Processos Oxidativos Avançados

Na aplicação de POAs para o tratamento de um efluente, deve-se levar em consideração que estes processos fazem uso de reagentes caros como a H₂O₂, e /ou O₃, o que cria algumas dificuldades à sua implementação em larga escala (DEZOTTI, 1997).

Um outro aspecto com relação às possibilidades de aplicação dos POAs, é que estes são mais indicados para efluentes com uma carga orgânica (DQO) relativamente baixa ($\leq 5\text{ g/L}$), pois para cargas maiores que este valor seriam necessárias altas quantidades destes reagentes, que como já foi dito são caros (MISHRA et al., 1995 *apud* ANDREOZZI et al., 1999).

A grande maioria dos estudos experimentais, utilizando os POAs, ainda são realizados em escala laboratorial, com alguns poucos trabalhos em escala piloto. A utilização do ozônio na desinfecção de águas de abastecimento nos Estados Unidos é uma das raras exceções de utilização de POAs em escala de campo. Os relatos disponíveis na literatura desta área, descrevem experiências realizadas, predominantemente em meio aquoso, nos quais se obtém uma eficiência próxima de 100% na destruição de compostos altamente tóxicos e persistentes, como organoclorados e fenóis, em poucos minutos (Fenton) ou poucas horas (fotocatálise) (HIGARASHI et al., 2002 *apud* SANTOS, 2003).

2.3.2 - Tipos de Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas, usando H₂O₂, O₃ e/ou luz ultravioleta; e os que promovem reações heterogêneas, usando óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio. A Figura 2.3 mostra os principais processos oxidativos avançados (DEZOTTI, 1997).

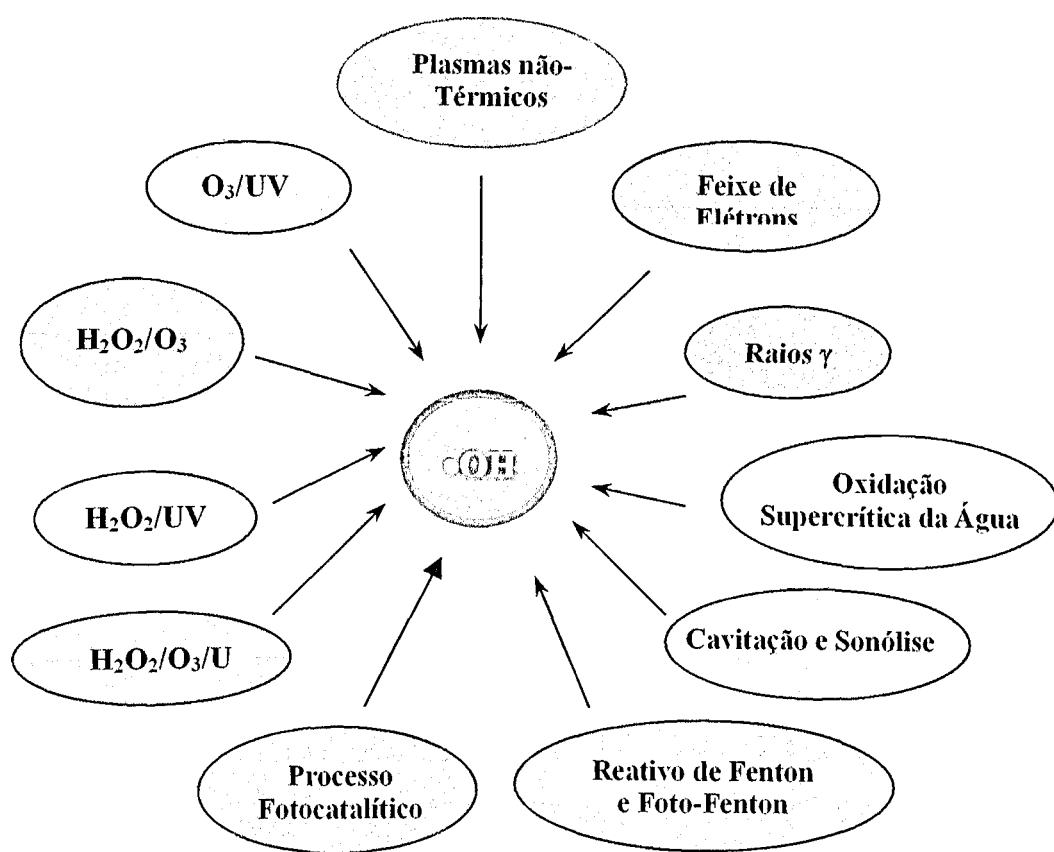


Figura 2.3: Processos Oxidativos Avançados (DEZOTTI, 1997).

Como pode-se observar da Figura 2.3, estes processos estão baseados na geração de radicais OH^\bullet , e este é o passo fundamental para que os mesmos tenham eficiência. Portanto, quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo do sistema (DEZOTTI, 1997).

2.3.2.1 - Processos Oxidativos Homogêneos

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrer numa única fase. Dentre estes processos, estão os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$) como geradores de radicais hidroxila, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

2.3.2.2 - Processos Oxidativos Heterogêneos

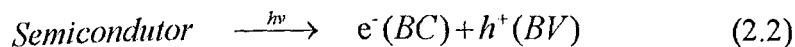
Os Processos Oxidativos Avançados heterogêneos são caracterizados por ocorrer em mais de uma fase. Dentre eles, o mais difundido e amplamente estudado é o da fotocatálise, principalmente utilizando como fotocatalisador o dióxido de titânio (TiO_2). Este é um processo que também vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para a degradação de poluentes presentes em efluentes líquidos e em emissões atmosféricas.

2.3.3 - Fotocatálise

Em 1972, FUJISHIMA E HONDA *apud* SANTOS (1998) relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de TiO_2 . Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatálise heterogênea e a partir de então, pesquisadores das áreas de química, física e fisico-química têm tido muito trabalho para entender os processos fundamentais da fotocatálise e para aumentar a eficiência fotocatalítica, principalmente do TiO_2 (SCHIAVELLO, 1988 *apud* OLLIS & AL-EKABI, 1993).

A degradação fotocatalítica é conseguida com o auxílio de um fotocatalisador, no caso um metal semicondutor. Alguns semicondutores possuem a capacidade de transformar luz em outro tipo de energia e sendo assim, a energia absorvida da luz resulta na promoção de um elétron a um nível mais elevado de energia (DEZOTTI, 1997).

Quando um semicondutor suspenso em uma solução absorve energia na faixa do seu “gap” (energia UV), um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), resultando na criação de lacunas (lacuna fotogerada positiva h^+) na banda de valência e elétrons na banda de condução (DEZOTTI, 1997), como mostra a Equação 2.2 abaixo:



A fotocatálise gera pares elétron/lacuna (e^-/h^+) quando irradiados pela luz com comprimento de onda menor que 380 nm. Os poluentes orgânicos são então oxidados, via

transferência direta da lacuna fotogerada, ou na maioria dos casos reagem com um radical OH[•] formado na irradiação do TiO₂ (FAUST, 1994 *apud* XU, 2001).

A fotocatálise heterogênea já possui uma ampla gama de aplicações, como: oxidação total ou parcial, desidrogenação, transferência de hidrogênio, transformação de ¹⁸O₂ para ¹⁶O₂ e troca isotrópica alcano-deutério, deposição de metais, desintoxicação de água, remoção de poluentes gasosos, etc (HERRMANN, 1999 *apud* HERRMANN et al., 2002). Um estudo de revisão recente relata a existência de mais de 1700 referências a respeito do assunto (BLAKE et al., 1999 *apud* MARINAS et al., 2001).

O processo, usando TiO₂ (titânia) como catalisador, tem sido estudado extensivamente durante os últimos 20 anos, para a oxidação total de poluentes orgânicos e inorgânicos em água e ar (SCHIAVELLO, 1997; BAHNEMANN, 1999; BAHNEMANN et al., 1994; PICHAT, 1997; OLLIS & AL-EKABI, 1993; ROBERT et al., 2000 *apud* PISCOPO et al., 2001); seja imobilizado em filme ou disperso em água (BAHNEMANN, et al., 1994; HOFFMANN et al., 1995; SERPONE, 1994; FOX et al., 1993; OLLIS & AL-EKABI, 1993; SERPONE et al., 1993; AHMED et al., 1999 *apud* TABORDA et al., 2001).

Em adição, a utilização do TiO₂ como fotocatalisador tem também demonstrado eficiência na captura de enxofre (BECK & SIEGEL, 1992 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001) e espécies tóxicas metálicas na combustão de vapores de escape (WU et al., 1998 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001), para uso em azulejo auto limpante (TOTO Inc., 1996 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001) e para a síntese verde de oxigenados parciais (SAHLE-DEMESSIE et al., 1999 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001).

A característica mais atrativa desta tecnologia de oxidação é a completa mineralização (entenda-se como mineralização a eliminação completa dos agentes poluentes, através de um processo oxidativo, onde são gerados ao final: H₂O, CO₂, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, etc) de vários poluentes orgânicos, que tem sido demonstrada em temperatura e pressão ambiente, incluindo fenóis (AUGUGLIARO et al., 1998; OKAMOTO et al., 1985a,b; WEI & WAN, 1991 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001), hidrocarbonetos clorados (PRUDEN & OLLIS, 1983; CRITTNDEN et al., 1997 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001) e outros hidrocarbonetos (MATTHEWS, 1986 a,b; MUGGLI et al., 1998; OLLIS et al., 1991 *apud* ALMQUIST & BISWAS, 2001).

Vários autores têm mostrado também a afinidade da fotocatálise com TiO₂, como um método germicida (COOPER et al., 1997; RICHARDSON et al., 1996; WEI et al., 1994 *apud* VIDAL et al., 1999). IRELAND et al. (1992) foram os primeiros a notificar a inativação de microrganismos em água, usando TiO₂ como fotocatalisador. Quando amostras de água foram irradiadas com uma luz UV (300-400nm) na presença de TiO₂, a morte rápida de células foi observada, especialmente com uma estrutura de anatase. Este efeito foi atribuído a geração de fortes radicais oxidantes OH[•], (IRELAND et al., 1992 *apud* MELIÁN et al., 2000). Além disso ZHANG et al., (1994) e WEI et al., (1994), observaram também que a luz UV e o TiO₂ foram essenciais para a efetiva desativação bacteriana (ZHANG et al., 1994; WEI et al., 1994 *apud* MELIÁN et al., 2000).

A implementação do processo fotocatalítico em larga escala não teve muito sucesso até agora. A razão deste fato está associada principalmente ao lento progresso no desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos práticos, que possam ser usados de modo eficiente e economicamente viável para a descontaminação de água em escala comercial. Isto é consequência da dificuldade de se obter uma eficiente otimização das variáveis inerentes ao processo e de problemas na transferência de escala dos reatores fotocatalíticos. Este problema se deve ao grande número de parâmetros operacionais que necessitam ser otimizados, para efetiva operação e utilização da luz.

No entanto, vários trabalhos têm estudado a fotocatálise sob diferentes focos, dentro do mesmo assunto, incluindo aspectos como: fundamentos da fotocatálise (SERPONE et al., 1989; LINSEBIGLER et al., 1995, KHAIRUTDINOV, 1998; PELIZZETTI et al., 1993; TURCHI et al., 1990; ROTENBERGER et al., 1985; MOSER et al., 1991 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b); desenvolvimento e otimização de reatores (CASSANO et al., 1995; BUECHLER et al., 1999; PEILL et al., 1996; HAARSTRICK et al., 1996; DIONYSIOU et al., 2000a *apud* DIONYSIOU et al., 2000b); avaliação da aplicabilidade do processo para o tratamento de uma ampla variedade de compostos orgânicos (OLLIS & AL-EKABI, 1993; HOFFMANN et al., 1995; LEGRINI et al., 1993; MILLS et al., 1993 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b); e identificação dos produtos intermediários e mecanismos de reação (OLLIS & AL-EKABI, 1993; HOFFMANN et al., 1995; LEGRINI et al., 1993; SERPONE et al., 1989 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b).

Há ainda pesquisas que estudam a preparação, caracterização e modificação do photocatalisador TiO₂, bem como o aperfeiçoamento de suas atividades (KORMANN et al., 1988; LINDNER et al., 1998; FERNANDEZ et al., 1995 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b). Outros demonstram a implementação da luz solar como uma alternativa para a excitação do TiO₂ (BAHNEMANN et al., 1999; PACHECO et al., 1993; PARENT et al., 1996 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b). Existem ainda, publicações que examinam os efeitos da solução matriz, oxidantes inorgânicos, e outros compostos químicos na degradação photocatalítica de contaminantes orgânicos em água (BEKBÖLET et al., 1998; SCHMELLING et al., 1997; BURNS et al., 1999; MARTIN et al., 1995; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1996 *apud* DIONYSIOU et al., 2000b). Além disso, são encontrados na literatura muitos estudos como por exemplo os desenvolvidos na Plataforma Solar de Almería (PSA) na Espanha, que buscam a utilização da luz solar, de forma eficiente, como fonte de irradiação para o processo photocatalítico, de modo a eliminar os custos com eletricidade devido ao uso de luz artificial (HERRMANN et al., 1998; MALATO et al., 1998; MALATO et al., 1999 *apud* PARRA et al., 2000).

2.3.3.1 - Mecanismos de reação para o Processo Fotocatalítico Heterogêneo

A fotocatálise heterogênea pode ser conduzida em vários meios, como: em fase gasosa, em fases líquidas puras e em solução aquosa (ANDREOZZI et al., 1999). Segundo HOUAS et al. (2001), o mecanismo de reação photocatalítica, pode ser decomposto em 8 passos, que são apresentados pelas Equações de 2.3 à 2.11:

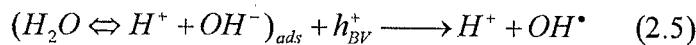
Passo 1: Absorção dos fôtons na superfície da titânia ($h\nu \geq E_G = 3,2$ eV);



Passo 2: Ionosorção do oxigênio (primeiro passo da redução do oxigênio; grau de oxidação do oxigênio para passar de 0 à -1/2) ;



Passo 3: Neutralização dos grupos OH^- pelos fôtons fotogerados (h^+_{BV}) que produzem radicais OH^\bullet ;



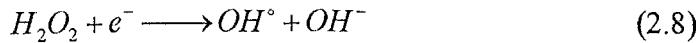
Passo 4: Neutralização do $\text{O}_2^\circ-$ pelos prótons;



Passo 5: Formação transitória do peróxido de hidrogênio e dismutação do oxigênio;



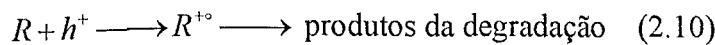
Passo 6: Decomposição da H_2O_2 e segunda redução do oxigênio;



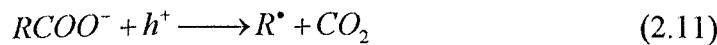
Passo 7: Oxidação do reagente orgânico via sucessivos ataques dos radicais OH^\bullet ;



Passo 8: Oxidação direta pela reação com as lacunas fotogeradas (h^+).



Como um exemplo do último passo, as lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir diretamente com ácidos carboxílicos, gerando CO_2 .



Uma enorme lista de várias famílias de poluentes orgânicos que podem ser tratados pela fotocatálise é encontrada no trabalho de BLAKE (1997, *apud* HOUAS et al. 2001).

De modo geral, quando um catalisador semicondutor (CS) do tipo calcogenado (óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , ...), ou sulfetos (CdS , ZnS , ...)) é iluminado por fôtons com energia igual ou superior a energia da sua banda “gap” E_G ($h\nu \geq E_G$), há a absorção destes fôtons e a criação de pares elétron/lacuna (e^-/h^+), que dissociam para produzir elétrons livres (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência do semicondutor (HERRMANN, 1999). A fotoativação da partícula do catalisador, bem como, as reações que podem ocorrer decorrentes dessa fotoativação são ilustradas na Figura 2.4 (DEZOTTI, 1997).

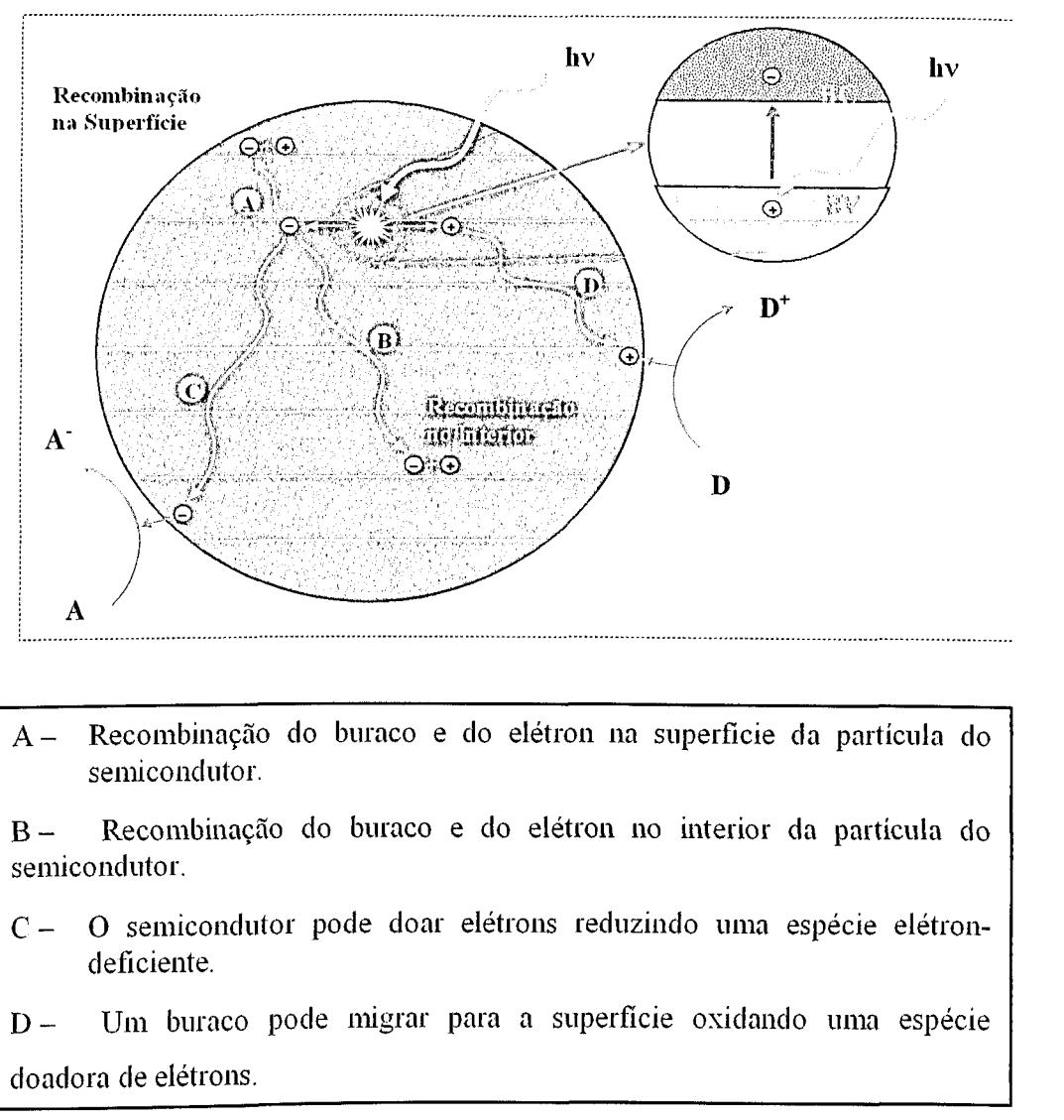


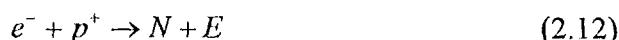
Figura 2.4: Caminhos possíveis para as cargas formadas durante a irradiação de um photocatalisador (DEZOTTI, 1997).

Pela Figura 2.4 fica claro que os caminhos A e B são indesejáveis e que somente os caminhos C e D levam às reações de oxidação e redução de substâncias orgânicas presentes na solução (DEZOTTI, 1997).

Na ausência de doadores e acetores de elétrons, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos pela recombinação entre as cargas. Os buracos da banda de valência são poderosos oxidantes (+1,0 a +3,5 V em relação ao eletrodo padrão de

hidrogênio, EPH, dependendo do semicondutor e do pH), enquanto que os elétrons da banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V em relação ao EPH) (DEZOTTI, 1997).

A fotoeficiência pode ser reduzida pela recombinação dos elétrons fotogerados, como mostra a Equação 2.12, que corresponde à degradação da energia fotoelétrica em aquecimento (OLLIS & AL-EKABI, 1993).



Onde N é o centro neutro e E é a energia liberada sob a forma de luz ($h\nu' \leq h\nu$) ou de calor.

O processo de recombinação das lacunas e dos elétrons, tanto no interior quanto na superfície do óxido, pode ser observado pela Figura 2.5.

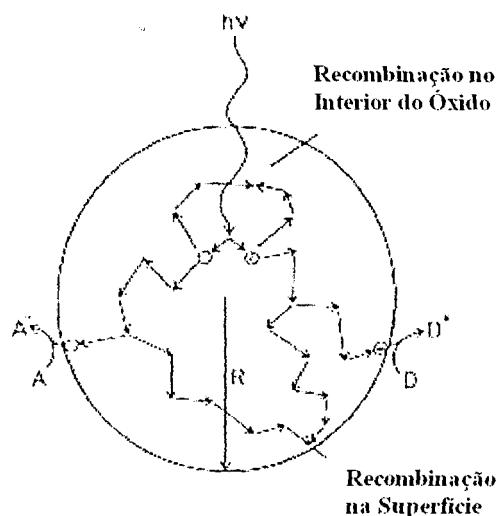
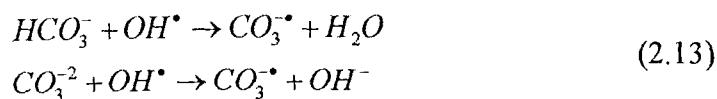


Figura 2.5: Destrução dos elétrons e lacunas dentro de uma partícula esférica de titânia na presença do acceptor (A) e de moléculas (D) (LINSEBIGLER et al., 1995 *apud* ZIOLLI & JARDIM, 1998).

2.3.3.2 – Inibição do Catalisador

Há uma considerável quantidade de trabalhos que estudam o processo de oxidação photocatalítica de compostos orgânicos em água, porém é pequeno o número de artigos que avaliam a inibição do catalisador ou o seu envenenamento. Há evidências de que a adição de certos reagentes ou de algumas moléculas (solventes, produtos da reação, outros reagentes e outros componentes não reativos) influenciam a cinética da reação (PELIZZETTI et al., 1990 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999).

Pesquisadores têm mostrado que os “componentes espectadores” em água, podem gerar efeitos adversos na taxa de destruição dos compostos alvo. Íons inorgânicos simples, tais como fósforo, sulfatos, nitratos e cloretos, têm mostrado reduzir o desempenho photocatalítico do TiO₂ (ABDULLAH et al., 1990 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Matéria orgânica comumente encontrada em águas subterrâneas podem adsorver fortemente nas partículas de TiO₂ e reduzir assim, a eficiência de degradação de certos poluentes (MEHOS et al., 1992; CRITTENDEN et al., 1996 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Sérios problemas de inativação do catalisador, podem ocorrer se a água contém significativas concentrações de espécies metálicas, que se depositariam na superfície do catalisador bloqueando a passagem da luz (MATTHEWS, 1984 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Finalmente, a adsorção competitiva de solventes é uma clara possibilidade de indução a um efeito inibitório (OLLIS et al., 1989 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Por exemplo, o bicarbonato e o carbonato produzem um decréscimo de desempenho no processo, pois estes capturam os radicais hidroxila (BHATTARCHARJEE et al., 1998 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999), como pode ser visto pela Equação 2.13.



desde que o CO₃[•] seja menos reativo que o OH[•].

2.3.3.3 - Aditivos

O uso de oxidantes adicionais é recomendado quando a carga orgânica do efluente é relativamente alta e/ou quando a taxa de mineralização é baixa. Para obter melhores resultados, estes aditivos deveriam estar de acordo com os seguintes critérios: se dissociar em produtos inofensivos e conduzir a formação de OH[•] ou outros agentes oxidantes. O peroxidissulfato segue bem estas condições, é barato e tem sido amplamente usado. Este aditivo, aumenta bastante a taxa de degradação de pesticidas dissolvidos em água, o que permite uma significativa redução no tamanho do fotoreator, já que as dimensões estão diretamente relacionadas à taxa de mineralização dos compostos contaminantes (MALATO et al., 2000).

Muitos pesquisadores têm mostrado que a adição de reagentes químicos tal como o H₂O₂ em um sistema photocatalítico, atua como um acceptor de elétrons alternativo, resultando em um aumento na taxa de degradação de alguns poluentes (OLLIS et al., 1991; MATTHEWS, 1991; HISANAGA et al., 1990; AUGUGLIARO et al., 1990 *apud* CURNISH et al., 2000).

2.3.3.4 - Reatores Fotoquímicos

O dióxido de titânio como photocatalisador tem sido usado de duas formas: suspenso em solução aquosa na forma de lama, ou imobilizado em um suporte inerte rígido (CHEN et al., 2001).

A maioria dos estudos de degradação photocatalítica de poluentes tem empregado uma suspensão com partículas do material semicondutor (NEPPOLIAN et al., 2002). Neste caso, a alta taxa de superfície iluminada do catalisador em relação ao volume efetivo do reator, pode ser obtido por um reator photocatalítico pequeno e bem projetado (RAY et al., 1997 *apud* CHEN et al., 2001) e no qual quase não existe limitação para a transferência de massa, desde de que a distância máxima difusional seja muito pequena, resultado do uso de partículas de catalisador ultra-finas (<30nm) (CHEN et al., 1998 *apud* CHEN et al., 2001). Contudo, em aplicações em larga escala, as partículas do catalisador devem ser filtradas antes da descarga da água tratada, embora o TiO₂ seja inofensivo ao meio ambiente. Além

disso, a profundidade da penetração da luz UV é limitada, devido à forte adsorção pelo TiO₂ de espécies orgânicas dissolvidas. Todas estas desvantagens conferem dificuldades a implementação de um reator fotocatalítico com catalisador em suspensão (MUKHERJEE et al., 1999; RAY, 1999 *apud* CHEN et al., 2001).

Os problemas acima podem ser resolvidos imobilizando-se o TiO₂ sobre um suporte adequado (RAY et al., 1996 *apud* CHEN et al., 2001). O projeto e desenvolvimento de um filme fino de TiO₂ imobilizado torna possível aplicações em escala comercial do TiO₂, baseado no processo fotocatalítico para tratamento de água (RAY et al., 1998; RAY et al., 1998 *apud* CHEN et al., 2001).

Os projetos mais comumente usados em aplicações comerciais, têm no mínimo três importantes vantagens. A princípio, eles eliminam a necessidade de separação das partículas de catalisador do líquido tratado e possibilitam que a água contaminada possa ser tratada continuamente. Segundo, o filme de catalisador é poroso, com isso, este pode promover uma grande área superficial para degradação das moléculas contaminantes. Terceiro, quando o material condutor é usado como suporte, o filme de catalisador pode ser conectado a um potencial externo para reduzir a recombinação de elétrons fotogerados pela remoção de elétrons excitados, melhorando assim, significativamente a eficiência (VINODGOPAL et al., 1993 *apud* CHEN et al., 2001). Contudo, a imobilização de TiO₂ em suportes também cria alguns problemas (PERIYATHAMBY et al., 1999 *apud* CHEN et al., 2001).

Há no mínimo dois problemas óbvios com relação a este tipo de arranjo: o acesso à superfície do catalisador pelo fóton e pelo reagente, e a significativa influência da transferência de massa externa, particularmente em baixo fluxo de fluido, devido ao acréscimo do comprimento difusional do reagente da solução para a superfície do catalisador. Enquanto isso, por outro lado, com o acréscimo da espessura do filme de catalisador, a transferência de massa interna deve assumir uma dominante função, pela utilização limitante do catalisador próximo a interface suporte-catalisador. Tudo isso, leva a uma baixa taxa de degradação quando o catalisador é imobilizado (em vidro Pirex), comparado com o sistema suspenso (CHEN et al., 2000 *apud* CHEN et al., 2001). Contudo, muitos pesquisadores têm optado por estudar a viabilidade de reatores que utilizam o fotocatalisador inerte em suportes como: vidro, fibras de vidro, areia, sílica gel, teflon,

carbono ativado, aço inoxidável, ferro anodizado, membranas cerâmicas, fibras de tecido, fibras de polietano, superfície de cimento (PEILL et al., 1995; SABATE et al., 1991; FERNANDZ et al., 1995; TENNAKONE et al., 1995 *apud* NEPPOLIAN et al., 2002; PALMISANO et al., 1997; AMOUYAL , 1995 *apud* SHEPHARD et al., 2002).

Os reatores fotocatalíticos diferem dos modelos convencionais (de natureza térmica ou termo-catalítica) pela presença de uma área irradiada que produz a ativação do catalisador (ALFANO et al., 2000).

Há três problemas centrais com relação ao projeto de reatores fotocatalíticos, que são:

1. A análise da reação (caminhos, mecanismos, produtos, eficiência, etc) e a escolha do catalisador mais eficiente;
2. A análise da cinética da reação e os métodos para o projeto de reatores para diferentes geometrias;
3. A provisão de uma adequada irradiação sobre todo o volume do reator.

Durante esta luta para o estabelecimento da fotocatálise com TiO₂, como um processo em larga escala para a descontaminação de água, um grande número de diferentes tipos de reatores fotocatalíticos têm sido desenvolvidos e estudados em plantas piloto. Exemplos desses reatores incluem, o foto-reactor anular (CASSANO et al., 1995; JAKOB et al., 1993; LEGRINI et al., 1993; YUE, 1993 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), o foto-reactor de leito empacotado (SCLAFANI et al., 1993 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), o reator fotocatalítico vortex Taylor (SCZECHOWSHI et al., 1995 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), o reator com cabo de fibra ótica coberto com TiO₂ (OLLIS et al., 1989; PEILL e HOFFMANN, 1995, 1996, 1998 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), o reator de leito fixo com pratos inclinados e filme fino (BOCKELMANN et al., 1993 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), reator de fluxo serpenteado (RAY e BEENACKERS, 1997 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a), e o foto-reactor com disco rotativo (DIONYSIOU et al., 2000a). Contudo, há ainda a necessidade do aperfeiçoamento dos foto-reactores disponíveis ou o desenvolvimento de novos tipos de reatores, com o objetivo de se comercializar esta tecnologia (DIONYSIOU et al., 2000a).

2.3.3.5 - A escolha do Semicondutor

A eficiência do tratamento de poluentes orgânicos em água com luz UV é geralmente acrescida na presença de partículas de semicondutores, que absorvem a luz incidente e assim, ativam-se como fotocatalisadores, através da separação de elétrons fotogerados (SERPONE et al., 1989; HERRMANN et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995 *apud* RAGAINI et al., 2001). Muitos catalisadores como TiO₂ (Degussa P25), TiO₂ (Merck), ZnO, ZrO₂, WO₃, SrO₂, Fe₂O₃, CeO₂, CdS e ZnS têm sido utilizados para a degradação fotocatalítica de uma ampla variedade de contaminantes em água. Contudo, existem poucos estudos que comparam a eficiência de diferentes catalisadores para um composto orgânico particular em condições experimentais idênticas (NEPPOLIAN et al., 2002).

Um semicondutor para a fotocatalise deve ser (i) fotoativo; (ii) capaz de utilizar a luz visível e/ou UV próximo; (iii) biológica e quimicamente inerte; (iv) fotoestável (não estar sujeito a fotocorrosão anódica, por exemplo) e (v) barato (MILLS et al., 1993a).

O semicondutor mais freqüentemente usado para reações fotocatalíticas é o TiO₂ na forma de anatase (POZZO et al., 1997; LEGRINI et al., 1993; OLLIS & AL-EKABL, 1993; GOSWAMI, 1997; LINSEBIGLER et al., 1995 *apud* DING et al., 2001), devido a algumas de suas características específicas, tais como: baixo custo, inércia química, espectro de absorção com alta banda “gap”, em torno de 380 nm (LEGRINI et al., 1993; MILLS et al., 1997; HERRMANN, 1997; FUJISHIMA et al., 1999 *apud* SHEPHARD et al., 2002); considerável atividade fotocatalítica, alta estabilidade; é inofensivo ao meio ambiente (WEIMIN et al., 2001), relativamente seguro e estável à fotocorrosão (ALMQUIST et al., 2001).

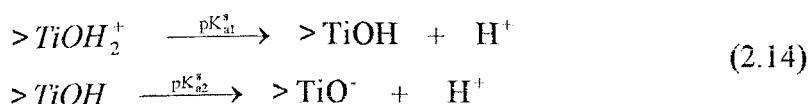
Embora existam muitos fabricantes de TiO₂, o Degussa P25 se tornou um padrão nas pesquisas, porque possui: (i) uma natureza razoavelmente definida (tipicamente uma mistura de 70/30 de anatase/rútilo, não poroso, área BET - $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tamanho médio da partícula de 30 nm), e (ii) uma atividade fotocatalítica substancialmente maior do que a maioria dos outros tipos de TiO₂ (DEZOTTI, 1997).

2.3.3.6 - Reuso do Catalisador (TiO_2)

Após o processo photocatalítico com TiO_2 , o catalisador perde atividade, o que inviabiliza a sua reutilização direta. Porém, pode se reativar o photocatalisador, de modo que este possa ser utilizado novamente. No entanto, existem poucos estudos comparativos do desempenho de catalisadores reativados em relação aos novos. Segundo ARAÑA et al. (2001), o TiO_2 pode ser reativado até 5 vezes sem perdas significativas de atividade photocatalítica.

2.3.3.7 - Química Superficial do TiO_2

As interações entre as espécies doadoras e aceitoras de elétrons com os óxidos metálicos são determinadas, em parte, pela química superficial intrínseca desta classe de compostos. Partículas de óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfóteras, ou seja, tanto receptoras quanto doadoras de prótons, em função de outras características do sistema (como pH). Em experiências de titulação, as suspensões de óxidos metálicos se comportam como se fossem ácidos dipróticos simples (BAHNEMANN et al., 1987). No caso do TiO_2 , o principal grupo funcional anfotérico é o “titanol”, $>TiOH$. Os grupamentos hidroxila na superfície do TiO_2 exibem os seguintes equilíbrios ácido-base:



O pH do ponto de carga zero, pH_{zpc} , é dado pela metade da soma dos dois pKs superficiais (como no caso dos aminoácidos anfóteros), como se segue:

$$pH_{zpc} = \frac{pK_{a1}^s + pK_{a2}^s}{2} \quad (2.15)$$

No caso do Degussa P25, as constantes ácidas correspondentes são $pK_{a1}^s = 4,5$ e $pK_{a2}^s = 8,0$, fornecendo um $pH_{zpc} = 6,25$ (KORMANN et al., 1991). Simplificadamente, um $pH_{zpc} = 6,25$ para o TiO_2 implica em que as interações com espécies catiônicas são favorecidas na fotocatálise quando o $pH > pH_{zpc}$; por outro lado, as interações com espécies aniônicas são favorecidas quando o $pH < pH_{zpc}$.

2.3.3.8 - Modelos Matemáticos

Alguns pesquisadores, tais como, (AUGUGLIARO et al., 1988; HALMANN, 1996; OKAMOTO et al., 1985b; TURCHI et al., 1990; WEI et al., 1991 *apud* ALMQUIST et al., 2001), têm usado uma expressão do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) para descrever matematicamente a cinética da foto-oxidação de substratos orgânicos em soluções aquosas. Neste tipo de equação, a taxa de reação aumenta linearmente com a concentração do substrato, para baixas concentrações do mesmo, e é independente da concentração do substrato para altas concentrações. O efeito do oxigênio nas expressões da taxa de reação, foi acrescentado na forma de uma expressão de (L-H) modificada (AUGUGLIARO et al., 1988; OKAMOTO et al., 1985b *apud* ALMQUIST et al., 2001). Desde então, muitas modificações sugeridas por diversos pesquisadores, de forma a encontrar uma expressão completa, ou seja, que represente o processo photocatalítico em função de todas as suas possíveis variáveis (ALMQUIST et al., 2001).

2.3.3.9 - Dopagem com Íons Metálicos

No intuito de melhorar o baixo rendimento do processo photocatalítico, muitos esforços têm sido empreendidos para aumentar a atuação do TiO_2 como photocatalisador, usando metais nobres. Modificações na superfície do catalisador, com o depósito (dopagem) de metais, têm sido relatadas, tanto para aumentar como para diminuir sua atividade catalítica (LEE et al., 1993; LINDNER et al., 1997; SCLAFANI et al., 1991; WANG et al., 1992 *apud* VAMATHEVAN et al., 2001).

Grande número de pesquisas têm sido conduzidas mundialmente para a obtenção de TiO₂ modificado (dopado) com um espectro de absorção mais amplo e caracterizado pelo maior rendimento quântico (ANDREOZZI et al., 1999).

Com a utilização da luz solar para a fotoexcitação do TiO₂, apenas 5% da radiação incidente tem energia suficiente para ser aproveitada pelo processo photocatalítico. Uma possibilidade para superar este obstáculo é a dopagem do dióxido de titânio com íons de metais de transição. Vários trabalhos são encontrados na literatura, onde a titânia foi dopada como diversos íons de metais de transição, usando diferentes técnicas (LITTER et al., 1996; LITTER et al., 1994; SCLAFANI et al., 1992; PALMISANO et al., 1988; LUO et al., 1992; CHOI et al., 1994; SERPONE et al., 1994 *apud* WILKE & BREUER, 1999). No entanto, muitos resultados controversos são relatados com relação às propriedades do catalisador dopado. Sendo assim, faz-se necessário entender a influência da deposição de metais nas fotoreações (VAMATHEVAN et al., 2001).

2.3.3.10 - Variáveis Importantes inerentes ao Processo Fotocatalítico

Sabe-se que a eficiência fotocatalítica do TiO₂ é grandemente influenciada pela estrutura cristalina, tamanho das partículas, área superficial e sua cristalinidade (OLLIS & AL-EKABI, 1993; HOFFMANN et al., 1995; XU et al., 1997 *apud* XU et al., 1999). Além disso, outras variáveis extensivas e intensivas da reação (e do reator) são importantes na determinação da taxa e da extensão da transformação dos compostos, tanto em sistemas aquosos, quanto nos gasosos (MILLS, et al., 1993a). Dentre estas, podemos citar: a concentração do semicondutor, a porosidade do catalisador, a concentração dos doadores e aceptores de elétrons, a intensidade da luz incidente, o pH, a presença de substâncias adsorvidas inibidoras, entre outras.

a) Fase Cristalina

As formas cristalinas do TiO₂ são anatase, rutilo e brookita, embora a brookita não esteja comumente disponível.

O resultado de um estudo inicial sobre a fotomineralização do fenol indicou que o rutilo é inativo como photocatalisador, embora não estivesse claro o porquê deste fato, uma vez que o potencial redox das bandas de valência e de condução das fases anatase e rutilo são muito similares, como mostra a Figura 2.6. No entanto, um estudo mais rigoroso usando o mesmo poluente, demonstrou que o TiO₂ era ativo ou inativo de acordo com as condições iniciais usadas no seu preparo.

O popular Degussa P25 é principalmente constituído da fase anatase (70%), mas pode ser convertido em rutilo por calcinação a 800°C por 5 horas. Tal tratamento reduz a atividade photocatalítica do TiO₂ drasticamente (MILLS et al., 1993b).

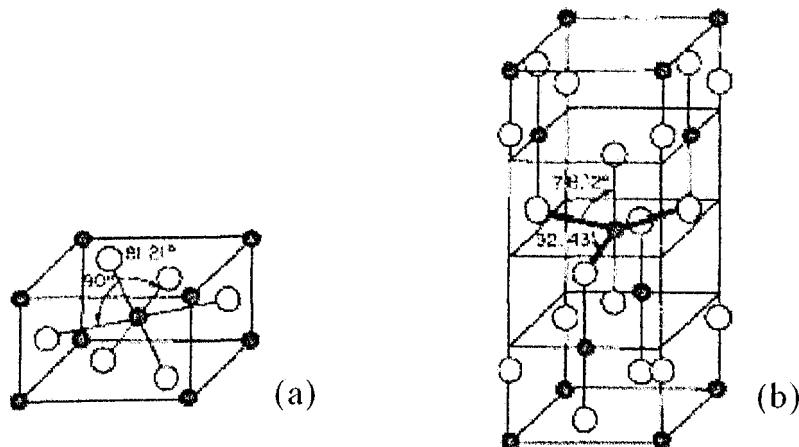


Figura 2.6: Cela unitária de TiO₂, (a) rutilo e (b) anatase (ZIOLLI & JARDIM, 1998).

Entretanto, este comportamento parece estar mais associado com a diminuição concomitante da área superficial específica (de 50 para 5 m².g⁻¹) do que com a conversão da fase anatase para a fase rutilo. Portanto, a fase cristalina do TiO₂ pode não ser um fator assim tão importante, mas o método de preparação o é, especialmente no que diz respeito à porosidade e à área superficial (MILLS et al., 1993b).

b) Concentração do Fotocatalisador

Para a maioria dos fotoreatores, a taxa inicial da reação é diretamente proporcional à massa m do catalisador, como mostra a Figura 2.7. Isto indica um verdadeiro regime photocatalítico, contudo acima de um determinado valor de m , a taxa da reação torna-se independente de m (HERRMANN, 1999).

Isto pode ser explicado da seguinte maneira: com o aumento da concentração aumenta também o número de sítios ativos até ser atingido um platô, correspondente à completa absorção dos fótons potencialmente absorvíveis pelo TiO_2 ; no entanto, após alcançado o platô, um aumento na concentração do photocatalisador torna a solução cada vez mais opaca à penetração da luz, fazendo com que a taxa inicial da reação diminua progressivamente. Portanto, a concentração ótima da suspensão do photocatalisador depende destes dois efeitos opostos (KU & HSIEH, 1992).

Este limite m depende da geometria e das condições de trabalho do fotoreator. Estes valores de m foram estimados em aproximadamente $1,3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ para o reator de leito fixo, de $2,5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ para o TiO_2 em suspensão e de apenas $0,2 \text{ m}/\text{cm}^3$ para o reator composto de coletor parabólico (CCP) solar na Plataforma Solar de Almería (HERRMANN, 1999).

No caso do catalisador de TiO_2 Degussa P25, a taxa de degradação de alguns compostos orgânicos não se mostrou dependente da concentração do catalisador (DIONYSIOU et al., 2000b).

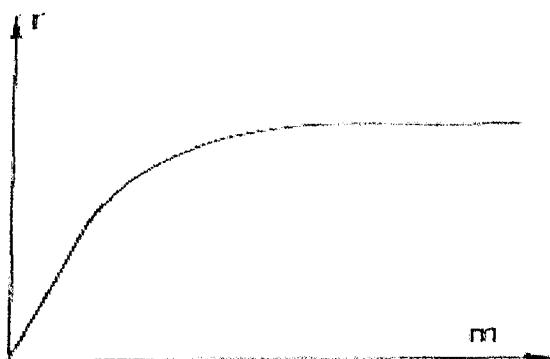


Figura 2.7: Comportamento da taxa de reação (r) em função da massa (m) de catalisador (HERRMANN, 1999).

c) Concentração do Poluente Orgânico

Geralmente, a cinética da reação segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood de acordo com o caráter catalítico heterogêneo do sistema com uma taxa r variando proporcionalmente com a cobertura θ , assim temos:

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (2.16)$$

onde,

C = concentração inicial do poluente;

K representa a constante de adsorção de Langmuir da espécie S na superfície do TiO_2 ;

k é a constante de proporcionalidade que fornece a medida da reatividade intrínseca da superfície fotoativada com S.

Para soluções diluídas ($C < 10^{-3} M$), KC torna-se $\ll 1$ e a reação é aparentemente de 1ª ordem, enquanto que, para concentrações $> 5 \times 10^{-3} M$, ($KC \gg 1$), a taxa de reação é máxima e de ordem zero, como mostrado na Figura 2.8 (HERRMANN, 1999).

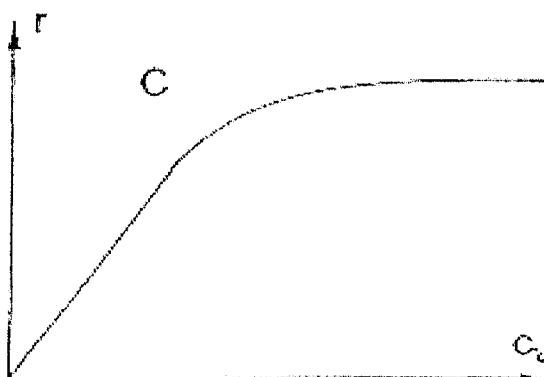


Figura 2.8: Variação da taxa de reação em função da concentração de poluentes (HERRMANN, 1999).

d) Concentração de O₂

O O₂ é muito utilizado como uma espécie de sacrifício (no catodo) para que a reação photocatalítica ocorra. A experiência demonstra que K_s é proporcional à fração de O₂ adsorvido na superfície do TiO₂, $f(O_2)$, que é definida da seguinte maneira:

$$f(O_2) = \frac{K_{O_2}[O_2]}{1 + K_{O_2}[O_2]} \quad (2.17)$$

onde K_{O_2} é o coeficiente de adsorção de Langmuir para o O₂, que parece ser adsorvido não competitivamente na superfície do TiO₂, devido a sua adsorção exclusiva nos sítios Ti⁺³; os radicais hidroxila e os substratos orgânicos são adsorvidos exclusivamente nos sítios oxigenados Ti⁺⁴ da rede. Portanto, uma forma mais completa da Equação 2.18 é dada pela seguinte expressão:

$$r_i = -\frac{\gamma K_{O_2}[O_2]K_s[S]_i}{(1 + K_{O_2}[O_2])(1 + K_s[S]_i)} \quad (2.18)$$

onde γ é uma constante de proporcionalidade. Entretanto, a dependência da taxa inicial de degradação com a concentração de O₂ não é tão significativa. Um aumento de 20% (ar saturado) para 100% de O₂ (oxigênio puro), irá, em média aumentar a taxa de um fator de apenas 1,7 (MILLS et al., 1993a).

Apesar de oxidantes como H₂O₂, S₂O₈⁻² e Ag⁺ serem usados com algum sucesso, na purificação de água, somente o O₂ e o H₂O₂ parecem ser uma escolha viável como oxidantes. Embora o H₂O₂ aumente a taxa de fotomineralização de alguns compostos orgânicos pelo TiO₂, em outros ele tem um efeito negativo ou não tem efeito algum. Tem sido sugerido que o H₂O₂ ou o radical hidroperóxido possam de fato agir como um removedor de radicais hidroxila (MATTHEWS, 1991).

e) Intensidade da Luz Incidente

Tradicionalmente, a eficiência da luz utilizada nos sistemas photocatalíticos têm sido expressa usando o termo de rendimento quântico (SERPONE, 1997 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a). Em geral, o rendimento quântico é uma função das propriedades do photocatalisador, da estrutura e das propriedades físico-químicas dos contaminantes orgânicos, além das características da solução matriz, tais como: pH, força iônica, concentração de oxigênio, tipo e concentração de íons inorgânicos na solução. Valores relatados de rendimento quântico para uma variedade de compostos, usando diferentes catalisadores de TiO₂ estão usualmente entre 0,1%–5,0% (LEGRINI et al., 1993, MILLS et al., 1993 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a). Um fato importante a se notar, contudo, é que altas concentrações têm sido relatadas para certos compostos, tais como o fenol, os fenóis clorados, clorofórmio, dicloroacetato, e formato, sob certas condições (BAHNEMANN et al., 1999; SCZECHOWSKI et al., 1995; SERPONE, 1997 *apud* DIONYSIOU et al., 2000a).

Contudo, existem na literatura estudos sobre a fotocatálise usando TiO₂, que utilizam os mais variados tipos de lâmpadas (negras, de xenônio, de mercúrio), e com uma ampla faixa de potências, que variam de 8W até 400 W, mas todos com um baixo comprimento de onda ($\lambda \leq 400$ nm), isto é, um comprimento próximo do UV (UV-A) (HERRMANN, 1999).

f) pH

Durante os processos foto-oxidativos o pH médio da reação decresce, devido à formação de espécies ácidas. Então, faz-se necessário o ajuste de pH do efluente a ser tratado, de modo a alcançar a maior eficiência na degradação dos poluentes. Para a degradação da maior parte dos poluentes, estes valores de pH variam entre 3 e 5 (BHATTACHARJEE et al., 1998 *apud* ANDREOZZI et al., 1999).

Segundo CHO et al. (2002), a fotodegradação de líquidos percolados de aterro sanitário com TiO₂ é mais fortemente favorecida em meio ácido do que em soluções neutras ou alcalinas, especialmente em pH = 4,0; já WEICHGREBE et al. (*apud* OLLIS e AL-

EKABI, 1993), sugere que este processo fornece melhores resultados no tratamento de líquidos percolados, em solução um pouco mais ácida, ou seja, em pH = 3,0.

g) Concentração de Ânions

ABDULLAH et al. (2005) realizaram um dos mais completos estudos sobre o efeito de ânions na taxa de fotomineralização de poluentes orgânicos como o TiO₂. Os resultados indicam que ClO₄⁻ e NO₃⁻ têm um efeito desprezível, enquanto SO₄²⁻, Cl⁻ e PO₄³⁻ em concentrações acima de 10⁻³ mol/L podem reduzir a taxa de fotomineralização de 20 a 70%, devido à adsorção nos sítios oxidados do TiO₂.

g) Temperatura

Por causa da ativação fotônica, os sistemas photocatalíticos não requerem aquecimento e podem ser operados à temperatura ambiente. A energia de ativação, E_t, é nula, enquanto que a energia de ativação aparente, E_a, é com freqüência muito pequena (poucos kJ/mol) em relação à faixa de temperatura (20 °C ≤ T ≤ 80°C). No entanto, em temperaturas muito baixas (-40 °C ≤ T ≤ 0°C), a atividade decresce e a energia de ativação E_a aumenta (HERRMANN, 1999).

2.3.3.11 - Considerações Econômicas

A photocatálise heterogênea deve competir com outras tecnologias mais novas de degradação de poluentes, tais como: a ozonização com luz UV, e com tecnologias de transferência de fase já bem estabelecidas, cujo melhor exemplo é a adsorção em carvão ativo. Em um estudo comparativo (OLLIS, 1989) estendeu uma comparação anterior entre ozônio/UV e carvão ativo, usando como referência um sistema de tratamento de água, baseado na remoção de BPCs (benzenos policlorados). A análise examina os custos de capital e de operação resultantes de três situações:

- 1) O caso original (tratamento com carvão ativo);

- 2) A ozonização com luz UV, na qual os adsorvedores com carvão ativo são substituídos por uma unidade de tamanho apropriado de ozônio/UV;
- 3) Um sistema fotocatalítico com luz UV próxima, assumindo-se o mesmo sistema de iluminação utilizado no item anterior, porém, sem a necessidade do gerador de ozônio.

Os custos de operação calculados indicam que a fotocatálise heterogênea poderia ser economicamente comparável com os sistemas de carvão ativo.

2.3.3.12 – Utilização da Luz Solar

O uso do processo fotocatalítico com TiO_2 para descontaminação da água é muito promissor, mas até agora, o custo da iluminação artificial (lâmpadas + eletricidade) tem conservado esta tecnologia fora do mercado. A aplicação da luz solar poderia evitar este problema, porém existem dificuldades em se comparar diferentes instalações com reatores solares, devido às variações naturais. O uso do tempo de residência como parâmetro para calcular as taxas de reação não é recomendado para processos solares, pois a intensidade da luz solar é sempre diferente de um lugar para outro e também varia com a sazonalidade. Medidas da intensidade luminosa UV são essenciais e a eficiência do reator deve sempre ser calculada considerando-se este fator, ou seja, a quantidade de luz incidente (MALATO et al., 2000).

Compostos simples e misturas têm sido degradadas com sucesso na PSA, demonstrando a eficácia do tratamento fotocatalítico solar (HERRMANN et al., 1998; MALATO et al., 1998; MALATO et al., 1999 *apud* PARRA et al., 2000).

De acordo com a literatura, ainda existem poucas unidades de tratamento fotocatalítico solar em larga escala, para a remediação de águas poluídas, chorume de aterros sanitários e efluentes industriais nos EUA e na Europa. A primeira unidade deste tipo foi inicialmente conduzida desde de 1991, pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável e pelos Laboratórios Nacionais de Sandia, tratando água contaminada com solventes clorados, principalmente tricloroetileno (TURCHI & MEHOS, 1994; PACHECO et al., 1993; MEHOS & TURCHI, 1993 *apud* ALFANO et al., 2000).

Na maioria dos casos, os fatores econômicos destas aplicações fotocatalíticas solares são determinados pela viabilidade comercial do processo. Estudos mostram que os custos inerentes ao processo fotocatalítico solar podem ser comparados aos dos tratamentos convencionais, como por exemplo o processo com carvão ativado (OLLIS, 1988; TURCHI & LINK, 1991; TURCHI & LINK, 1991; GOSWAMI, 1997 *apud* ALFANO et al., 2000). A principal parcela dos custos do tratamento fotocatalítico é devido a construção do reator (GOSWAMI et al., 1997 *apud* ALFANO et al., 2000).

A utilização da energia solar como fonte de irradiação para a ativação das reações oxidativas fotocatalizadas com TiO_2 se mostra possível (MATHEWS, 1987; BAHNEMANN et al., 1993; PACHECO et al., 1993; WILKINS & BLAKE, 1994 *apud* SIRISUK et al., 1999).

2.4 – LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE UBERLÂNDIA - MG

2.4.1 – Aterro Sanitário do Município de Uberlândia-MG

O aterro sanitário de Uberlândia está localizado a menos de 100 m de distância do Rio Uberabinha, sobre solos de alta permeabilidade e rochas fraturadas, com comprometimento da capacidade de depuração desses solos (COELHO et al., 2002).

Este aterro foi implantado em 1995 e, em outubro de 1997 houve a liberação para funcionamento pela FEAM. Foi projetado para ter uma vida útil de 21 anos, mas hoje 10 anos após a sua implantação, este aterro está próximo da sua capacidade limite, devido a problemas como:

- ✓ A falta de um sistema de gestão adequado;
- ✓ A não implementação de um processo de coleta seletiva no município.

COELHO et al. (2002), concluíram que o gerenciamento do aterro sanitário de Uberlândia não é eficiente, sobretudo, no que se refere ao sistema de drenagem superficial. A falta de um controle mais efetivo do escoamento das águas pluviais que caem, sobretudo, a montante das plataformas do aterro, aumenta a água infiltrada no platô e, ainda provocam erosão e descobrimento do lixo aterrado.

Segundo COELHO et al., (2002), o tratamento existente para os líquidos percolados do aterro sanitário, constituindo-se de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), é ineficiente, sendo o efluente do mesmo lançado no Rio Uberabinha, sem atender aos padrões ambientais (COPAM nº10, 1986). Há evidências de que a conjugação de solos rasos e permeáveis com um substrato rochoso altamente fraturado possa ter criado condições à percolação das águas superficiais. Problemas relacionados à drenagem do percolado líquido podem também estar ocorrendo devido, por exemplo, a colmatação dos drenos, que contribui também para o afloramento e alagamento de chorume no entorno da área do maciço (COELHO et al., 2002).

2.4.2 – Características dos líquidos percolados gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG

Segundo estudo conduzido por SANCINETTI (2001), foi observado que os líquidos percolados produzidos no aterro sanitário de Uberlândia – MG, apresentavam variações em sua biodegradabilidade, sendo que em algumas amostras, a relação DBO_5/DQO era baixa, indicando uma proporção menor de compostos orgânicos rapidamente degradáveis. Neste mesmo trabalho também foram observados elevados teores de sais na composição dos líquidos percolados, principalmente cloretos. Estes resultados podem ser observados na Tabela 2.2.

Pelos valores mostrados na Tabela 2.2, em relação aos parâmetros DQO e DBO_5 , os líquidos percolados estudados apresentaram características de líquidos provenientes de aterros em fase de envelhecimento, e algumas características, tais como, materiais sedimentáveis e detergentes, estavam abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente (COPAM nº10, 1986).

Tabela 2.2 – Características e teores dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia – MG (SANCINETTI, 2001).

Características	Variação	Características	Variação
Vazão [L/h]	288 – 2027	Detergentes [mg/L]	0,3195
pH	7,00 – 8,07	N _{kdjehdal} [mg/L]	826 – 1092
DQO [mg/L]	1920 – 3913	N _{amoniacal} [mg/L]	1450 – 8440
DBO ₅ [mg/L]	108 – 1522	P _{total} [mg/L]	0,847 – 1,171
ST [mg/L]	4682 – 9164	Coliformes [NMP]	190 – 333
SV [mg/L]	1309 – 2584	Acidez [mgCaCO ₃ /L]	0
SST [mg/L]	208 – 212	Alcalinidade [mgCaCO ₃ /L]	3080
SSV [mg/L]	126 – 134	Óleos e graxas [mg/L]	57
Mat. Sed. [mL/L]	ausente		

Segundo ANDRADE (2002), as características físico-químicas dos líquidos percolados do aterro sanitário de Uberlândia - MG, com exceção de temperatura, pH e concentração de zinco, apresentaram-se fora dos padrões de emissão estabelecidos pela legislação (COPAM nº10, 1986), com concentrações superiores aos limites máximos estabelecidos. Neste trabalho, observou-s que os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia apresentaram comportamento semelhante a chorumes gerados em fase de estabilização da matéria orgânica, nos períodos secos. Esta estabilização pôde ser observada pelos altos valores de pH, baixos valores de DQO e DBO₅, baixas concentrações de ácidos graxos voláteis e metais, além de altas concentrações de N - NH₄⁺, como mostra a Tabela 2.3, relativa a caracterização físico-química dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia, no período de agosto/2001 a junho/2002 (ANDRADE, 2002).

Tabela 2.3 – Caracterização físico-química dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia, no período de agosto/2001 a junho/2002 (ANDRADE, 2002).

Parâmetro/Mês de coleta	Ago/01	Set/01	Out/01	Nov/01	Dez/01	Jan/02	Fev/02	Mar/02	Abr/02	Mai/02	Jun/02
Vazão (L/h)	250	402	605	548	761	867	1274	2150	1890	706	541
Temp. (°C)	27	30	28	29	30	30	29	29	29	30	30
PH	8,00	8,00	7,00	8,00	7,50	7,80	7,50	7,52	7,76	7,89	7,90
DQO (mg O ₂ /L)	4487	3922	2974	5808	5222	5088	4652	2720	2400	3360	3200
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	180	234	2861	3079	3676	2418	2755	1244	879	453	705
ST (mg/L)	24115	16246	13340	12509	...	10377	9477	5625	7977	11340	11512
SV (mg/L)	14097	7268	4700	3304	...	2789	2663	1817	1659	2249	2049
SST (mg/L)	155	157	88	191	...	107	118	75	108	211	124
SSV (mg/L)	85	88	41	85	...	37	52	13	22	86	37
SDT (mg/L)	23960	16089	13252	12318	...	10270	9359	5550	7869	11129	11388
SDV (mg/L)	14012	7180	4659	3219	...	2752	2611	1754	1637	2163	2012
Turbidez (UNT)	225	100	...	200	150	175	225	140	135	175	92,5
Condutividade (μS/cm)	37600	31100	31000	34100	22700	24500	19200	11600	9680	26000	27500
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	4206	3334	...	3796	2560	2594	2760	2226	3040	3694	4266
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	2830	2014	...	7456	7480	7707	6694	5380	5760	8226	8334
Cloreto (mg/L)	4550	3690	3143	1915	3205	4522	4703
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	2025	2259	2296	1866	1082	1379	1488	1016	1375	1984	3063
Óleos e Graxas (mg/L)	27,2	39,6	65,25	30,6	76,4	97,0
Fósforo (mg/L)	6,1	7,1	3,9	2,5	2,9	4,7	8,2
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	...	1218	...	1622	...	1830	1498	860	495	657	545
Surfactantes Aniônicos (mg/L)	1,50	1,35	...	0,30	3,14	3,17	4,82	3,01	3,4	3,66	5,52
Cobre (mg/L)	2,14	4,03	-	-	0,18	0,27	0,53	0,65	0,45	1,58	1,83
Níquel (mg/L)	1,18	0,56	0,6	0,59	0,75	1,05	1,20	0,84	0,97	1,05	1,15
Zinco (mg/L)	1,78	0,37	0,90	1,51	1,35	1,27	0,85	0,74	0,98	1,25	1,38

... não determinado

- valor nulo

2.4.3 – Métodos de Tratamento de Líquidos Percolados estudados na FEQUI-UFU

Em 2001, SANCINETTI estudou a eficiência e a aplicabilidade de um método de tratamento biológico aeróbio para estes líquidos percolados, porém seus resultados não indicaram uma boa eficiência na remoção percentual de DQO, que ficou em torno de 34%, caracterizando assim, a necessidade de um método de tratamento mais adequado.

Segundo COELHO et al., (2002) e ANDRADE (2002), o tratamento existente para os líquidos percolados do aterro sanitário de Uberlândia é ineficiente, sendo o efluente do reator lançado no Rio Uberabinha, sem atender aos padrões ambientais (COPAM nº10, 1986). Logo se faz necessário o estudo de métodos de tratamento mais eficientes e economicamente viáveis, para a aplicação a estes líquidos, conduzindo a uma adequada degradação da carga poluente contida nestes, e assim descartá-los no corpo receptor de acordo com a legislação vigente (COPAM nº10, 1986).

ANDRADE (2002) estudou melhor a caracterização dos líquidos percolados e o desempenho de processos físico-químicos de separação (coagulação-flocação) aplicados como tratamento a este efluente, concluindo que apesar da boa eficiência obtida (50% de remoção percentual de DQO), o processo de coagulação-flocação não é um tratamento definitivo para os líquidos percolados do município de Uberlândia - MG, com necessidade de novas pesquisas, em busca de tratamento secundários e possivelmente terciários para esse fim. No entanto, seu foco principal de pesquisa esteve voltado para a melhor caracterização do chorume.

Deste modo, SANTOS (2003) buscou através de processos oxidativos (ozonização) e oxidativos avançados (reação de Fenton, H_2O_2/Fe^{+2}) encontrar um método de tratamento mais adequado para o chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia - MG. Com este trabalho, foram alcançados melhores resultados em relação à eficiência de remoção de DQO (77%), utilizando-se a reação de Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), e excelentes resultados de remoção de turbidez (85%), utilizando-se o processo de ozonização. Além disso, este trabalho sugere uma investigação mais profunda de POAs aplicados ao tratamento de chorume.

No intuito de se fazer uma avaliação preliminar sobre a aplicabilidade do processo photocatalítico heterogêneo com TiO_2 , aplicado como tratamento de chorume, SANTOS (2005) realizou uma seqüência de testes, e confirmou a partir dos excelentes resultados de remoção percentual de DQO obtidos (88%), o grande potencial de degradação deste POA, quando aplicado aos líquidos percolados de Uberlândia - MG.

Com isso, esse trabalho propôs um estudo mais rigoroso e aprofundado sobre a fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicado como tratamento dos líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia - MG.

2.5 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 APLICADA COMO TRATAMENTO DE LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DE ATERROS SANITÁRIOS

Na literatura ainda são raros e recentes os trabalhos que estudam a eficiência do processo photocatalítico com TiO_2 como tratamento para efluentes de aterro sanitário.

Segundo CHO et al. (2002), a fotocatálise nas condições laboratoriais estudadas, apresenta bons resultados de degradação de COT e DQO em solução ácida e também mostra, que compostos nitrogenados podem ser rapidamente removidos em meio alcalino. Além disso, este trabalho alerta para a presença de íons cloreto, que agem no processo photocatalítico como inibidores, reduzindo assim a sua eficiência.

Já de acordo com CHO et al. (2003), a completa mineralização dos compostos presentes no chorume pela fotocatálise é realmente difícil, pois a adsorção de compostos não fotodegradáveis presentes nos líquidos percolados leva a desativação do catalisador. Estas espécies inativas se depositam na superfície do fotocatalisador, bloqueando assim a adsorção de O_2 .

Além disso, os trabalhos que estudam a fotocatálise aplicada como tratamento ao chorume são pouco comparativos, devido principalmente as características peculiares dos líquidos percolados em cada aterro sanitário, já que como dito anteriormente, este efluente tem uma composição complexa, e características que variam com diversos fatores como: condições de operação e manutenção do aterro, clima, natureza do resíduo sólido aterrado, entre outras.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi desenvolvido nas dependências do Laboratório de Engenharia Química da FEQUI/UFU, e algumas análises nos Laboratórios de Absorção Atômica do Instituto de Química do IQ/UFU e no Laboratório de Saneamento da FECIV/UFU.

A seguir estão descritos os reagentes e equipamentos utilizados para a realização do trabalho experimental.

3.1.1 – Reagentes Utilizados

Para as análises físico-químicas foram utilizados os seguintes reagentes:

- ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4) – (VETEC);
- amido solúvel P.A – (ECIBRA);
- azida de sódio P.A (NaN_3) – (VETEC);
- biftalato de potássio P.A ($C_8H_5KO_4$) – (VETEC);
- brometo de potássio P.A (KBr) – (VETEC);
- cloreto de cálcio hexahidratado P.A ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) – (VETEC);
- cloreto férrego hexahidratado P.A ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) – (SYNTH);
- clorofórmio P.A ($CHCl_3$) – (VETEC);
- diclorometano P.A (CH_2Cl_2) – (ECIBRA);
- dicromato de potássio P.A ($K_2Cr_2O_7$) – (SYNTH);
- fenantrolina dihidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$) – (SYNTH);
- hidróxido de alumínio P.A ($Al(OH)_3$) – (VETEC);
- hidróxido de cálcio P.A ($Ca(OH)_2$) – (MALLINCKRODT);
- hidróxido de potássio P.A (KOH) – (VETEC);
- hidróxido de sódio P.A ($NaOH$) – (VETEC);
- hipoclorito de sódio P.A ($NaOCl$) – (VETEC);

- inibidor de nitrificação 2-cloro-6 (triclorometil) piridina P.A (HACH);
- iodeto de potássio P.A (KI) – (VETEC);
- iodeto de sódio P.A (NaI) – (VETEC);
- nitroprussiato de sódio P.A ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – (VETEC);
- peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% v/v, P.A. (VETEC);
- solução padrão de Condutividade 12,88 mS/cm – (ANALION);
- soluções tampão pH 4,01 e 7,01 – (GEHAKA);
- sulfato de alumínio P.A [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] – (VETEC);
- sulfato de magnésio anidro P.A (MgSO_4) – (VETEC);
- sulfato de magnésio heptahidratado P.A ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – (VETEC);
- sulfato de prata P.A (Ag_2SO_4) – (VETEC);
- sulfato ferroso amoniacial hexahidratado P.A [$\text{[Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$] – (DINÂMICA);
- sulfato ferroso heptahidratado P.A ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – (VETEC);
- sulfato manganese monohidratado P.A ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – (VETEC);
- tiosulfato de sódio pentahidratado P.A ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – (VETEC).

3.1.2 – Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados para as análises físico-químicas e realização do trabalho experimental estão descritos a seguir:

- Agitador magnético e aquecedor Mod. L-32 (LAINCO);
- balança analítica Mod. HR – 200 (AND);
- bomba de vácuo (MARCONI);
- bomba de aquário Aqualife 200;
- chapa de aquecimento (MARCHESONI);
- condutivímetro (RADELKIS);
- cronômetro (MONDAINE);
- espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN SPECTRA A220;
- espectrofotômetro de absorção molecular Mod. 10 uv (GENESYS);
- espectrofotômetro de infravermelho (PERKIN ELMER SPECTRUM 1000);

- estufa (FANEM);
- incubadora de DBO (ÉTICA);
- equipamento de jar test (FANEM);
- manta elétrica de aquecimento (QUIMIS);
- medidor de pH Digital Mod. PG 2000 (GEHAKA);
- motor de indução trifásico Mod. IP 54 (WEG);
- mufla 550-600 °C (FANEM);
- reator para DQO (HACH);
- tacômetro digital DT- 205 B (SHIMPO);
- termômetros;
- Ventilador (MONDIAL).

3.2 – LÍQUIDOS PERCOLADOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia-MG, caracterizados nos laboratórios da UFU já mencionados anteriormente.

A coleta dos líquidos percolados foi realizada em uma caixa coletora, localizada a jusante da estação de tratamento biológico do aterro sanitário. Estes líquidos foram armazenados em frascos de polietileno com capacidade de 5 L, previamente lavados com solução de ácido clorídrico (30% p/v) e água destilada, respectivamente. O processo de amostragem seguiu indicação contida na norma da CETESB (1987b). Foram realizadas no local as medidas de temperatura e vazão.

O pH do efluente era medido na chegada das dependências do laboratório da Faculdade de Engenharia Química, utilizando-se um medidor de pH digital da marca GEHAKA, em seguida o efluente contido nos galões de 5 L era misturado em balde de 30 L, para promover a equalização, e então armazenado novamente nos galões de 5L e mantido em geladeira, em temperatura aproximada de 4°C.

3.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 – Caracterização físico-química

A análise de parâmetros físico-químicos permite acompanhar o processo de decomposição da matéria orgânica, através das características dos líquidos percolados (MELO; JUCÁ, 2001).

3.3.1.1 – Metodologias analíticas

Os procedimentos analíticos para o desenvolvimento das análises físico-químicas basearam-se nos métodos recomendados pela APHA (1999) e CETESB (1977). A seguir são apresentados os parâmetros analisados.

a) Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método de refluxo fechado titulométrico. Utilizou-se um reator de DQO HACH para a digestão das amostras, empregando-se como oxidante químico o dicromato de potássio (12,25 g/L). Foi utilizado como padrão o Biftalato de Potássio, conforme método recomendado pela APHA (1999).

b) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A análise de DBO₅ foi realizada de acordo com o método de incubação por 5 dias a 20 °C, utilizando-se uma incubadora de DBO ÉTICA, determinando-se o oxigênio dissolvido pelo método de Winkler.

c) pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH Digital PG 2000 GEHAKA, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0.

d) Condutividade

Utilizou-se na medida de condutividade, um condutivímetro RADELKIS, calibrado com solução-padrão de KCl de 12,88 mS/cm, a 25 °C (ANALION).

e) Grupos Funcionais

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro PERKIN ELMER SPECTRUM 1000, do Laboratório de Bioinorgânica do Instituto de Química da UFU, em fase líquida, usando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr), na região de 400 cm^{-1} a 4.400 cm^{-1} .

f) Metais Pesados

Para a determinação da concentração de metais pesados utilizou-se a espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se um espectrofotômetro VARIAN SPECTRA A220, do Laboratório de Química do Instituto de Química da UFU.

g) Ácidos Graxos Voláteis

Para a determinação dos ácidos graxos voláteis foi empregado o método descrito pela CETESB (1977). Utilizou-se um medidor de pH Digital PG 2000 GEHAKA.

h) Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio amoniacal foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método do azul de indofenol, utilizando-se um espectrofotômetro GENESYS 10 uv.

i) Acidez/Alcalinidade

Acidez e alcalinidade foram determinadas através do método titulométrico/potenciométrico, com auxílio de um medidor de pH Digital PG 2000 GEHAKA, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0, conforme o método descrito pela CETESB (1977).

j) Fósforo Total

O fósforo total foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método do ácido ascórbico, conforme método descrito pela CETESB (1977). Utilizou-se um espectrofotômetro GENESYS 10 uv.

k) Sólidos Totais e em Suspensão

A determinação de sólidos totais e em suspensão foi realizada pelo método gravimétrico, utilizando-se uma mufla FANEM, a 550 °C e estufa FANEM, a 103 °C, conforme método descrito pela CETESB (1977).

l) Cloretos

A determinação de cloretos foi realizada pelo método titulométrico, utilizando-se nitrato de prata, conforme método descrito pela CETESB (1977).

m) Densidade

Segundo CHRISTENSEN et al. (1994), no caso dos líquidos percolados, existe uma boa correlação entre a condutividade e a densidade, dada pela Equação 3.1.

$$\text{Densidade (g/cm}^3\text{)} = 6,87 \cdot 10^{-6} \times \text{Condutividade (mS/m)} + 0,9982 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (3.1)$$

A densidade dos líquidos percolados foi determinada através de picnometria, utilizando-se picnômetros com 25 mL de capacidade volumétrica.

3.3.2 - Características dos líquidos percolados do aterro sanitário

Neste trabalho foi utilizado como efluente nos testes, o chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia – MG, entre os períodos de maio de 2003 a abril de 2004. As amostras utilizadas mostraram uma variação em sua biodegradabilidade (relação DBO₅/DQO), entre 0,1 e 0,53.

3.3.3 - Catalisador utilizado

Foi utilizado como fotocatalisador o Óxido de Titânio (TiO₂) P25 da Degussa, que tem as seguintes características: 50 m² /g de área BET, na forma de aglomerados de cerca de 0,1 µm, constituídos de minúsculas partículas de diâmetro da ordem de 30 nm.

3.3.4 - Lâmpadas utilizadas

Foram utilizadas duas lâmpadas distintas, uma lâmpada Lightex de alta pressão de 400W de potência e outra GE de média pressão de 250 W, com objetivo de se estudar a influência no processo fotocatalítico de cada uma destas fontes de irradiação.

3.4 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZADA COMO TRATAMENTO PRIMÁRIO DE CHORUME

Com o objetivo de se estudar a influência dos parâmetros operacionais inerentes ao processo fotocatalítico com TiO_2 , aplicado como tratamento a líquidos percolados, foram realizados 4 planejamentos experimentais e alguns testes específicos, como descrito a seguir.

3.4.1 - Procedimento experimental para os testes

Foram realizados vários testes de bancada, em diferentes condições operacionais e com diferentes amostras de líquidos percolados coletados, de forma a se estudar a eficiência do tratamento fotocatalítico em diversas condições, com o objetivo de se obter informações relevantes sobre as variáveis pertinentes ao processo fotocatálítico. Sendo assim, seguiu-se o procedimento descrito abaixo para a realização destes ensaios.

Uma amostra de 250 mL do chorume foi colocada em um bêquer de 600 mL, levada em banho maria com água a temperatura ambiente, de modo a se adaptar o chorume, e em seguida, de acordo com o experimento a ser realizado, foram ajustados os seguintes parâmetros:

- ✓ pH da amostra, com o auxílio de soluções concentradas de H_2SO_4 ;
- ✓ Massa do fotocalisador;
- ✓ Vazão de ar borbulhada;
- ✓ Tempo de reação.

A reação ocorreu em um reator esférico com fundo chato de aproximadamente 1 L e entrada lateral para a corrente de ar, tampado com um vidro relógio. A amostra foi iluminada por uma lâmpada, colocada a uma distância de 15 cm da superfície do líquido. Durante todo o tempo de reação a suspensão foi agitada com o auxílio de um agitador magnético (LABINCO L-32). A Figura 3.1 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado.

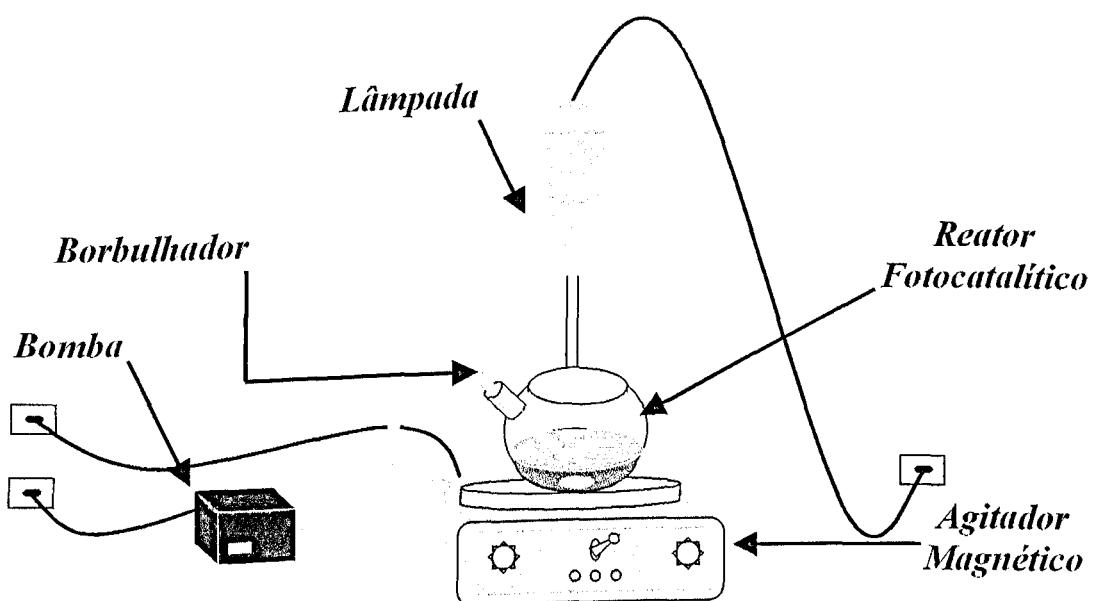


Figura 3.1: Esquema do arranjo experimental de bancada utilizado.

Depois de irradiadas as amostras foram filtradas à vácuo duas vezes, com auxílio de um funil de Büchner, sendo a primeira com papel de filtro teor de cinzas com diâmetro de 12,5 cm e a segunda com papel quantitativo (110 mm de diâmetro, porosidade 8,0 micron), para retirada de material grosso. Este procedimento de filtração foi chamado de padrão, a fim de facilitar a sua citação nos próximos itens.

3.4.2 - Efluente utilizado no 1º e 2º Planejamentos Experimentais

O chorume utilizado nos dois primeiros planejamentos, consistiu de uma mistura de líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia e coletado entre os meses de maio e outubro de 2003, ou seja, o que corresponde nesta região ao período mais seco do ano. Este efluente foi equalizado em um balde de 30 L, misturando-se aproximadamente 5 L de cada uma das 5 amostras, num total de 25 L, os quais após esta etapa retornaram novamente a frascos de polietileno, para adequada conservação. A Tabela 3.1 apresenta as datas de coleta das amostras utilizadas nesta mistura.

Tabela 3.1: Datas de coleta das amostras utilizadas na mistura de líquidos percolados utilizada no 1º e 2º planejamentos.

Amostras Utilizadas	Data de Coleta das Amostras
Amostra 1	13/05/03
Amostra 2	09/09/03
Amostra 3	15/10/03
Amostra 4	23/10/03
Amostra 5	30/10/03

3.4.3 - 1º Planejamento Experimental

Para se estudar quais seriam as melhores condições operacionais do processo, foi realizado um planejamento composto central, com 2 repetições do ponto central e com alfa de ortogonalidade de 1,4826. Este primeiro planejamento foi desenvolvido com base em testes preliminares realizados por (SANTOS, 2005) e em estudos similares encontrados na literatura (HERRMANN, 1999, MILLS et al., 1993a, CHO et al. 2002). Este planejamento foi constituído de 4 variáveis de entrada, que são: pH, tempo de irradiação (h), concentração do photocatalisador (g/L) e vazão de ar (mL/s). Os valores de pH utilizados foram: 3, 4 e 5. As concentrações de TiO₂ utilizadas foram: 1,5 g/L; 2,25 g/L e 3 g/L. Os tempos estudados foram: 2 h, 3h e 4 h. Os valores de vazão de ar foram: 1 mL/s; 1,5 mL/s e 2 mL/s. Estes testes foram todos realizados com uma lâmpada Lightex de alta pressão de 400 W, com um motor de indução trifásico (WEG IP 54) como fonte de ar comprimido e com amostras da mistura de líquidos percolados descrita no item anterior, tendo uma biodegradabilidade final, relação DBO₅/DQO igual a 0,53.

De modo a se analisar o desempenho de cada experimento, foram escolhidas como variáveis de resposta a remoção de DQO e a remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal do chorume.

Os diagramas de Pareto, mostrando a relevância dos parâmetros estudados a um certo nível de significância, foram obtidos com a ajuda do programa “Statistica for Windows 4.0”, usando o modelo quadrático. Além disso, optou-se pelo planejamento composto

central, pela possibilidade de se estudar respostas não lineares, porém com um número mais reduzido de experimentos do que o planejamento completo com três níveis.

A Tabela 3.2 mostra a matriz geral usada para o 1º planejamento experimental.

3.4.4 - 2º Planejamento Experimental

Com base nos resultados obtidos com o 1º planejamento experimental e em testes realizados com uma lâmpada GE de 250 W, foi desenvolvido um segundo planejamento composto central, com duas repetições do ponto central e com alfa de ortogonalidade de 1,2872. Este planejamento foi constituído de 3 variáveis de entrada, que são: tempo de irradiação (h), concentração do photocatalisador (g/L) e vazão de ar (mL/s). Os tempos estudados foram: 2 h, 4h e 6 h. As concentrações de TiO₂ foram: 0,5 g/L; 1 g/L e 1,5 g/L. Os valores de vazão de ar foram: 2 mL/s, 3 mL/s e 4 mL/s. Estes testes foram todos realizados com uma lâmpada GE de 250W, com um compressor (WEG IP 54) como fonte de ar comprimido e com amostras da mistura de líquidos percolados utilizada no planejamento anterior, tendo uma biodegradabilidade igual a 0,53, expressa através da relação DBO₅/DQO.

De modo a se analisar o desempenho de cada experimento, foram escolhidas novamente como variáveis de resposta a remoção percentual de DQO e a remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal do chorume.

Os diagramas de Pareto, mostrando a relevância dos parâmetros estudados a um certo nível de significância, foram obtidos com a ajuda do programa “Statistica for Windows 4.0” usando o modelo quadrático.

A Tabela 3.3 mostra a matriz geral usada para o 2º planejamento experimental.

Tabela 3.2: Condições operacionais dos testes realizados no 1º planejamento experimental.

EXPERIMENTOS	PARÂMETROS			
	pH	Tempo (h)	Concentração de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)
1	3	2	1,5	1
2	3	2	1,5	2
3	3	2	3	1
4	3	2	3	2
5	3	4	1,5	1
6	3	4	1,5	2
7	3	4	3	1
8	3	4	3	2
9	5	2	1,5	1
10	5	2	1,5	2
11	5	2	3	1
12	5	2	3	2
13	5	4	1,5	1
14	5	4	1,5	2
15	5	4	3	1
16	5	4	3	2
17	5,4826	3	2,25	1,5
18	2,5174	3	2,25	1,5
19	4	4,4826	2,25	1,5
20	4	1,5174	2,25	1,5
21	4	3	3,36195	1,5
22	4	3	1,13805	1,5
23	4	3	2,25	2,2413
24	4	3	2,25	0,7587
25	4	3	2,25	1,5
26	4	3	2,25	1,5

Tabela 3.3: Condições operacionais dos testes realizados no 2º planejamento experimental.

EXPERIMENTOS	PARÂMETROS		
	Tempo (h)	Concentração de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)
27	2	0,5	2
28	2	0,5	4
29	2	1,5	2
30	2	1,5	4
31	6	0,5	2
32	6	0,5	4
33	6	1,5	2
34	6	1,5	4
35	6,5744	1	3
36	1,4256	1	3
37	4	1,6436	3
38	4	0,3564	3
39	4	1	4,2872
40	4	1	1,7128
41	4	1	3
42	4	1	3

3.4.5 - 3º Planejamento Experimental

A partir dos resultados obtidos com o 2º planejamento experimental, foi desenvolvido um outro planejamento composto central, com duas repetições do ponto central e com alfa de ortogonalidade de 1,2872. Assim como o anterior, este planejamento foi constituído de 3 variáveis de entrada, que são: tempo de irradiação, concentração do fotocatalisador e vazão de ar. As concentrações de TiO₂ foram: 0,5 g/L; 1,5 g/L e 2,5 g/L. Os tempos estudados foram: 2 h, 4 h e 6 h. Os valores de vazão de ar foram: 1 mL/s, 2 mL/s e 3 mL/s. Estes testes foram todos realizados com uma lâmpada GE de 250W, com uma bomba de aquário

(AQUALIFE 200) como fonte de ar comprimido e com amostras de chorume coletado no dia 05/03/04, tendo este uma biodegradabilidade de 0,45.

A fim de se analisar o desempenho de cada ensaio, foram escolhidas como variáveis de resposta a remoção de DQO e a remoção da concentração de nitrogênio amoniacal do chorume.

Os diagramas de Pareto, mostrando a relevância dos parâmetros estudados a um certo nível de significância, foram obtidos com a ajuda do programa “Statistica for Windows 4.0”, usando o modelo quadrático.

A Tabela 3.4 mostra a matriz geral usada para o 3º planejamento experimental.

Tabela 3.4: Condições operacionais dos testes realizados no 3º planejamento experimental.

EXPERIMENTOS	PARÂMETROS		
	Tempo (h)	Concentração de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)
43	2	0,5	1
44	2	0,5	3
45	2	2,5	1
46	2	2,5	3
47	6	0,5	1
48	6	0,5	3
49	6	2,5	1
50	6	2,5	3
51	6,5744	1,5	2
52	1,4256	1,5	2
53	4	2,7872	2
54	4	0,2128	2
55	4	1,5	3,2872
56	4	1,5	0,7128
57	4	1,5	2
58	4	1,5	2

3.4.6 - 4º Planejamento Experimental

Este planejamento é idêntico ao anterior, ou seja, tem as mesmas variáveis tanto de entrada quanto de saída, nos mesmos níveis e utiliza dos mesmos equipamentos (fonte de ar comprimido e irradiação) e ferramentas computacionais para a sua interpretação estatística. A única diferença em relação ao 3º planejamento é que neste são utilizadas amostras de chorume coletado no dia 30/04/04, que tem uma relação DBO₅/DQO, igual a 0,48, no intuito de avaliar o comportamento destes parâmetros em relação a esta nova amostra.

A Tabela 3.6 a seguir mostra a matriz geral usada para o 4º planejamento experimental.

Tabela 3.6: Condições operacionais dos testes realizados no 4º planejamento experimental.

EXPERIMENTOS	PARÂMETROS		
	Tempo (h)	Concentração de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)
59	2	0,5	1
60	2	0,5	3
61	2	2,5	1
62	2	2,5	3
63	6	0,5	1
64	6	0,5	3
65	6	2,5	1
66	6	2,5	3
67	6,5744	1,5	2
68	1,4256	1,5	2
69	4	2,7872	2
70	4	0,2128	2
71	4	1,5	3,2872
72	4	1,5	0,7128
73	4	1,5	2
74	4	1,5	2

3.5 - PROCESSO FOTOCATALÍTICO COMO TRATAMENTO SECUNDÁRIO DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS ESTUDADOS

Foram feitos 4 ensaios utilizando-se diferentes processos como um pré-tratamento antes do processo fotocatalítico. Os processos de tratamento primário utilizados foram:

- ✓ Clarificação com solução de NaOH;
- ✓ Floculação utilizando-se cloreto férrico (ANDRADE, 2002).

Todos os testes foram realizados com amostras de chorume coletado no dia 30/04/04, tendo este uma biodegradabilidade, relação DBO₅/DQO, igual a 0,48.

Após cada pré-tratamento as amostras foram submetidas a análise de DQO, em seguida, uma alíquota de 250 mL foi retirada de cada amostra e fotocatalisada nas melhores condições observadas (Experimentos 2 e 3 do 4º Planejamento) a partir dos testes realizados anteriormente. Feito isso, estas amostras foram novamente submetidas a análise de DQO, e então devidamente armazenadas.

3.5.1 - Clarificação

O pré-tratamento utilizando a clarificação, foi feito análogo ao procedimento descrito em BESSA (2000). De acordo com este trabalho, tomou-se uma amostra de 300 mL do efluente, que teve seu pH acertado em 8 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 N; em seguida, esta foi deixada em repouso por uma hora para decantação. A amostra assim obtida, foi filtrada de acordo com o procedimento padrão. Uma nota importante, é que estas amostras clarificadas, após a análise de DQO, foram aciduladas com ácido sulfúrico concentrado até pH igual a 3, para serem utilizadas no processo fotocatalítico.

3.5.2 - Floculação

Para realização dos testes utilizando a floculação como tratamento primário, empregou-se o aparelho de “Jar Test” FANEM, mostrado na Figura 3.2, com capacidade de realização de seis ensaios simultâneos. Utilizou-se, como reatores, um bêquer de 600 mL de capacidade volumétrica. O equipamento é provido de seis pás agitadoras, com rotação

variando de 0 a 275 rpm, além de uma lâmpada fluorescente em sua base, para melhor visualização do processo de coagulação-flocação.

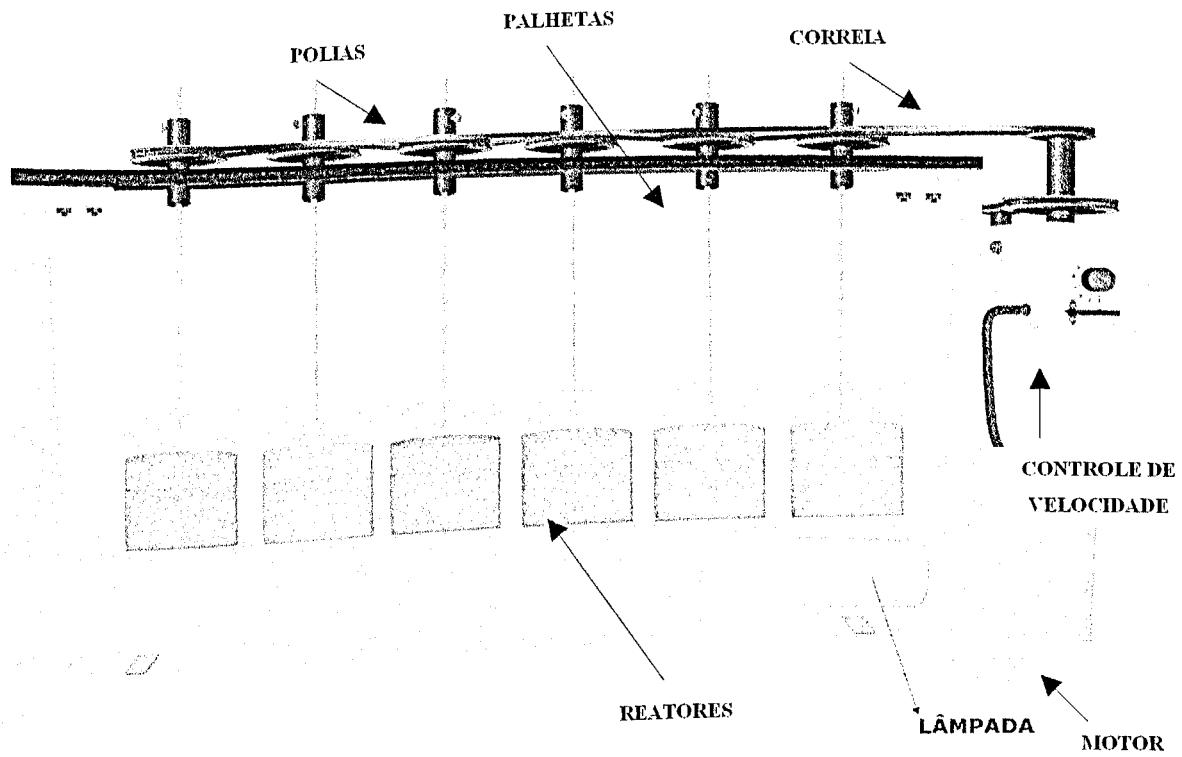


Figura 3.2 – Aparelho de “Jar Test”, utilizado nos testes com a flocação como tratamento primário.

Inicialmente aferiu-se a rotação dos agitadores com tacômetro digital SHIMPO DT-205 B. O aparelho de “Jar Test” possui em sua escala dez valores diferentes de rotação, entretanto, para a realização destes testes foram utilizadas somente 2 faixas de trabalho: uma faixa rápida, em período de tempo curto e outra lenta, em período de tempo mais prolongado. Por esse motivo foram adotadas as velocidades de rotações 1 e 10, que apresentaram, em média, 175 e 275 rpm, respectivamente. A curva de calibração do “Jar Test” está apresentada no Anexo G.

Em um béquer, de 600 mL de volume, eram adicionados 200 mL de líquidos percolados, com valor de pH previamente ajustado no valor igual a 8 com o auxílio de uma solução de NaOH. O equipamento era ligado e a velocidade de rotação elevada até o valor desejado (275 rpm). Em seguida o agente coagulante cloreto férreo P.A ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) era

adicionado, na dosagem pré-fixada (2,5 g/L), mantendo-se a velocidade de rotação (275 rpm), por tempo suficiente (aproximadamente 1 min) para que fosse observada a formação de microflocos no meio. Após este período de tempo, a velocidade de rotação era reduzida e mantida em um valor baixo (175 rpm) até que a taxa de crescimento do floco fosse, aproximadamente nula (tempo aproximado de 12 min). Após este período de tempo a agitação era interrompida. Em seguida as amostras eram deixadas em repouso, para que houvesse a sedimentação dos flocos formados, por um período de tempo de 1 h. Após este processo as amostras foram submetidas ao processo de filtração padrão, para a realização da análise de DQO.

A condição operacional de flocação utilizada nestes ensaios corresponde a melhor condição obtida em ANDRADE (2002), trabalhando com a caracterização de líquidos percolados e a utilização do processo de coagulação – flocação no tratamento primário de líquidos percolados, provenientes do aterro sanitário de Uberlândia - MG.

3.6 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS ESTUDADOS

Foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho para os melhores resultados produzidos com os quatro planejamentos experimentais e com os testes realizados utilizando-se um processo como pré-tratamento, além dos espectros dos líquidos percolados brutos, coletados durante o trabalho. Esta análise foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho PERKIN ELMER SPECTRUM 1000, e empregando-se o método do KBr.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados a seguir os resultados encontrados na caracterização dos líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do Município de Uberlândia-MG, bem como aqueles referentes ao processo fotocatalítico heterogêneo, aplicado no tratamento dos mesmos.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS PROVENIENTES DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE UBERLÂNDIA - MG

A Tabela 4.1 apresenta a caracterização físico-química dos líquidos percolados utilizados na realização do trabalho experimental, além da faixa de variação e dos valores médios para todas as amostras coletadas.

Tabela 4.1 – Caracterização fisico-química dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia - MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

Parâmetro/Dia de coleta	Estação Seca					Valores Médios	Estação Chuvosa			Valores Médios	Faixa de Variação
	13/05/03	09/09/03	15/10/03	23/10/03	30/10/03		05/03/04	31/03/04	30/04/04		
Vazão (L/h)	1385	898	1080	1071	1014	1089	10800	4590	3491	6294	898 - 10800
Temp. (°C)	28,0	31,0	28,0	31,0	31,0	29,8	25,5	25,0	28,0	26,2	25 - 31
pH	7,54	7,00	8,00	8,00	7,50	7,6	7,32	7,28	7,61	7,4	7 - 8
DQO (mg O ₂ /L)	14504	2400	4320	6400	4800	6484	1901	1228	1671	1600	1228 - 14504
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	1647	471	2246	654	1063	1216	817	588	891	765	471 - 2246
DBO ₅ /DQO	0,11	0,2	0,52	0,1	0,22	0,23	0,43	0,48	0,53	0,48	0,1 - 0,52
ST (mg/L)	11676	...	10134	11805	11355	11243	2994	27020	5712	11909	2994 - 27020
SV (mg/L)	3123	...	2321	3196	2809	2862	1249	24571	1608	9143	1249 - 24571
SST (mg/L)	235	...	2970	3430	2719	2339	3926	4272	3627	3942	235 - 4272
SSV (mg/L)	88,0	...	26,0	32,0	32,0	44,5	-	41,2	50,0	45,6	26 - 88
SDT (mg/L)	11441	...	7164	8374	8635	8904	-	22748	2085	12417	2085 - 22748
SDV (mg/L)	3034	...	2295	3164	2777	2818	1337	24530	1558	9142	1337 - 24530
Condutividade (mS/cm)	21200	10130	11800	18300	17200	15726	7650	18350	...	13000	7650 - 21200
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1760	2533	1553	2150	1847	1969	1300	1010	1180	1163	1010 - 2533
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	920	880	813	733	900	849	270	267	424	320	267 - 920
Cloreto (mg/L)	3420	4533	3925	1647	4025	3510	1163	1138	2007	1436	1138 - 4533
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1902	2000	2138	1606	1490	1827	394	498	818	570	394 - 2138
DBO ₅ / NH ₄ ⁺ -N	0,87	0,24	1,05	0,41	0,71	0,65	2,07	1,18	1,09	1,45	0,24 - 2,07
Fósforo (mg/L)	0,36	0,9	4,0	3,6	3,2	2,4	2,0	2,6	1,89	2,16	0,9 - 4,0
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	2724	2644	1200	1320	1116	1800	1572	792	800	1055	792 - 2724
Cromo (mg/L)	0,32	0,78	0,86	0,55	0,55	0,61	0,62	0,48	0,55	0,55	0,32 - 0,86
Zinco (mg/L)	0,11	0,18	0,11	0,17	0,1	0,13	0,1	0,03	0,03	0,05	0,03 - 0,18

... não determinado

- valor nulo

Na Tabela 4.1, pode-se verificar as características fisico-químicas dos líquidos percolados, com exceção de temperatura, pH e da concentração de zinco, apresentaram-se fora dos padrões de emissão estabelecidos pela legislação (CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM), apresentada no Anexo B, com concentrações superiores aos limites máximos estabelecidos. Assim, fica caracterizada a necessidade de tratamento desse efluente antes de seu lançamento no meio ambiente (corpo receptor).

4.1.1 –Vazão dos Líquidos Percolados

Comparando-se a vazão de líquidos percolados observada na Tabela 4.1, obtida neste trabalho no período entre maio de 2003 e abril de 2004, com aquela registrada nos trabalhos de ANDRADE (2002) e SANTOS (2003), pode-se concluir que esta vazão apresentou um significativo aumento em relação às anteriormente observadas nos trabalhos citados acima, o que pode, possivelmente, ser explicado pela maior quantidade de matéria orgânica aterrada a partir do inicio do ano 2002. Além disso, pode se constatar este fato com o elevado volume de líquidos percolados na estação chuvosa, como pode ser observado pela Figura 4.1.

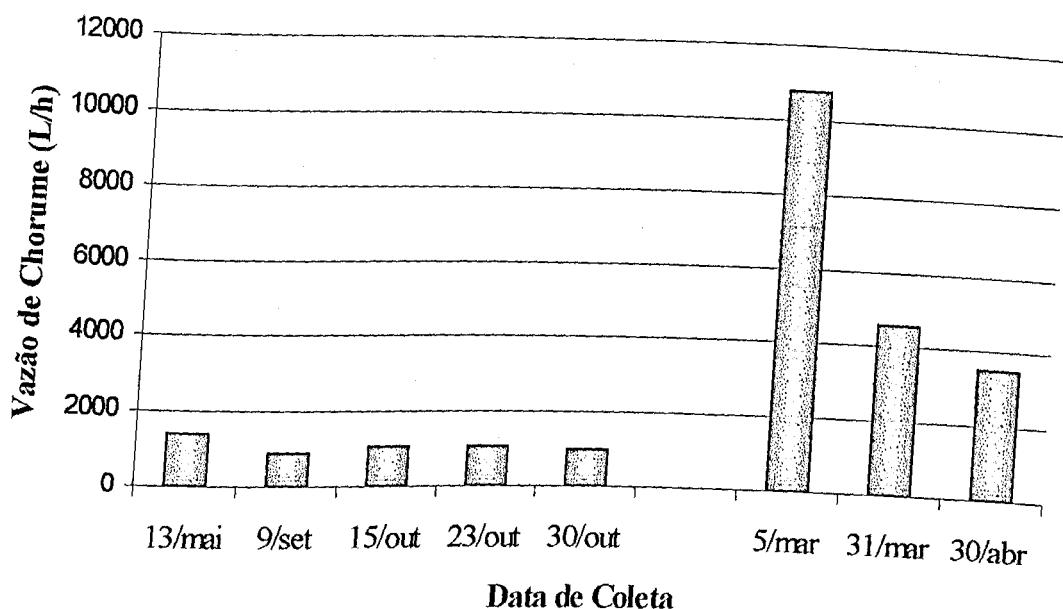


Figura 4.1: Variação da Vazão de chorume (L/h) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

4.1.2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Conforme dados apresentados na Tabela 4.1, as características físico-químicas dos líquidos percolados, apresentaram valores para o parâmetro DQO de 1228 mg O₂/L a 14504 mg O₂/L, para o parâmetro DBO₅, de 471 mg O₂/L a 2246 mg O₂/L, e com uma variação nos valores da relação DBO₅/DQO de 0,1 a 0,53, durante o período de realização do trabalho. No entanto, o valor de DQO registrado em 13/05/2003 pode ser descartado, já que este se mostrou muito elevado em relação as demais análises de DQO referentes as outras coletas. O valor mais baixo encontrado para a relação DBO₅/DQO foi de 0,10, sendo este referente a um chorume coletado no final da estação seca (23/10/2003) e o mais alto, DBO₅/DQO = 0,53, no final do período chuvoso (30/04/2004). Estes resultados estão em concordância com ANDRADE (2002) e SANTOS (2003), caracterizando os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia – MG, no período de agosto/2001 a junho/2002. Nesse estudo, observou-se que os parâmetros DQO e DBO₅

sofreram influência da precipitação pluviométrica, ou seja, nos meses de chuva houve um descréscimo brusco principalmente dos valores de DQO, que mantiveram-se abaixo dos valores observados no final da estação seca. A Figura 4.2 apresenta a variação da Demanda Química de Oxigênio (mg O₂/L) na estação seca e chuvosa.

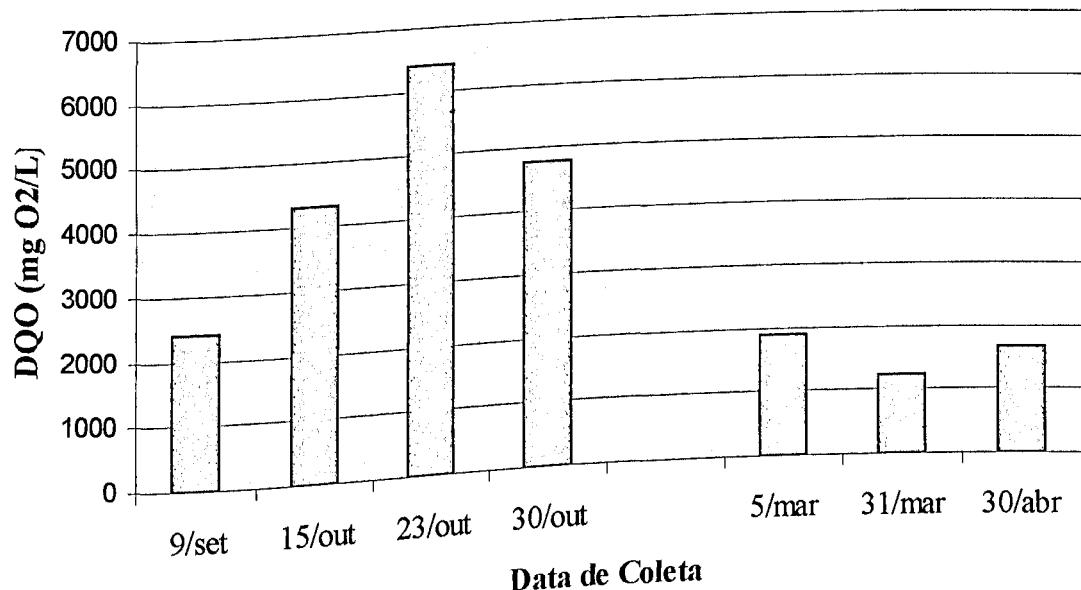


Figura 4.2: Variação da Demanda Química de Oxigênio (mg O₂/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

4.1.3 - Biodegradabilidade

A Figura 4.3 apresenta a variação da biodegradabilidade com a sazonalidade.

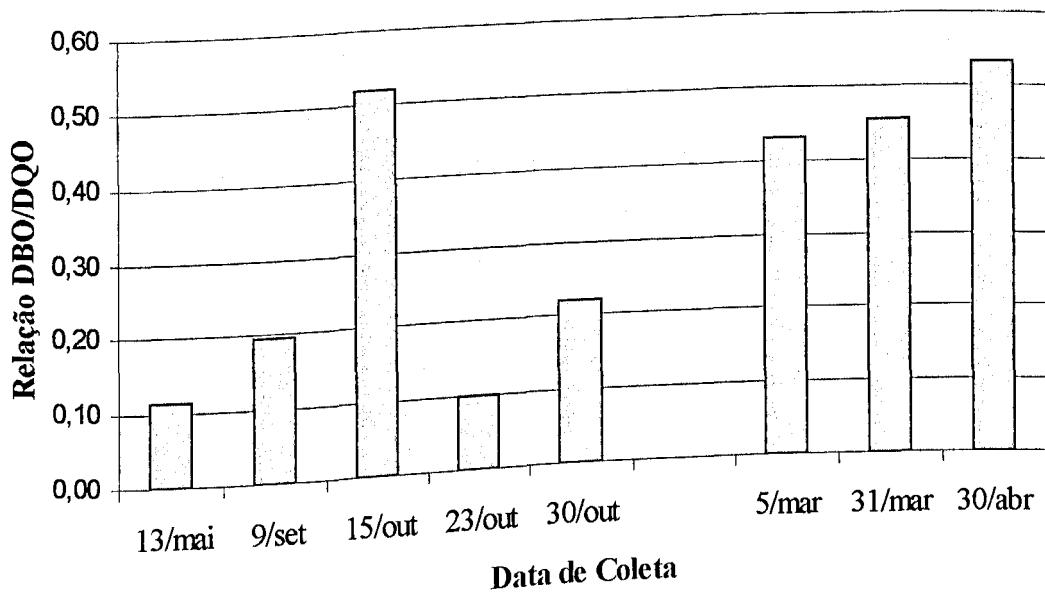


Figura 4.3: Variação da Biodegradabilidade com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

Como pode ser observado na Figura 4.3, a relação DBO₅/DQO apresenta-se variável ao longo do período de monitoramento, apresentando valores entre 0,1 e 0,52. Os valores mais baixos foram encontrados nos períodos de seca e os mais altos nos períodos chuvosos, com exceção do valor de biodegradabilidade registrado na coleta do dia 15/10/2003. Segundo ANDRADE (2002), este comportamento pode, possivelmente, ser devido a um aumento na concentração da matéria orgânica, entre as estações seca e chuvosa, alterando com isso a relação DBO₅/DQO dos líquidos percolados.

4.1.4 - pH

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.1, observa-se que os valores de pH dos líquidos percolados mantiveram-se entre 7 e 8. Os altos valores de pH observados, possivelmente, podem ser atribuídos à presença de espécies nitrogenadas e fosfatos, que contribuem para o aumento do valor deste parâmetro, em concordância com os resultados encontrados por ANDRADE (2002), caracterizando os líquidos percolados do município de

Uberlândia – MG. Nesse estudo, observou-se que os valores de pH apresentaram-se acima do esperado para um aterro sanitário que, teoricamente, está em fase acidogênica. Segundo ARRUDA et al. (1995), em sistemas de conversão da matéria orgânica como o aterro sanitário, pode-se esperar que, nas fases iniciais do processo de degradação, o pH apresente valores pequenos, em função da produção de ácidos orgânicos pelas bactérias hidrolíticas fermentativas, e que estes aumentem gradativamente com o tempo, devido ao consumo destes ácidos pelas bactérias metanogênicas.

4.1.5 – Cloretos

Observou-se também, pela Tabela 4.1, que as concentrações de íons cloreto apresentaram valores que variaram de 1138 mg/L a 5363 mg/L. Sendo assim, pode se notar um comportamento análogo ao da DQO, já que nos períodos secos foram observados os maiores valores deste parâmetro, enquanto que na estação chuvosa estes valores sofreram um significativo decréscimo, o que pode possivelmente ser explicado pela diluição causada pela infiltração da água no maciço, durante o período chuvoso. A Figura 4.4 abaixo apresenta a variação da concentração de cloretos (mg/L) com a sazonalidade.

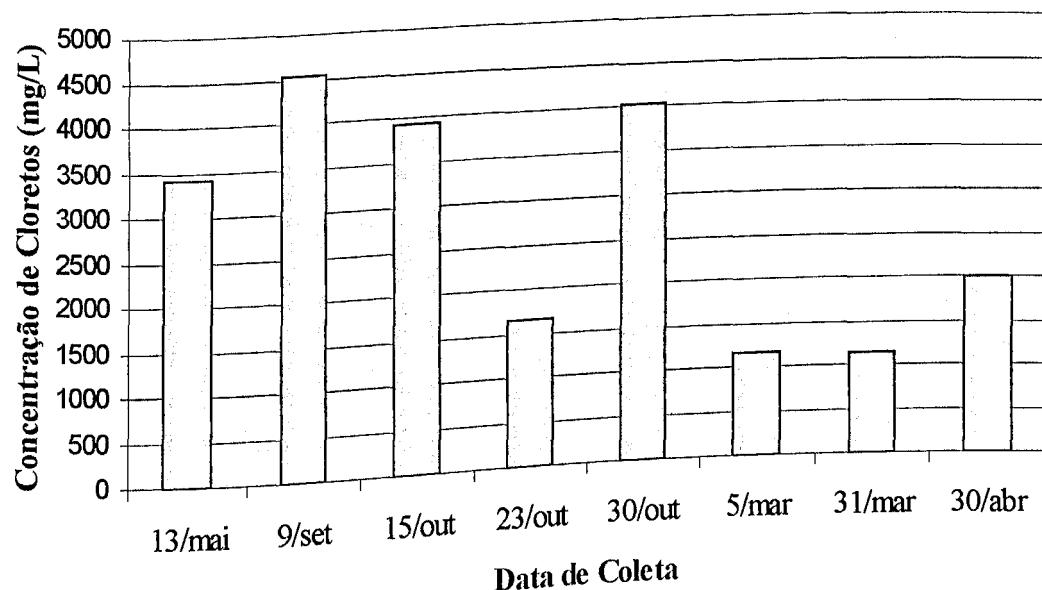


Figura 4.4: Variação da Concentração de Cloretos (mg/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

4.1.6 – Metais Pesados

Foram monitorados os seguintes metais pesados: cromo, cobre, zinco e manganês. Através da metodologia empregada foram detectados: cromo e zinco, conforme resultados apresentados na Tabela 4.1. A não detecção de outros metais, não é indicativa da não existência deles nos líquidos percolados em estudo, mas sim da limitação da metodologia empregada na detecção desses metais. Pelos dados encontrados, verifica-se que a concentração de cromo variou entre valores de 0,48 mg/L a 0,86 mg/L, ou seja, acima do limite estabelecido pela legislação que é de 0,5 mg/L (COPAM nº10, 1986). O metal zinco apresentou valores que variaram entre 0,03 mg/L a 0,18 mg/L, ou seja, bem abaixo do limite de emissão, que é de 5,0 mg/L (COPAM nº10, 1986). As baixas concentrações de metais observadas, provavelmente, podem estar relacionadas com as características básicas dos líquidos percolados. Uma vez que os valores de pH apresentaram-se entre 7 e 8 os metais podem estar presentes não no meio líquido e sim no solo, na forma precipitada como oxi-hidróxidos de baixa mobilidade (quando se considera a predominância de processos

aeróbios), ou mesmo na forma de sulfetos e sulfatos, quando se consideram os fenômenos anaeróbios, em concordância com trabalhos realizados por FORGIE (1988); MORALES (2002); ANDRADE (2002).

4.1.7 – Alcalinidade e Acidez

Observa-se na Tabela 4.1 que os valores de alcalinidade e acidez variaram respectivamente de 267 mg CaCO₃/L a 920 mg CaCO₃/L e de 1010 mg CaCO₃/L a 2753 mg CaCO₃/L. Estes valores tanto de alcalinidade quanto de acidez, podem ser considerados muito baixos em relação aos encontrados em ANDRADE (2002) e SANTOS (2003), o que pode ser explicado pelo próprio processo de estabilização da matéria orgânica, já que este aterro se encontra em fase instável de estabilização, tendendo à fase metanogênica, onde os valores de alcalinidade e acidez são normalmente mais baixos, sugerindo uma menor atividade em função da menor disponibilidade de material orgânico (ARRUDA et al., 1995). Além disso, a alcalinidade e acidez sofrem influência da precipitação pluviométrica, ou seja, nos meses de chuva houve um descrédito significativo dos valores destes parâmetros, que mantiveram-se abaixo dos valores observados no final da estação seca, como pode ser observado pelas Figura 4.5 e Figura 4.6, que mostram respectivamente a variação da alcalinidade e da acidez com a precipitação pluviométrica.

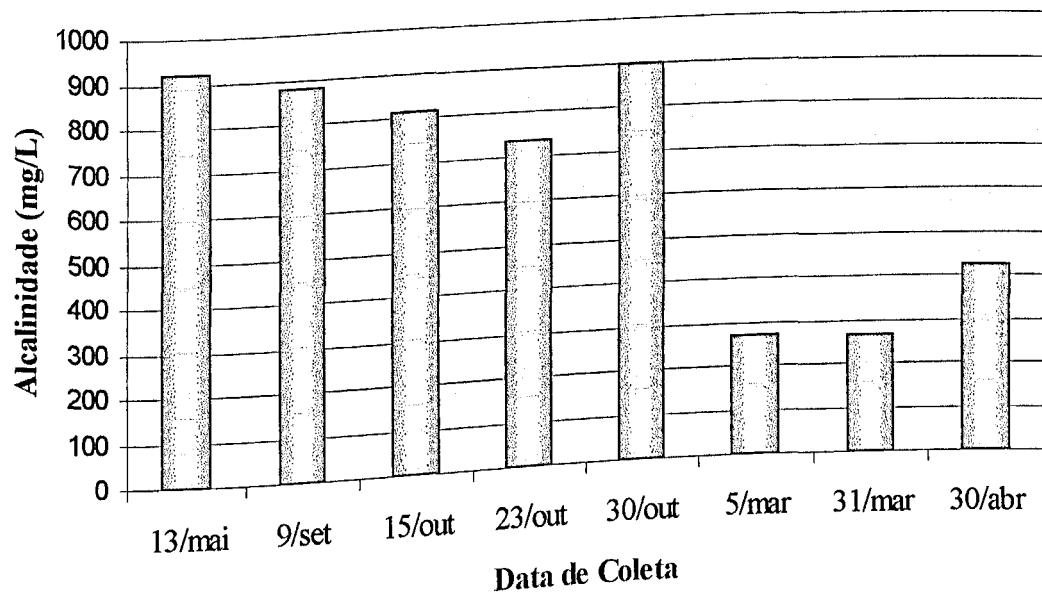


Figura 4.5: Variação da Alcalinidade (mg CaCO₃/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

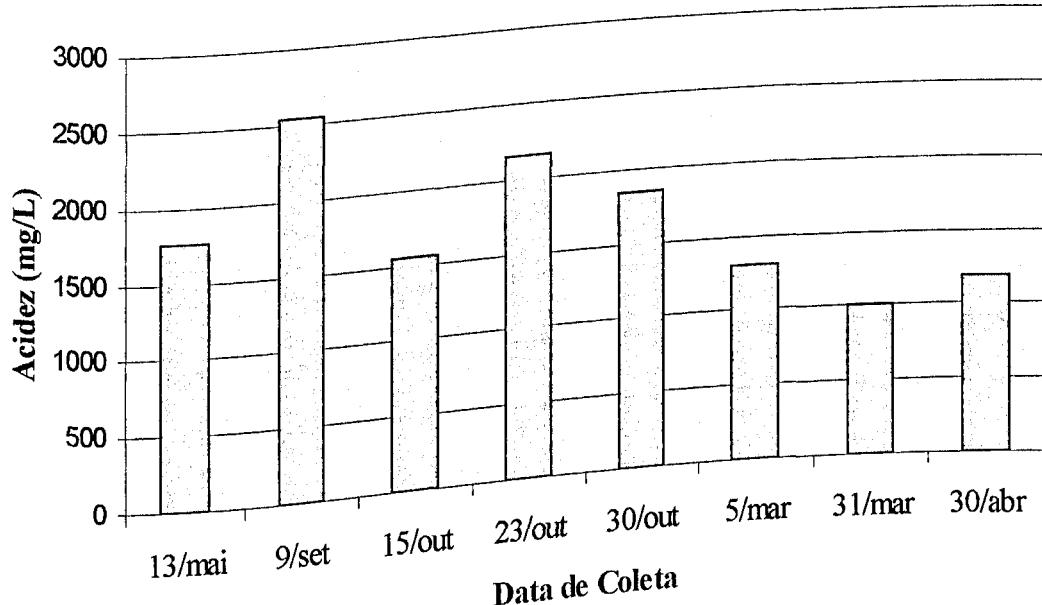


Figura 4.6: Variação da Acidez (mg CaCO₃/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

4.1.8 – Densidade

A densidade dos líquidos percolados estudados apresentou valores de 1,07 g/mL a 1,25 g/mL. Estes valores podem, possivelmente, ser atribuídos à presença de sais dissolvidos no meio líquido, dentre eles cloretos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos. A presença destes sais é também possivelmente indicada pelos altos valores encontrados para os sólidos dissolvidos totais (SDT), com concentrações que variaram entre 2085 mg/L a 22748 mg/L. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por ANDRADE (2002). Segundo a autora, uma densidade experimental superior a da água ($d = 1 \text{ g/cm}^3$, $T = 4^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$) pode, possivelmente, ser atribuída à presença de cloretos, fosfatos, bicarbonatos e outros sais presentes nos líquidos percolados.

4.1.9 – Nitrogênio Amoniacal

A concentração de nitrogênio amoniacal também mostrou-se elevada, como pode ser observado na Tabela 4.1, com forte dependência da sazonalidade. Os valores encontrados foram: 394 mg/L a 2138 mg/L. Isto possivelmente pode ser devido a um aumento da concentração da matéria orgânica presente no aterro sanitário, no período compreendido entre a estação seca e chuvosa, em decorrência de uma maior lixiviação, promovida por uma maior infiltração de água, e/ou a existência de um processo de desestruturação da população anaeróbia presente, o que causaria um comprometimento da cinética de degradação da matéria orgânica, aumentando possivelmente outras formas nitrogenadas, em detrimento da espécie amoniacal. Estes resultados também foram obtidos por ANDRADE (2002), que observou, com o início das chuvas, uma diminuição da concentração de N-NH_4^+ , como pode ser observado pela Figura 4.7 a seguir.

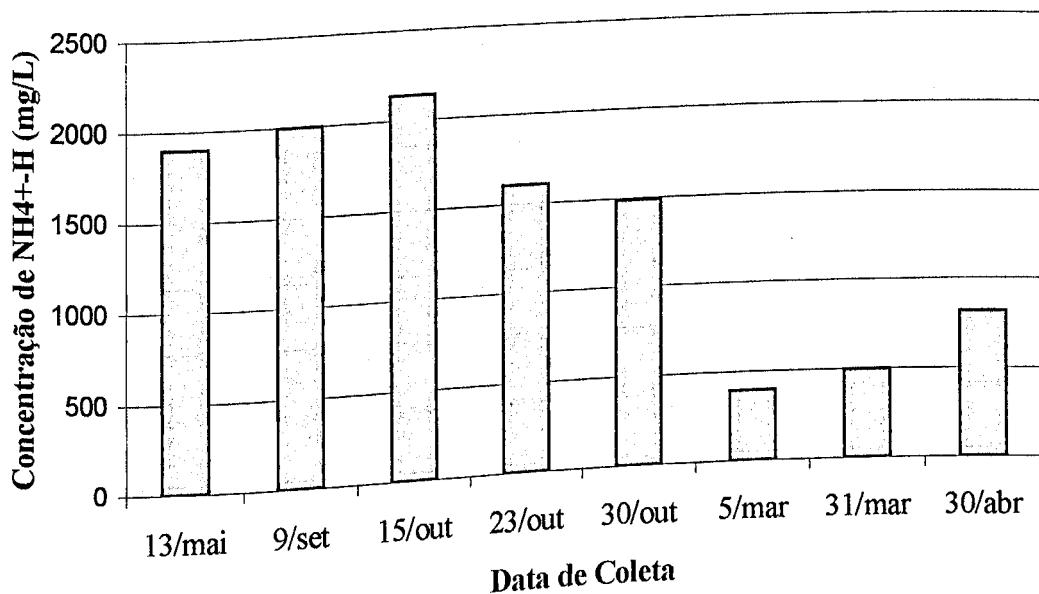


Figura 4.7: Variação da Concentração de Nitrogênio Amoniacal (mg/L) com a sazonalidade, para as amostras de líquidos percolados coletados no aterro sanitário de Uberlândia – MG, no período de maio/2003 a abril/2004.

Pela observação de parâmetros como pH, DQO, DBO₅, NH₄⁺, metais e ácidos graxos voláteis, pode-se concluir que os líquidos percolados estudados apresentaram comportamento semelhante a líquidos percolados gerados em fase de estabilização da matéria orgânica, porém entre as estações seca e chuvosa ocorre uma mudança em suas características, em concordância com o estudo realizado por ANDRADE (2002), caracterizando os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia - MG.

4.1.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os líquidos percolados, provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia - MG

A Figura 4.8 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de líquidos percolados brutos utilizadas nos testes realizados neste trabalho.

Através da Figura 4.8 observa-se que há uma variação significativa da intensidade das bandas, na região entre 1400 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹. Apesar dos espectros de absorção na região do infravermelho não serem quantitativos, observa-se o aparecimento de bandas

difusas nos espectros observados. O aspecto difuso destas bandas pode ser atribuído à presença de pouca matéria orgânica, segundo ANDRADE (2002).

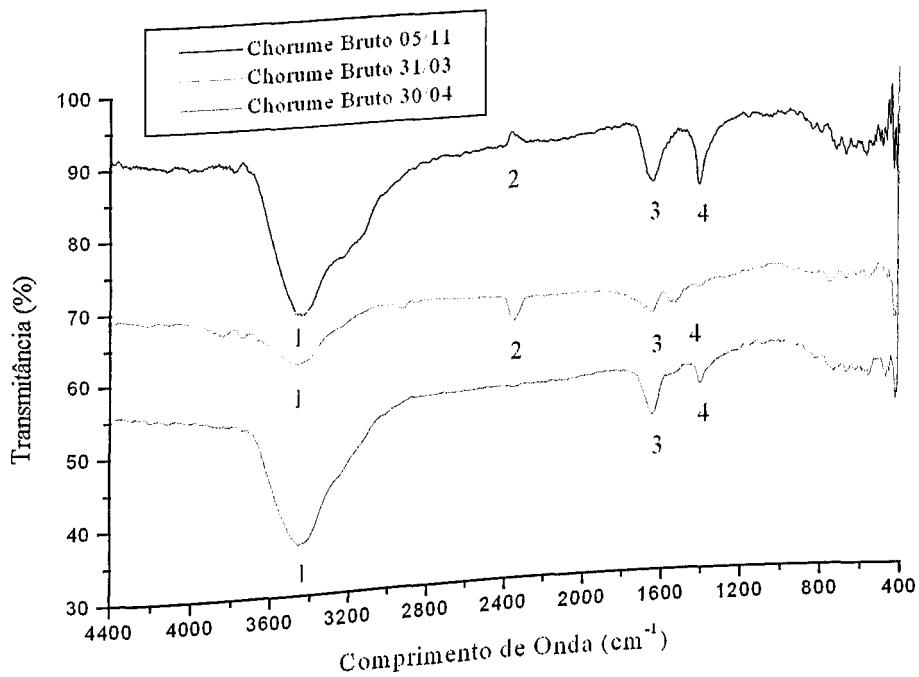


Figura 4.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de líquidos percolados brutos, utilizadas nos planejamentos experimentais neste trabalho.

Devido à semelhança apresentada pelos espectros escolheu-se aquele referente a mistura de chorumes do dia 05/11/2003, para melhor identificação das bandas presentes, no qual observa-se a existência de quatro bandas características nos espectros de absorção na região do infravermelho. Segundo SMITH (1999), ANDRADE (2002), essas bandas podem receber diferentes atribuições.

A banda de número 1, na região de 3440 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações das seguintes ligações:

- ✓ O-H: álcoois, fenóis e/ou ácidos carboxílicos;
- ✓ N-H: aminas primárias e/ou secundárias aromáticas.

A banda de número 2, que apresentou sinal na região de 2355 cm^{-1} , pode ser relacionada às vibrações das ligações de CO_2 , já que este gás é adsorvido durante a análise

de absorção na região do infravermelho, não sendo este pico atribuído à sua presença na amostra.

A banda de número 3, na região de 1600 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações das seguintes ligações:

- ✓ N-H: amidas secundárias;
- ✓ N-O: nitritos;
- ✓ C=C: alcenos;
- ✓ C-O: compostos carboxilados;
- ✓ N-H: amidas primárias, secundárias e/ou terciárias;
- ✓ N-H: aminas primárias saturadas e/ou aromáticas.

A banda de número 4, na região de 1402 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações das seguintes ligações:

- ✓ C-O-C: éteres;
- ✓ C-O: cetonas;
- ✓ C-O: ácidos carboxílicos;
- ✓ C-C-O: ésteres aromáticos;
- ✓ C-N: amidas secundárias;
- ✓ C-N: aminas primárias e/ou secundárias aromáticas.
- ✓ C-H: aldeídos;
- ✓ C-O: compostos carboxilados;
- ✓ C-N: amidas primárias;
- ✓ S-O: sulfatos e/ou compostos sulfonados;
- ✓ N-O: nitratos.

Pela observação dos espectros de absorção na região do infravermelho apresentados na Figura 4.7 e pela possível identificação de suas bandas, pode-se concluir que os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia - MG apresentam-se com uma composição bastante diversificada, sendo um efluente bastante complexo, em concordância com os resultados encontrados por ANDRADE (2002).

4.1.11 – Resumo da caracterização dos líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia - MG

Com base nos resultados de caracterização observados na Tabela 4.1, pode-se afirmar que os líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia apresentaram comportamento semelhante a líquidos percolados gerados em fase de estabilização da matéria orgânica, nos períodos secos. Esta estabilização pode ser observada pelos altos valores de pH, baixos valores de DQO e DBO₅, baixas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV's) e metais, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal (NH₄⁺-N). Esta observação está em concordância com ANDRADE (2002) caracterizando, de forma geral e ampla, os líquidos percolados provenientes do referido aterro sanitário.

Os resultados encontrados são significativos, pois fornecem elementos para a escolha de métodos de tratamento para os líquidos percolados, provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia - MG, já que o mesmo encontra-se em fase de envelhecimento, com tendência à estabilização e consequente diminuição da biodegradabilidade dos líquidos percolados formados, ocorrendo variações na composição dos líquidos percolados com forte dependência da sazonalidade. Estes resultados também justificam a busca por processos de tratamento com tecnologia mais avançada, pois os processos biológicos de tratamento já utilizados e estudados não se mostraram muito eficientes (ANDRADE, 2002).

4.2 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZADA COMO TRATAMENTO PRIMÁRIO DE CHORUME

Neste trabalho para a investigação do processo photocatalítico com TiO₂, foram escolhidas as seguintes variáveis como foco de estudo: a concentração do catalisador, o pH do efluente, a vazão de ar e o tempo de irradiação.

Com isso, foram realizados 4 planejamentos experimentais distintos, de forma a se encontrar as melhores condições de operação para os parâmetros do processo photocatalítico

com TiO₂ (Degussa P25), aplicado como tratamento ao líquido percolado proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG.

4.2.1 - 1º Planejamento Experimental

Com o objetivo de se avaliar o desempenho da fotocatálise em relação aos parâmetros de operação estudados, foi realizado um primeiro planejamento como descrito no capítulo anterior. A Tabela 4.2 apresenta os valores dos parâmetros analisados na caracterização do esfente bruto utilizado nestes testes.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros analisados na caracterização da mistura de líquidos percolados coletados entre maio e outubro de 2003, utilizada no 1º planejamento experimental.

Parâmetros	Valores Obtidos
pH	7,70
DQO (mg O ₂ /L)	4800
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	2553
DBO ₅ /DQO	0,53
ST (mg/L)	11574
SV (mg/L)	2973
SST (mg/L)	4075
SSV (mg/L)	43
SDT (mg/L)	7499
SDV (mg/L)	2930
Conduvidade (mS/cm)	17030
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1635
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	2753
Cloreto (mg/L)	800
Nitrogênio Ammoniacal (mg/L)	5363
Fósforo (mg/L)	4,3
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	1635
Cromo (mg/L)	68
Zinco (mg/L)	0,55
	0,08

A Figura 4.9, mostra o diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, a um nível de significância de 95%. A partir da Figura 4.9, podemos observar que com relação aos valores ótimos dos parâmetros analisados, apenas o pH e a interação

entre a concentração de catalisador e a vazão de ar se mostraram como variáveis relevantes em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%.

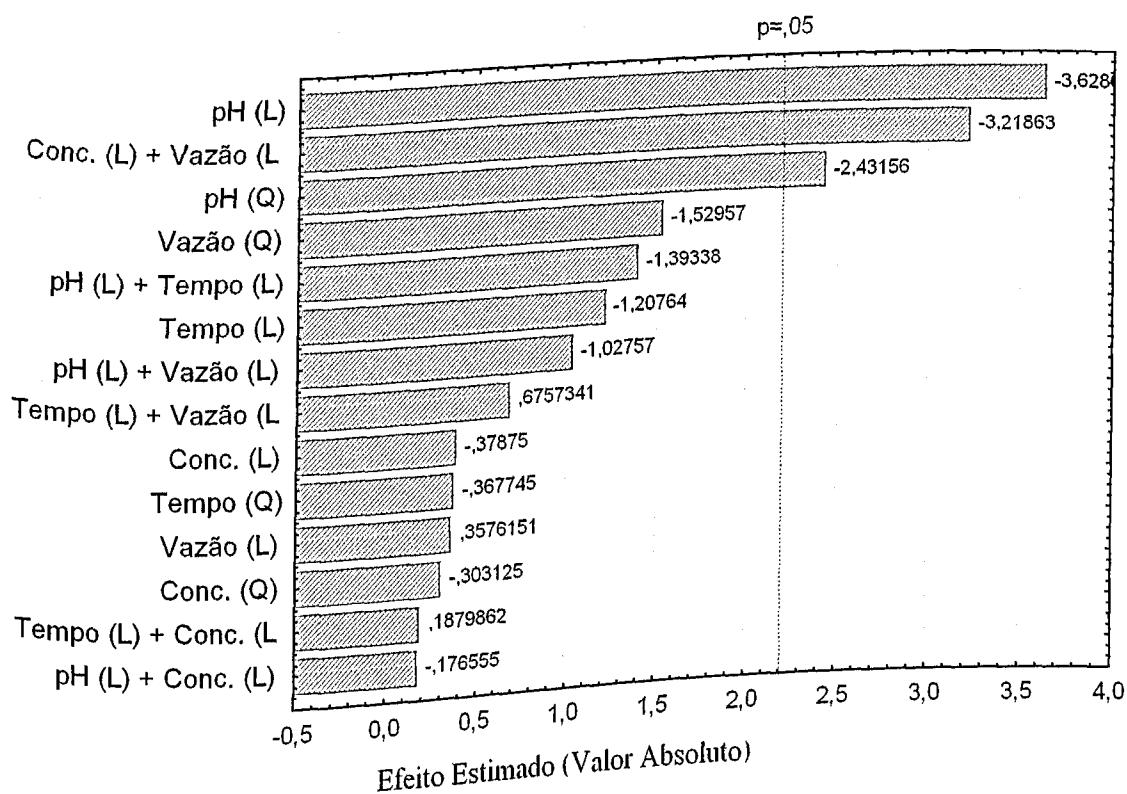


Figura 4.9: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 1º planejamento.

Com isso, a partir da Figura 4.9, pode-se afirmar em relação à remoção percentual de DQO, que o valor ótimo de pH para o processo fotocatalítico é de 3, nas condições experimentais adotadas, o que esta de acordo com os resultados obtidos por CHO et al. (2002) e WEICHGREBE et al., 1993 (*apud* OLLIS e AL-EKABI, 1993). No entanto, CHO et al. (2002) encontrou para o chorume utilizado em seu trabalho, melhores resultados também em meio ácido, porém com pH igual a 4, possivelmente, por causa das características peculiares do líquido percolado estudado em seu trabalho.

Outra informação importante obtida com estes ensaios, é que a interação entre as variáveis concentração de catalisador e a vazão de ar, também mostrou-se relevante a um nível de significância de 95%, como mostra a Figura 4.9. Sendo encontrados os melhores

resultados em relação à interação entre estas variáveis, tanto com uma concentração de catalisador máxima e uma vazão de ar mínima (Experimento 3), quanto com uma concentração de catalisador mínima e uma vazão de ar máxima (Experimento 2), ambos em pH igual a 3 e com tempo de exposição de 2 horas, como mostrado pela Tabela 4.3. Não existem na literatura, trabalhos que avaliem a influência das interações entre as variáveis inerentes ao processo fotocatalítico com TiO₂, logo não temos em mãos, meios para comparação das informações obtidas com estes resultados.

Tabela 4.3: Resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos com os ensaios realizados no 1º planejamento experimental.

Experimentos	Parâmetros				Remoção Percentual (%)	
	pH	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	DQO	Nitrogênio Amoniacal
1	3	2	1,5	1	22	0
2	3	2	1,5	2	34	4
3	3	2	3	1	32	11
4	3	2	3	2	21	-1
5	3	4	1,5	1	24	-1
6	3	4	1,5	2	29	-1
7	3	4	3	1	26	-1
8	3	4	3	2	25	-3
9	5	2	1,5	1	24	6
10	5	2	1,5	2	23	4
11	5	2	3	1	26	6
12	5	2	3	2	17	-9
13	5	4	1,5	1	13	-1
14	5	4	1,5	2	20	-4
15	5	4	3	1	19	-3
16	5	4	3	2	11	-7
17	5,4826	3	2,25	1,5	14	21
18	2,5174	3	2,25	1,5	21	-2
19	4	4,4826	2,25	1,5	26	-23
20	4	1,5174	2,25	1,5	24	3
21	4	3	3,36195	1,5	24	4
22	4	3	1,13805	1,5	23	-9
23	4	3	2,25	2,2413	19	8
24	4	3	2,25	0,7587	28	1
25	4	3	2,25	1,5	27	-2
26	4	3	2,25	1,5		

Os resultados obtidos com este planejamento, forneceram valores para a remoção percentual de DQO aproximadamente entre 11% e 34% (Experimento 16 e 2), e para a remoção de nitrogênio amoniacal entre -23% e 21 % (Experimento 19 e 17). Para melhor visualização dos resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos com testes realizados neste planejamento e resumidos na Tabela 4.3 acima, foram construídas respectivamente as Figuras 4.10 e 4.11.

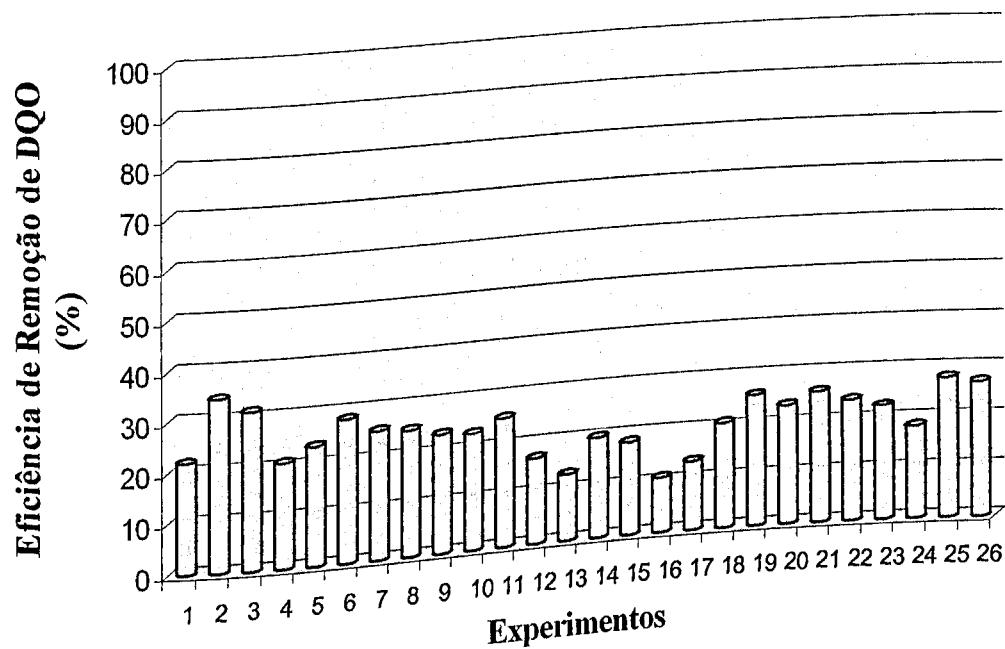


Figura 4.10: Remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 1º planejamento experimental.

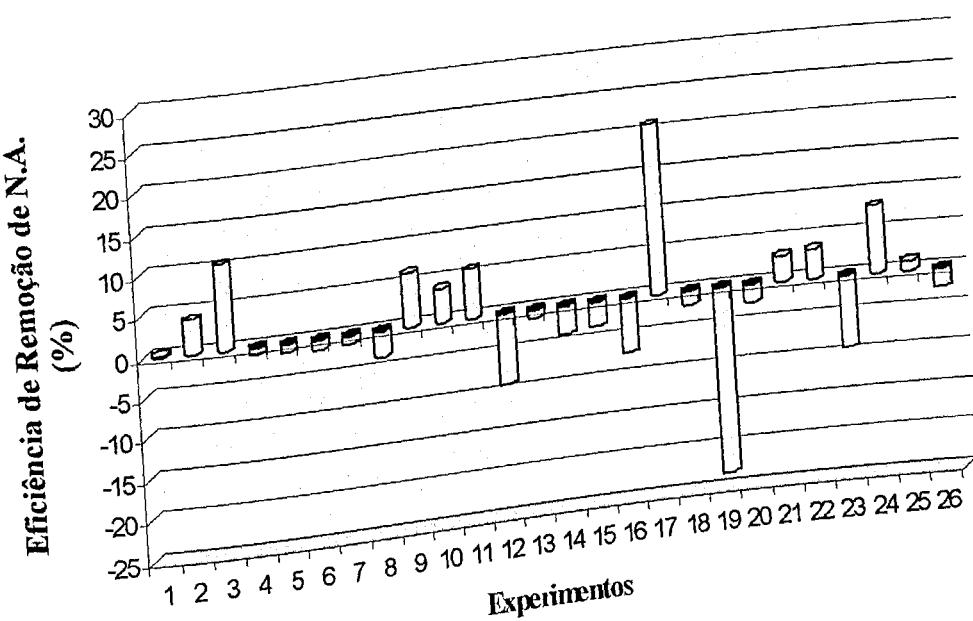


Figura 4.11: Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 1º planejamento experimental.

Como pode se observar pela Figura 4.11, foram obtidos muitos resultados com acréscimo da concentração de nitrogênio amoniacal, o que pode ser um indício de que o processo de degradação da matéria orgânica, obtido com a fotocatálise (TiO_2), possa estar liberando compostos nitrogenados na solução, como por exemplo nitritos (NO_3^-), nitratos (NO_2^-) e até mesmo nitrogênio na forma amoniacal, ou seja, na forma de amônia (NH_4^+). Este processo de liberação destes compostos, pode estar ocorrendo através da redução de compostos nitrogenados com alto peso molecular (PM) a substâncias simples como CO_2 , H_2O e nitrogenados (NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+), pela sua completa mineralização, como encontrado em HOIGNÉ, 1990 (*apud* VIONE et al., 2001) e VIONE et al., 2001.

Para os valores ótimos dos parâmetros analisados, em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal, foi observado que apenas o tempo de exposição e a vazão de ar se mostraram como variáveis relevantes, a um nível de significância de 95%, como pode se observar pela Figura 4.12, que mostra o diagrama de Pareto em relação à remoção de nitrogênio amoniacal, para todas as variáveis e suas possíveis interações.

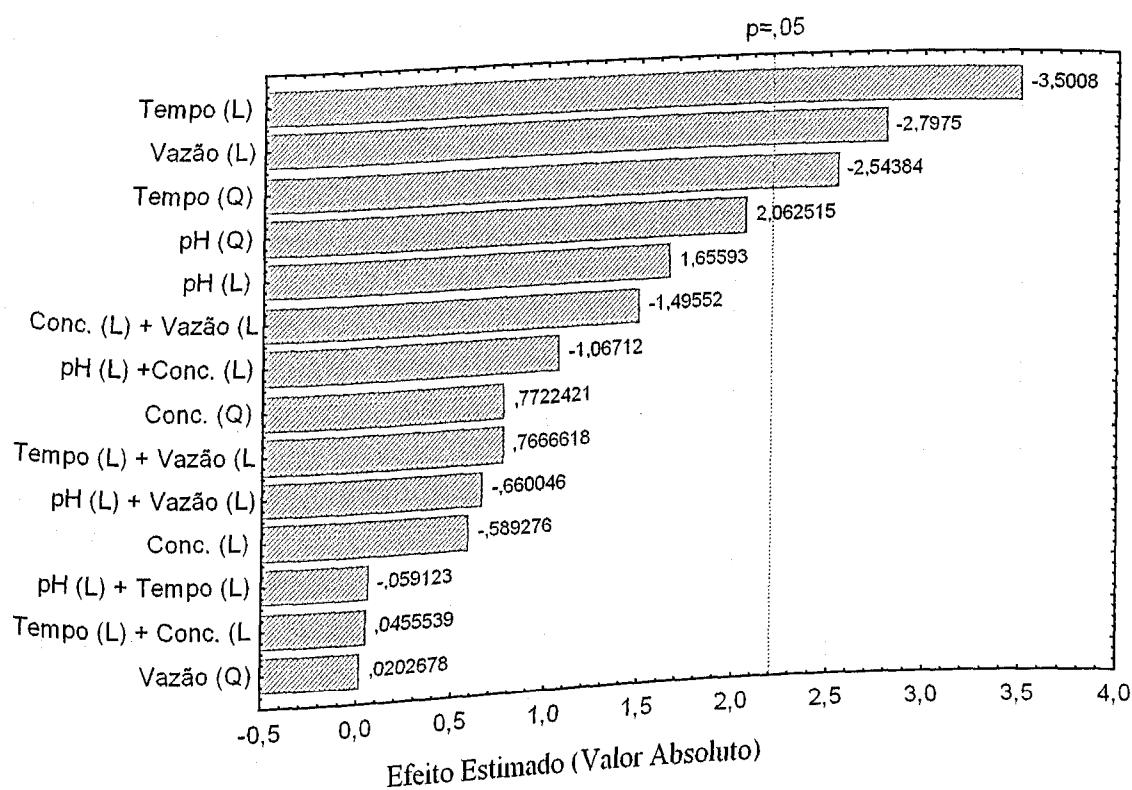


Figura 4.12: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção percentual da concentração de nitrogênio amoniacal, a um nível de significância de 95%, para o 1º planejamento experimental.

A partir dos dados da Tabela 4.3 e da Figura 4.12, podemos concluir que os melhores resultados, referentes aos parâmetros tempo de irradiação e vazão de ar, em relação à remoção de nitrogênio amoniacal, foram obtidos respectivamente com um tempo mínimo (2 h) e com uma vazão também mínima (1 mL/s).

Os resultados obtidos em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal mostraram-se conclusivos, no entanto, optou-se por não adotar ainda estes valores como os níveis ótimos para estes parâmetros, antes de testá-los novamente no 2º planejamento.

4.2.2 - 2º Planejamento Experimental

Foi realizado um novo planejamento experimental, a partir das informações obtidas com os resultados do anterior. Neste planejamento o pH foi mantido no valor igual a 3, já que foi observado no 1º planejamento que este valor é o mais adequado para a fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento dos líquidos percolados, neste trabalho experimental, o que se encontra em concordância com outros trabalhos apresentados na literatura (CHO et al., 2002; WEICHGREBE et al. 1993 *apud* OLLIS e AL-EKABI, 1993).

Os melhores resultados obtidos no 1º planejamento, foram conseguidos nestas duas condições, tanto com uma concentração de catalisador máxima e uma vazão de ar mínima (Experimento 3), quanto com uma concentração de catalisador mínima e uma vazão de ar (Experimento 2), ambos em pH igual a 3 e com tempo de exposição de 2 horas. No entanto, optou-se por testar a concentração de catalisador em níveis inferiores ao mínimo (1,5 g/L) testado anteriormente, assim como, testar a vazão de ar em níveis superiores ao máximo (2 mL/s) utilizado no 1º planejamento. Esta decisão, de testar uma concentração de catalisador menor e uma vazão de ar maior e não o contrário, foi tomada baseada no fato de que o fotocatalisador tem um custo comparativamente maior que o da aeração, e também por haver a possibilidade de se utilizar formas alternativas de aeração do sistema sem grandes custos, como por exemplo, através de quedas ou cachoeiras artificiais no caso de sistemas em escala real, ou através de uma boa agitação no caso de sistema em escala piloto.

Uma outra modificação em relação ao planejamento anterior, foi testar uma faixa maior de tempo de irradiação, apesar dos melhores resultados encontrados com os testes anteriores, serem com um tempo mínimo de exposição (2 h).

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de remoção percentual de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental. Estes resultados forneceram valores para a remoção percentual de DQO aproximadamente entre 3% e 22% (Experimento 39 e 33), e para a remoção percentual de nitrogênio amoniacal entre -21% e 29% (Experimento 37 e 41).

Tabela 4.4: Resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental.

Experimentos	Parâmetros			Remoção Percentual (%)	
	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	DQO	Nitrogênio Amoniacal
27	2	0,5	2	19	1
28	2	0,5	4	20	19
29	2	1,5	2	20	-7
30	2	1,5	4	5	2
31	6	0,5	2	21	-7
32	6	0,5	4	5	-6
33	6	1,5	2	22	-7
34	6	1,5	4	5	-4
35	6,5744	1	3	12	-5
36	1,4256	1	3	4	-11
37	4	1,6436	3	9	-21
38	4	0,3564	3	5	-5
39	4	1	4,2872	3	2
40	4	1	1,7128	13	-8
41	4	1	3	11	29
42	4	1	3	6	-5

Para melhor visualização dos resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos com testes realizados neste planejamento e resumidos na Tabela 4.4, foram construídas respectivamente as Figuras 4.13 e 4.14.

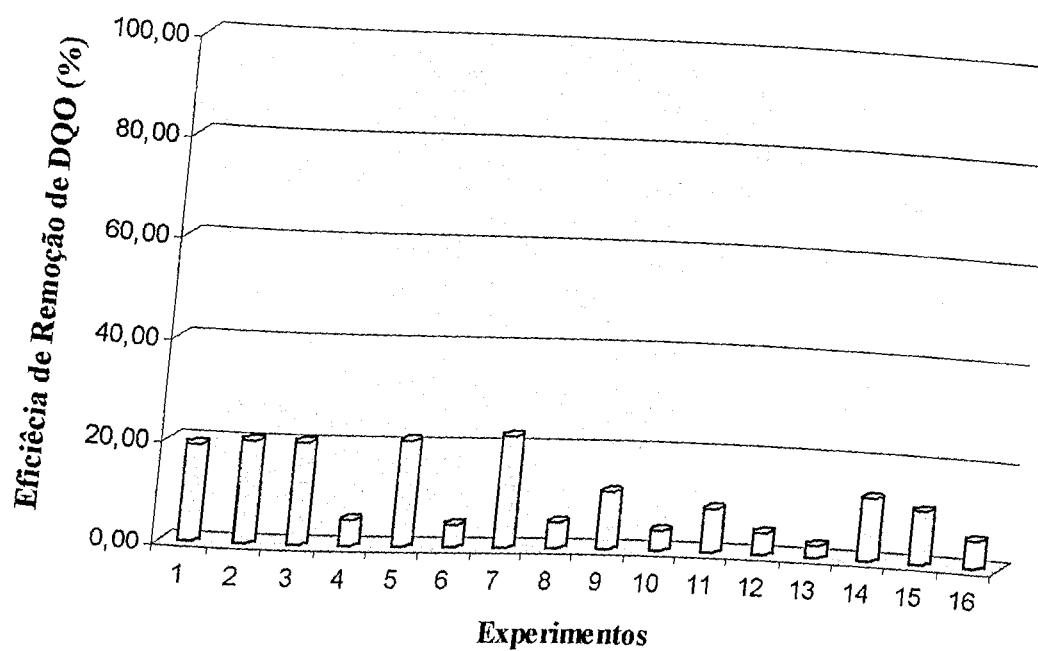


Figura 4.13: Eficiência de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental.

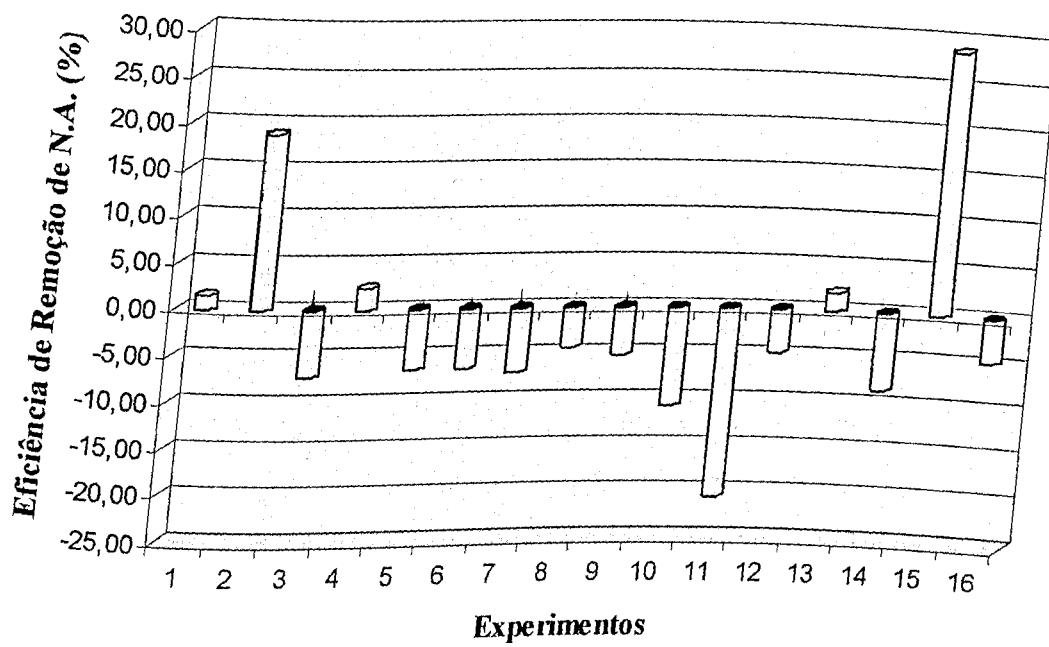


Figura 4.14: Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 2º planejamento experimental.

A Figura 4.15 abaixo apresenta o diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, a um nível de significância de 95%. Observa-se que com relação aos valores ótimos dos parâmetros investigados, pode se dizer que apenas a forma linear da variável vazão de ar se mostrou relevante em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%.

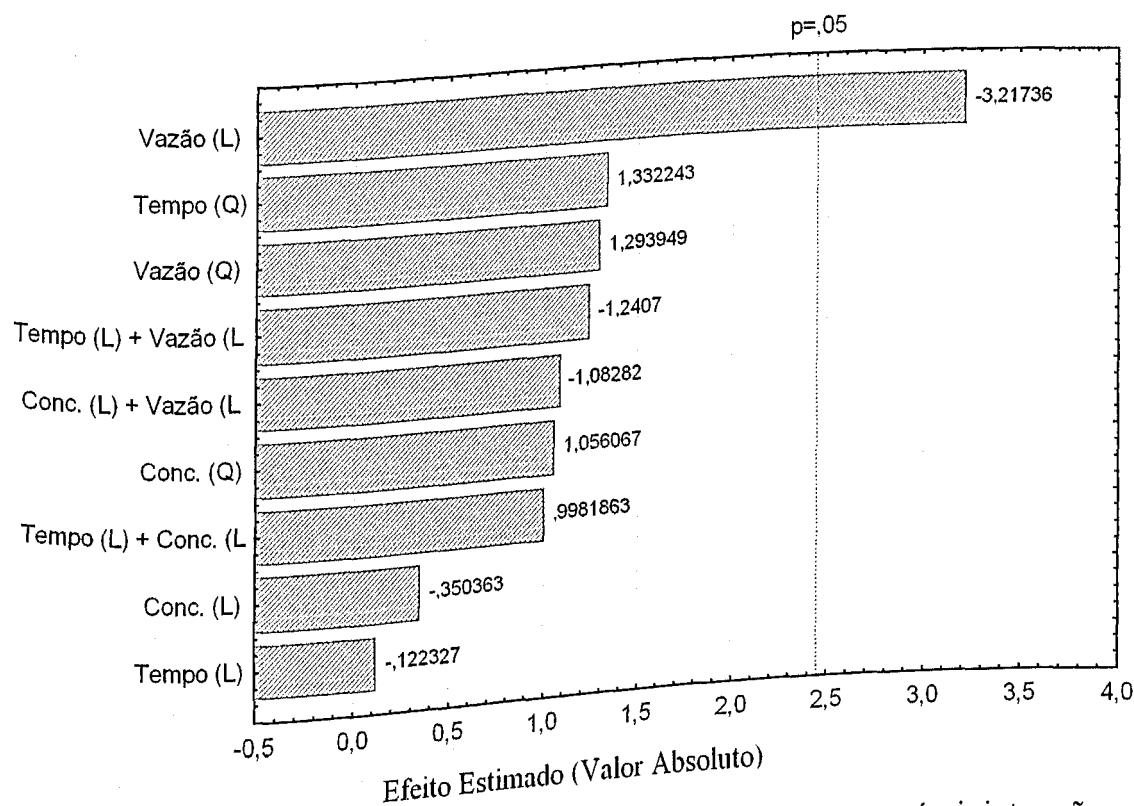


Figura 4.15: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 2º planejamento.

A partir da Figura 4.15 e dos dados da Tabela 4.4, pode-se afirmar em relação à remoção percentual de DQO, que o valor ótimo da vazão de ar é de 2 mL/s, nas condições experimentais utilizadas, o que nos indica que os melhores resultados foram obtidos com a menor vazão de ar testada neste planejamento. Na literatura não são encontrados trabalhos que avaliam a influência da vazão de ar no processo fotocatalítico com TiO_2 , no entanto, existe um significativo número de estudos que comparam a eficiência deste processo utilizando ar e oxigênio puro, e em todos os trabalhos os resultados indicam uma eficiência

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

ligeiramente maior nos sistemas que utilizam oxigênio puro, porém por ser mínima esta diferença de eficiência, estes estudos recomendam a utilização do ar, por questões econômicas, já que o oxigênio puro é um produto caro, enquanto o ar pode ser facilmente utilizado sem grandes custos, como encontrado em MILLS et. al., 1993a.

A respeito dos resultados obtidos em relação à remoção percentual de nitrogênio amoniacal, nenhuma das variáveis se mostrou relevante a um nível de significância de 95%, como pode se observar pela Figura 4.16 a seguir que mostra o diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, a um nível de significância de 95%.

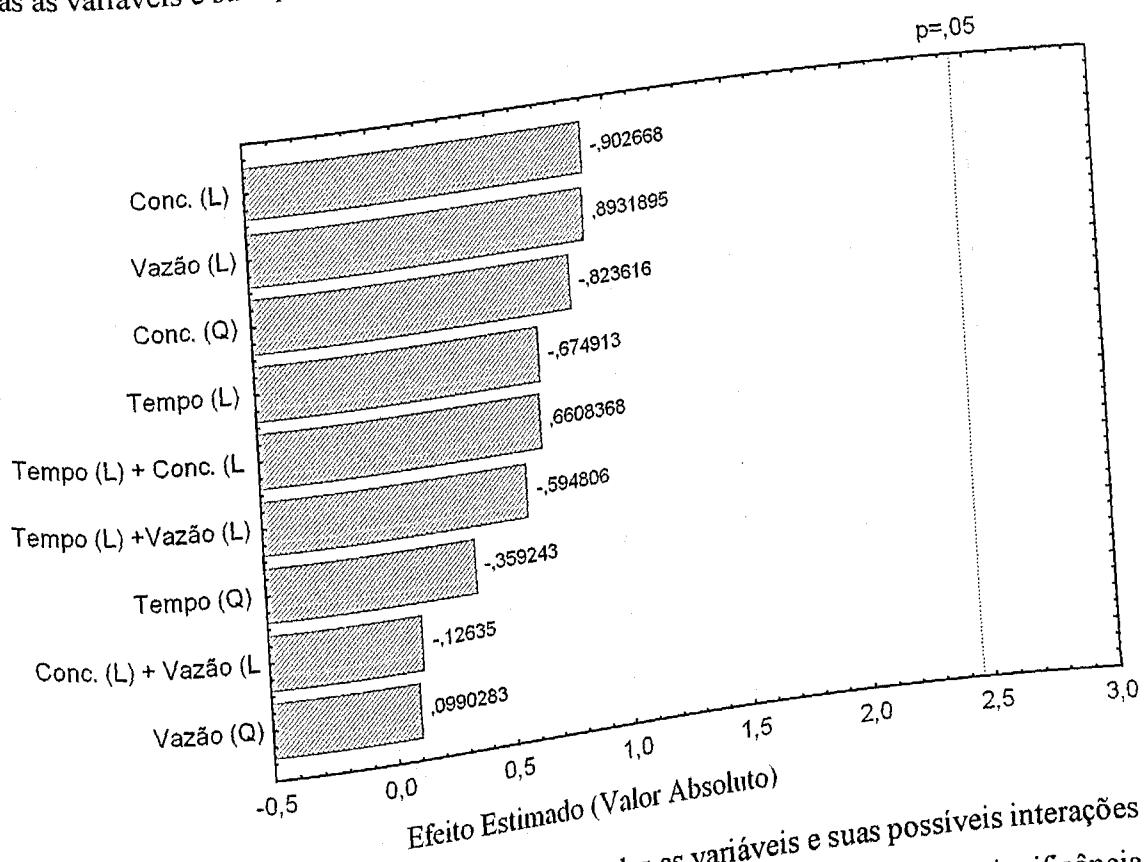


Figura 4.16: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal a um nível de significância de 95%, para o 2º planejamento.

4.2.3 - 3º Planejamento Experimental

As informações obtidas com o 2º planejamento, indicaram que melhores resultados poderiam ser encontrados utilizando-se uma vazão de ar mínima (2mL/s), sendo assim, optou-se por testar esta variável de entrada em níveis mais baixos que os testados no planejamento anterior (2 – 4 mL/s), no sentido de investigar se o valor ótimo para este parâmetro não seria inferior aos já testados.

Além disso, a faixa do parâmetro concentração de catalisador estudada nestes ensaios foi ampliada, de modo a se avaliar a eficiência do processo com uma maior concentração de catalisador e uma vazão menor de ar, como indicado pelos resultados obtidos com o primeiro planejamento. A Tabela 4.5 apresenta os valores dos principais parâmetros analisados na caracterização do efluente bruto utilizado nestes testes.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto coletado no dia 05/03/2004, utilizado no 3º planejamento experimental.

Parâmetros	Valores Obtidos
pH	7,32
DQO (mg O ₂ /L)	1901
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	817
DBO ₅ /DQO	0,43
ST (mg/L)	2994
SV (mg/L)	1249
SST (mg/L)	3926
SSV (mg/L)	-
SDT (mg/L)	-
SDV (mg/L)	1337
Condutividade (mS/cm)	7650
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1300
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	270
Cloreto (mg/L)	1163
Nitrogênio Ammoniacal (mg/L)	394
Fósforo (mg/L)	2
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	655
Cromo (mg/L)	0,62
Zinco (mg/L)	0,1

- valor nulo

Os resultados obtidos com este planejamento, forneceram valores para a remoção de DQO aproximadamente entre 5% e 21% (Experimento 54 e 53), e para a remoção de nitrogênio amoniacal entre -65% e 36 % (Experimento 54 e 44), como pode ser observado pela Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental.

Experimentos	Tempo (h)	Parâmetros		Remoção Percentual (%)	
		Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	DQO	Nitrogênio Amoniacal
43	2	0,5	1	17	-25
44	2	0,5	3	17	36
45	2	2,5	1	16	6
46	2	2,5	3	13	23
47	6	0,5	1	16	-36
48	6	0,5	3	6	-31
49	6	2,5	1	16	-20
50	6	2,5	3	11	1
51	6,5744	2,5	2	12	-23
52	1,4256	1,5	2	14	-2
53	4	1,5	2	21	-27
54	4	2,7872	2	5	-65
55	4	0,2128	3,2872	16	-32
56	4	1,5	0,7128	11	-20
57	4	1,5	2	11	13
58	4	1,5	2	8	-24

Para melhor visualização dos resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos com testes realizados neste planejamento e resumidos na Tabela 4.6, foram construídas respectivamente as Figuras 4.17 e 4.18.

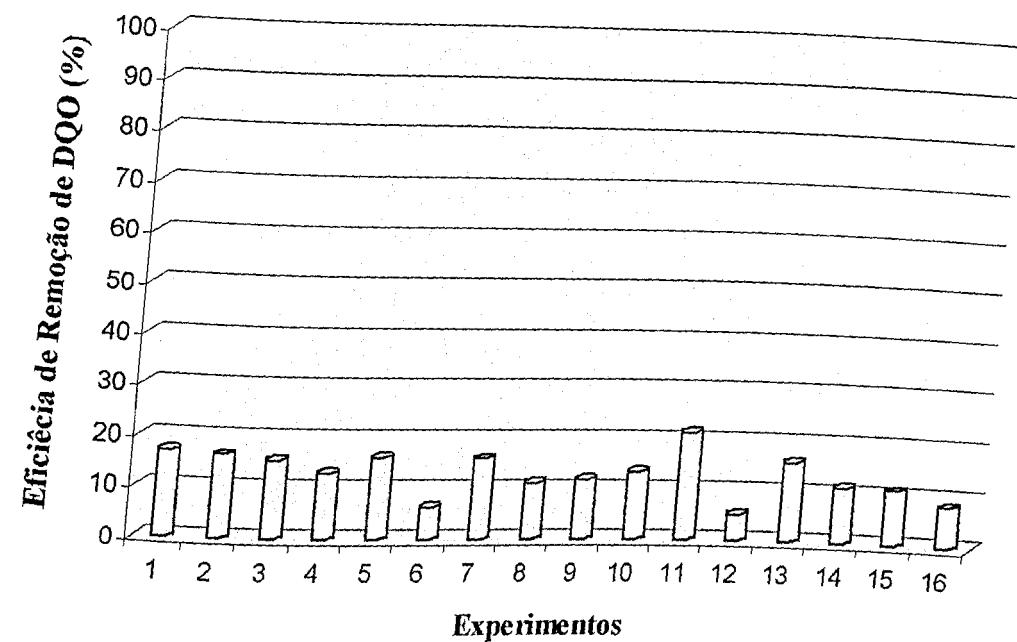


Figura 4.17: Eficácia de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental.

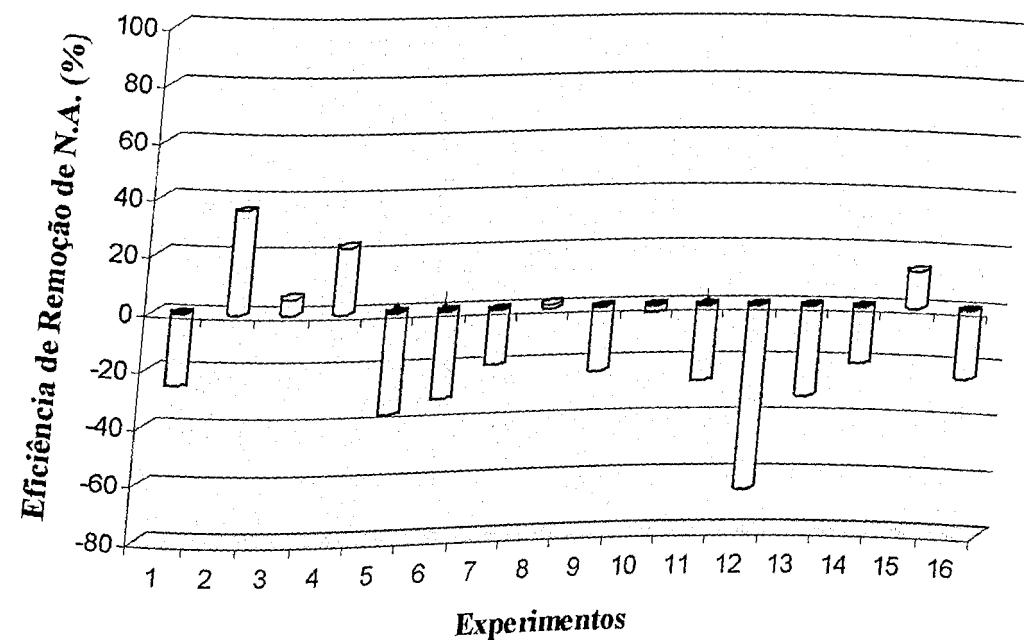


Figura 4.18: Eficácia de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 3º planejamento experimental.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

A respeito dos valores ótimos dos parâmetros investigados, pode se observar que nenhum parâmetro ou interação entre estes se mostrou significativa, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, como pode se observar pela Figura 4.19 que mostra o diagrama de Pareto em relação a esta variável resposta.

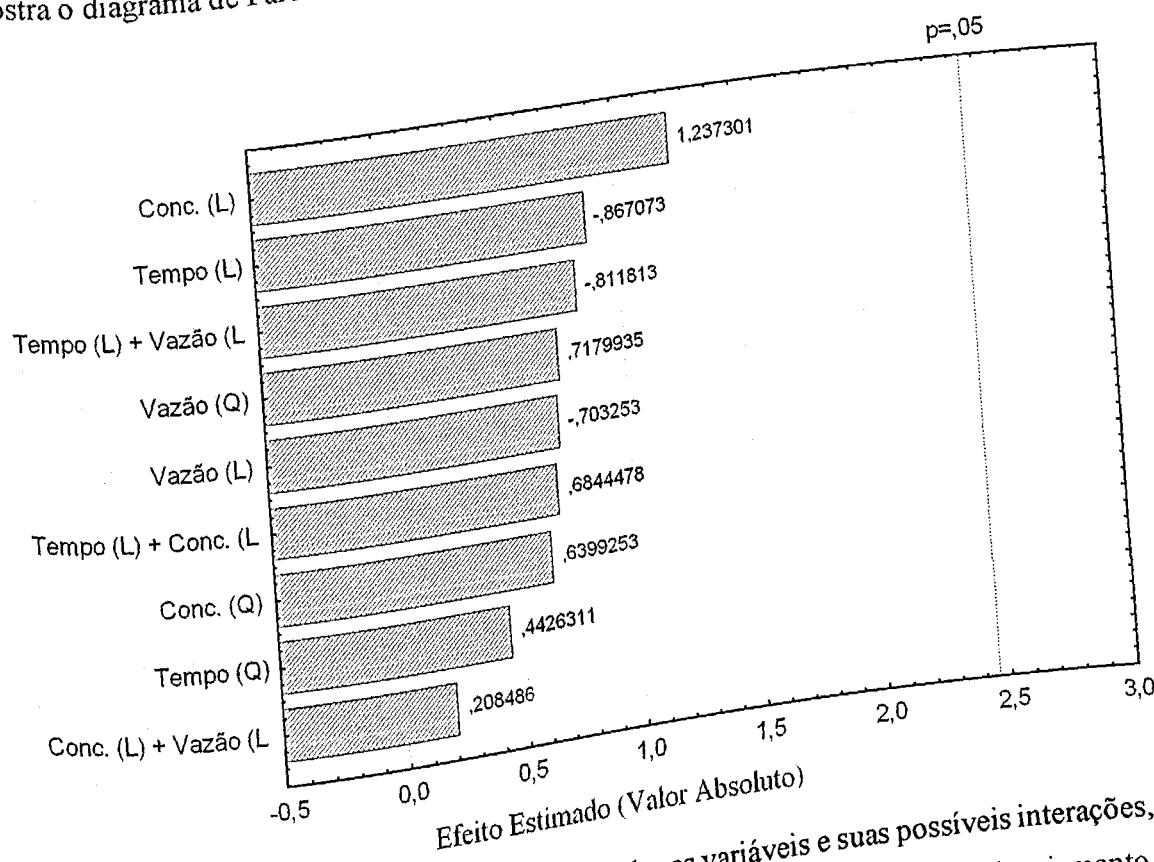


Figura 4.19: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 3º planejamento.

Em relação aos resultados obtidos pela análise da variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal, pode se observar um comportamento análogo ao da variável anterior, ou seja, estes resultados mostraram também que nenhuma das variáveis, nem suas possíveis interações são relevantes a um nível de significância de 95%, como pode se observar na Figura 4.20, que mostra o diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, a um nível de significância de 95%.

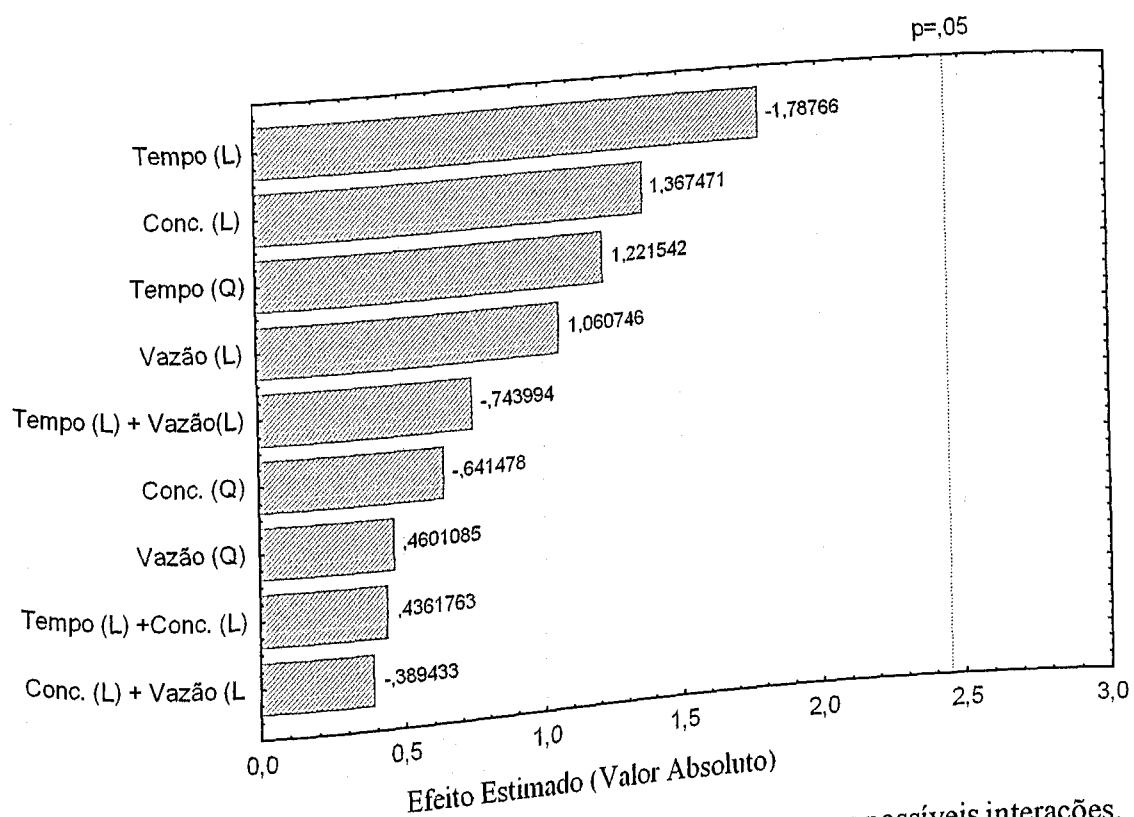


Figura 4.20: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal, a um nível de significância de 95%, para o 3º planejamento.

4.2.4 – 4º Planejamento Experimental

Os resultados obtidos com o 3º planejamento, não nos forneceram informações conclusivas sobre os possíveis níveis ótimos dos parâmetros estudados (tempo de irradiação, concentração de catalisador e vazão de ar) e as variáveis de entrada foram as mesmas do 3º planejamento, bem como seus respectivos níveis, no entanto, foi utilizada uma outra amostra de chorume coletada em 30/04/2004, no intuito de avaliar o comportamento destes parâmetros em relação a esta nova amostra. A Tabela 4.7 apresenta os valores dos principais parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto utilizado nestes testes.

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto coletado no dia 30/04/2004, utilizado no 4º planejamento experimental.

Parâmetros	Valores Obtidos
pH	7,61
DQO (mg O ₂ /L)	1671
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	891
DBO ₅ /DQO	0,53
ST (mg/L)	5712
SV (mg/L)	1608
SST (mg/L)	3627
SSV (mg/L)	50
SDT (mg/L)	2085
SDV (mg/L)	1558
Condutividade (mS/cm)	...
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1180
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	424
Cloreto (mg/L)	2007
Nitrogênio Ammoniacal (mg/L)	818
Fósforo (mg/L)	1,89
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	800
Cromo (mg/L)	0,55
Zinco (mg/L)	0,03

... não determinado

Os resultados obtidos com este planejamento, forneceram valores para a remoção de DQO aproximadamente entre 4% e 31% (Experimento 63 e 60), e para a remoção de nitrogênio amoniacial entre -37% e 30 % (Experimento 67 e 71), como pode ser observado pela Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal, obtidos para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental.

Experimentos	Parâmetros			Remoção Percentual (%)	
	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	DQO	Nitrogênio Amoniacal
59	2	0,5	1	18	-24
60	2	0,5	3	31	2
61	2	2,5	1	30	-5
62	2	2,5	3	24	-5
63	6	0,5	1	4	-6
64	6	0,5	3	19	-21
65	6	2,5	1	6	-3
66	6	2,5	3	24	-4
66	6	2,5	2	17	-37
67	6,5744	1,5	2	19	10
68	1,4256	1,5	2	25	-2
69	4	2,7872	2	23	-3
70	4	0,2128	3,2872	17	30
71	4	1,5	0,7128	11	-3
72	4	1,5	2	20	-18
73	4	1,5	2	5	-33
74	4	1,5			

Para melhor visualização dos resultados de remoção de DQO e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos com testes realizados neste planejamento e resumidos na Tabela 4.8, foram construídas respectivamente as Figuras 4.21 e 4.22.

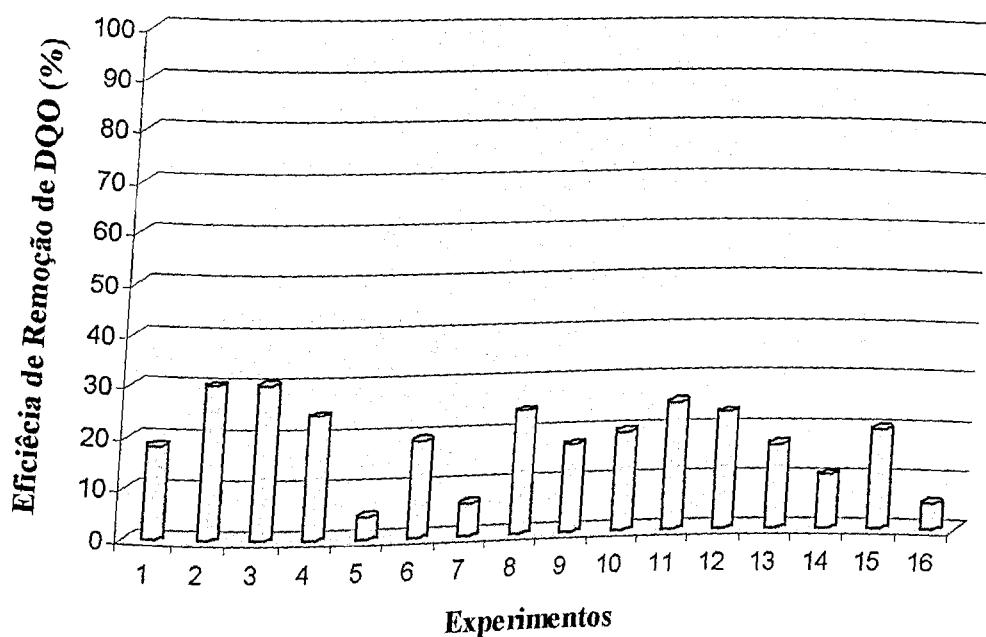


Figura 4.21: Eficiência de remoção de DQO (%) para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental.

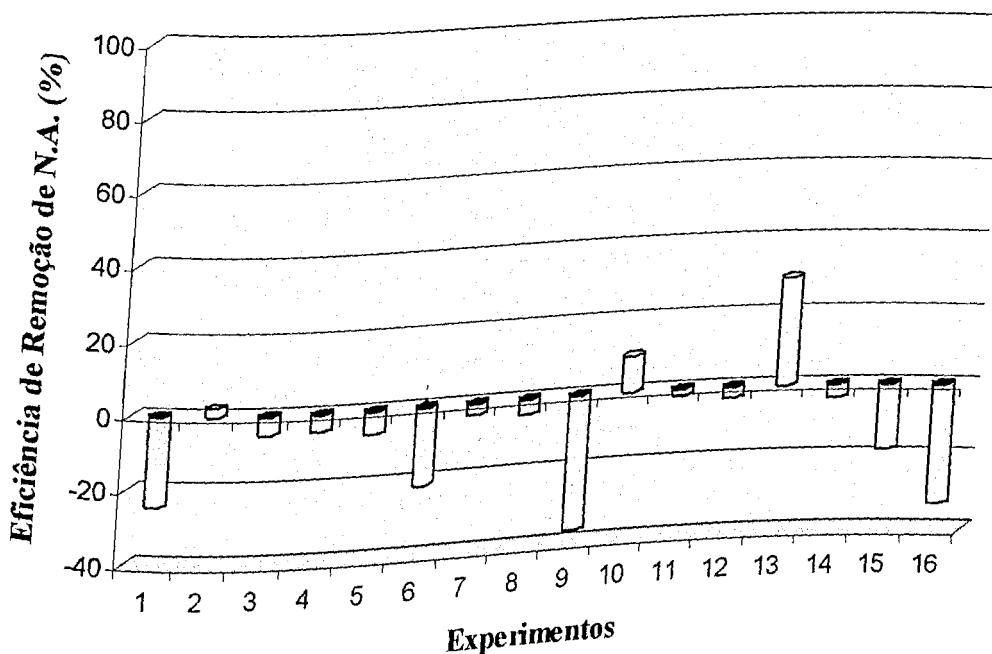


Figura 4.22: Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (%) para os experimentos realizados no 4º planejamento experimental.

A respeito dos valores ótimos dos parâmetros investigados, pode se observar que nenhum parâmetro ou interação entre estes se mostrou significativa em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, como pode se observar na Figura 4.23 a seguir, que mostra o diagrama de Pareto em relação a esta variável resposta.

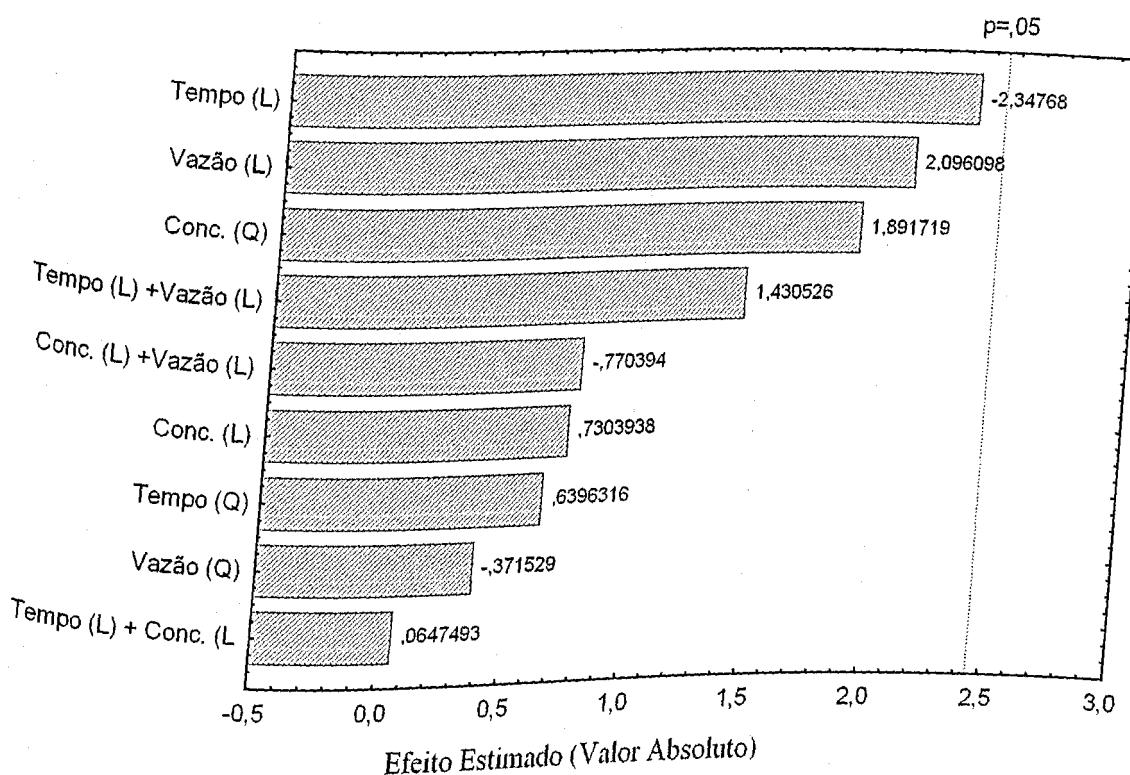


Figura 4.23: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção de DQO, a um nível de significância de 95%, para o 4º planejamento.

Em relação aos resultados obtidos pela análise da variável resposta remoção percentual de nitrogênio amoniacal, pode se observar um comportamento análogo ao da variável anterior, ou seja, estes resultados mostraram também que nenhuma das variáveis, nem suas possíveis interações são relevantes a um nível de significância de 95%, como pode se observar pela Figura 4.24 a seguir, que mostra o diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, a um nível de significância de 95%.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

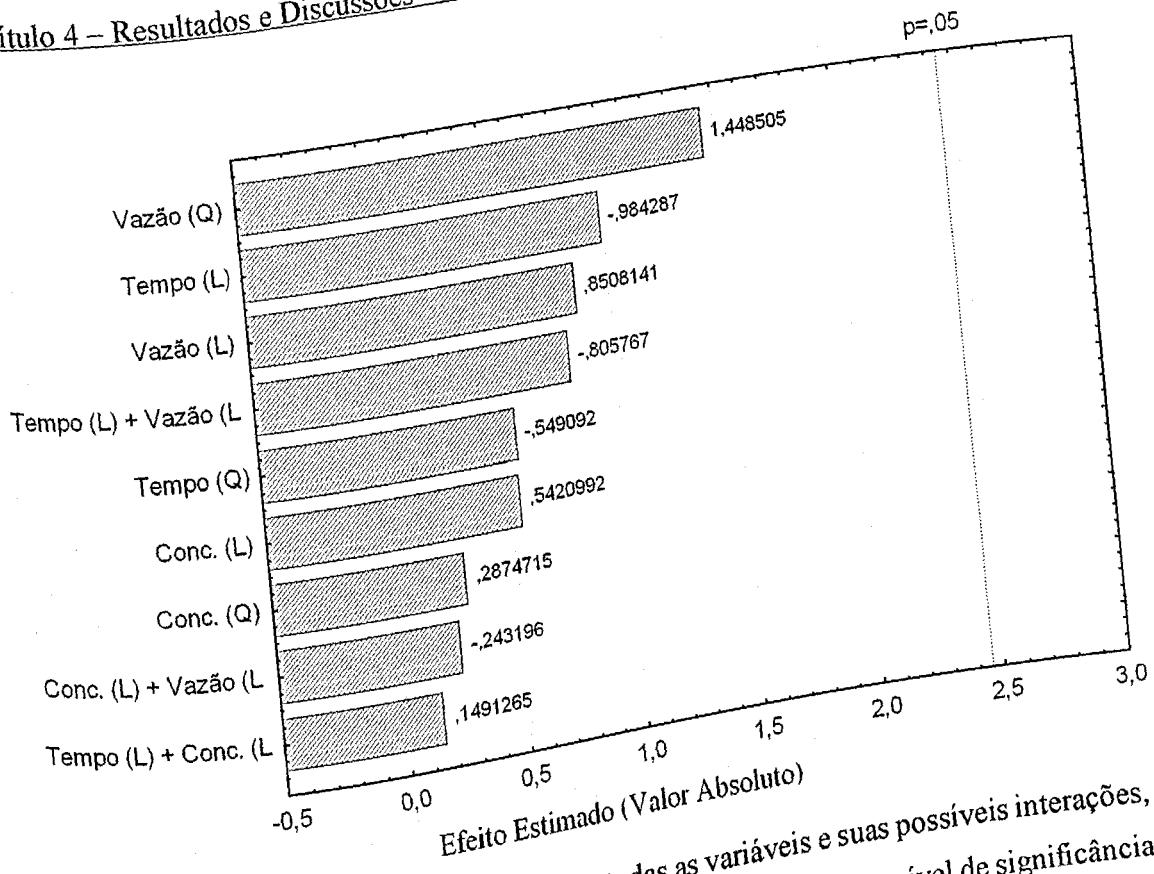


Figura 4.24: Diagrama de Pareto para todas as variáveis e suas possíveis interações, em relação à remoção da concentração de nitrogênio amoniacal, a um nível de significância de 95%, para o 4º planejamento.

4.2.5 – Remoção de Cor obtida com os Planejamentos Experimentais

Com o objetivo de se ter uma idéia a respeito da remoção de cor, obtida com os testes realizados nos 4 planejamentos, foram tiradas fotografias das amostras nas quais foram obtidos os melhores resultados de remoção percentual de DQO, juntamente com o chorume bruto utilizado em cada planejamento. Em todos os ensaios foi observada uma visível remoção de cor, sendo assim, foi escolhida como representativa das demais, a foto referente às amostras tratadas nas condições dos Experimentos 60 e 61, e o respectivo chorume bruto utilizado no 4º Planejamento, como mostra a Figura 4.25.

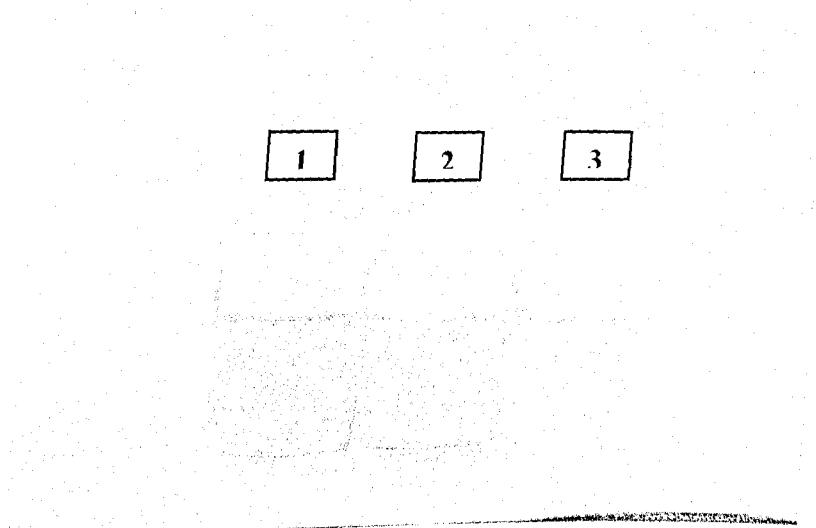


Figura 4.25: Fotografia dos líquidos percolados utilizados no 4º Planejamento experimental, (1) Chorume Bruto, (2) Experimento 60 e (3) Experimento 61.

Apesar do líquido percolado utilizado neste planejamento ter uma coloração mais clara, podemos observar na Figura 4.25, uma visível remoção de cor nas amostras tratadas (experimentos 60 e 61) em relação ao chorume bruto utilizado, sendo que esta remoção se mostrou mais intensa na amostra referente ao Experimento 61, ou seja, utilizando-se uma concentração de catalisador máxima ($2,5\text{ g/L}$) e uma vazão de ar (1 mL/s) e tempo de irradiação mínimo (2 h), em $\text{pH} = 3$. Esta maior remoção de cor obtida nestas condições, confirma os estudos encontrados na literatura, que indicam que a coloração do efluente tratado é dependente da concentração de TiO_2 na solução.

4.2.6 – Espectros de Absorção na região do Infravermelho para os Planejamentos Experimentais realizados

Devido à semelhança encontrada entre os espectros das amostras obtidas com os quatro planejamentos experimentais realizados, optou-se pela apresentação apenas dos espectros de absorção na região do infravermelho mais significativos destes testes, ou seja, dos melhores resultados obtidos com o 1º planejamento, o que corresponde aos Experimentos 2 e 3 respectivamente. A Figura 4.26 apresenta os espectros de absorção na

região do infravermelho de amostras de chorume bruto e tratado nas melhores condições encontradas.

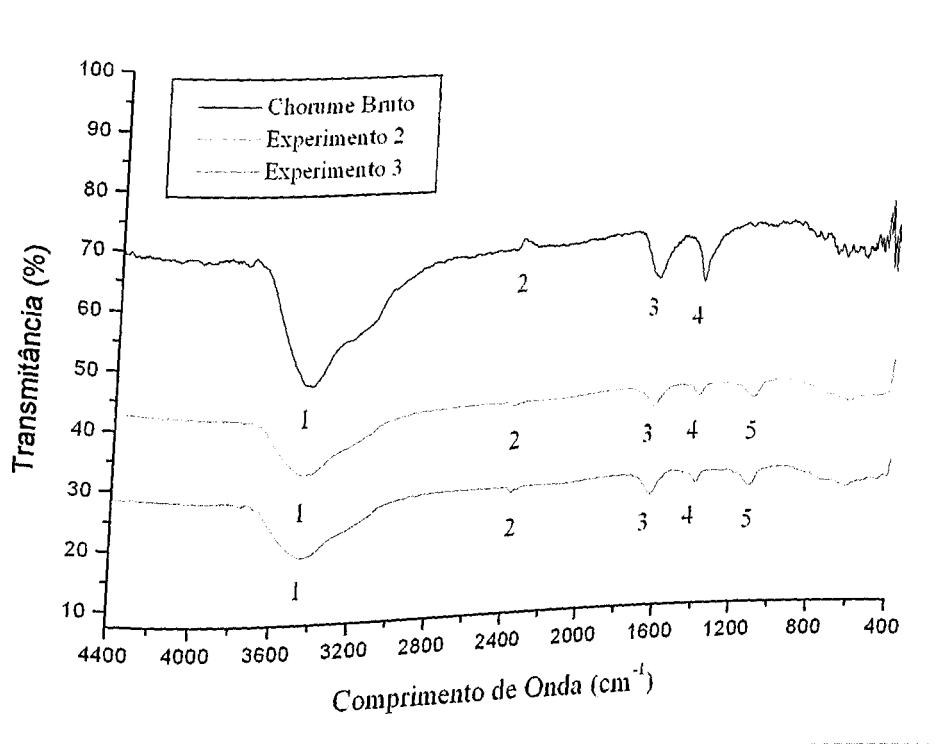


Figura 4.26 – Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto e dos melhores resultados (Experimentos 2 e 3), obtidos com o 1º Planejamento Experimental.

Além das quatro bandas já identificadas no Item 4.1.10 deste capítulo, correspondente aos espectros dos líquidos percolados utilizados no trabalho, observou-se a presença de uma quinta banda significativa na região de 1115 cm⁻¹, que pode ser atribuída às vibrações das seguintes ligações:

- ✓ C-O-C: indicando a presença de éteres;
- ✓ C-O: álcoois;
- ✓ O-C-C: ésteres saturados e/ou aromáticos;
- ✓ S-O: sulfatos;
- ✓ C-F: halogenetos orgânicos;
- ✓ Si-O-Si: sílicas;

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

✓ P-O: fosfatos.

O aparecimento desta nova banda pode estar associado ao tratamento pelo processo photocatalítico com TiO_2 , ou seja, estes compostos citados acima podem ter sido gerados por reações intermediárias inerentes a photocatálise.

4.3 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM OS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Este item tem por objetivo analisar as informações obtidas com os quatro planejamentos experimentais realizados, discutindo os resultados em relação às duas variáveis resposta (remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal) e analisando estas informações em relação a cada parâmetro operacional estudado (pH, tempo de irradiação, concentração de catalisador e vazão de ar), de forma a encontrar conclusões e compará-las com a literatura pertinente.

4.3.1 – Discussão em relação à remoção de DQO

As informações analisadas neste tópico em relação a cada um dos parâmetros ou variáveis de entrada estudadas, são referentes aos resultados obtidos com a variável resposta remoção de DQO.

4.3.1.1 – Influência do pH

Os resultados obtidos com os testes realizados no primeiro planejamento experimental, nos forneceram importantes informações a respeito da influência do pH no processo photocatalítico com TiO_2 . A partir desses dados (Tabela 4.3), podemos afirmar em relação à remoção de DQO, que o valor ótimo de pH é igual a 3, ou seja, que os melhores resultados foram obtidos neste pH, já que esta variável se mostrou relevante a um nível de significância de 95% (Figura 4.9). Este resultado está de acordo com os obtidos por CHO et al. (2002) e WEICHGREBE et al., 1993 (*apud* OLLIS e AL-EKABI 1993). No entanto, CHO et al. (2002) encontraram para o chorume utilizado em seu trabalho, seus melhores

resultados também em meio ácido, porém em pH igual a 4. A explicação para isto reside nas características peculiares de cada líquido percolado, isto é, como já foi visto, o chorume tem uma composição complexa e muito variável, portanto, não é possível se fazer uma comparação direta entre dois trabalhos, mesmo quando se utiliza o mesmo tratamento aplicado a este efluente, pois ainda assim, os resultados podem ser diferentes dependendo das características específicas de cada chorume.

A partir deste resultado e tendo o respaldo da literatura (CHO et al., 2002; WEICHGREBE et al., 1993 *apud* OLLIS e AL-EKABI 1993), foi adotado o pH igual a 3 como o melhor valor deste parâmetro, em relação à remoção percentual de DQO, para a fotocatálise com TiO_2 , aplicada no tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Uberlândia-MG.

4.3.1.2 – Influência da Vazão de Ar

Os resultados obtidos com os testes realizados no segundo planejamento experimental, forneceram importantes informações a respeito da influência da vazão de ar, no processo fotocatalítico com TiO_2 . A partir dos dados (Tabela 4.5) obtidos com este planejamento, podemos afirmar em relação à remoção percentual de DQO, que o valor ótimo da vazão de ar é de aproximadamente 2 mL/s, nas condições experimentais adotadas, o que nos indica que os melhores resultados foram obtidos com a menor vazão de ar testada neste planejamento, já que esta variável se mostrou relevante a um nível de significância de 95% (Figura 4.15).

Na literatura não são encontrados trabalhos que avaliam a influência da vazão de ar no processo fotocatalítico com TiO_2 . No entanto, existe alguns estudos que compararam a eficiência deste processo utilizando ar e oxigênio puro (O_2), e em todos os trabalhos os resultados indicam uma eficiência ligeiramente maior nos sistemas que utilizam oxigênio puro, porém por ser mínima esta diferença de eficiência, estes estudos recomendam a utilização do ar, por questões econômicas, já que o oxigênio puro é um produto caro, enquanto o ar pode ser facilmente utilizado sem grandes custos, como encontrado em MILLS et. al., 1993a. Contudo, por não haver trabalhos comparativos, foram testados nos demais planejamentos, condições de vazão inferiores a 2 mL/s, com o intuito de avaliar se

menores vazões não forneceriam resultados ainda melhores que os já encontrados, porém os dados obtidos com estes ensaios não confirmaram esta expectativa. Portanto, foi adotada uma vazão de ar igual a 2 mL/s, como o melhor valor deste parâmetro, em relação à remoção de DQO, para a fotocatálise com TiO_2 , aplicada no tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG.

4.3.1.3 – Influência da Concentração de Catalisador

Os resultados obtidos com todos os ensaios realizados, não forneceram informações conclusivas em relação à influência da concentração de catalisador no processo photocatalítico com TiO_2 , pois em nenhum dos quatro planejamentos, esta variável se mostrou relevante, a um nível de significância de 95%. No entanto, no 1º planejamento a interação entre a vazão de ar e a concentração de catalisador apresentou relevância, a um nível de significância de 95% (Figura 4.9). Os melhores resultados em relação à interação entre estas variáveis, foram encontrados com uma concentração de catalisador de 3 g/L e uma vazão de ar de 1 mL/s (Experimento 3); e com uma concentração de catalisador 1,5 g/L e uma vazão de ar 2 mL/s (Experimento 2), ambos em pH igual a 3 e com tempo de exposição de 2 horas (Tabela 4.3), obtidos com os testes do 1º Planejamento Experimental.

Tendo adotado no tópico anterior uma vazão de ar ótima de 2 mL/s, podemos então de acordo com o descrito acima, aceitar para a concentração de catalisador um valor de 1,5 mL/s, como o melhor valor deste parâmetro, em relação à remoção percentual de DQO, para a fotocatálise com TiO_2 , aplicada no tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG.

Segundo HERRMANN (1999), o valor ótimo da concentração de fotocatalisador para a fotocatálise com TiO_2 em solução é de 2,5 mg/cm³ ou 2,5 g/L, ou seja, um pouco superior ao encontrado neste estudo, porém este valor obtido pelo autor não é referente ao tratamento photocatalítico de chorume, o que implica naturalmente em algumas diferenças. No entanto, CHO et. al., (2002 e 2003) relatam em seus trabalhos sobre a fotocatálise aplicada como tratamento a líquidos percolados, o uso do fotocatalisador (TiO_2) também em uma concentração um pouco superior (3 g/L). Esta diferença, possivelmente, é devida às características peculiares do chorume utilizado em cada trabalho.

4.3.1.4. – Influência do Tempo de Irradiação

Os resultados obtidos com todos os ensaios realizados, não forneceram informações conclusivas em relação à influência da concentração de catalisador no processo photocatalítico com TiO_2 , pois em nenhum dos quatro planejamentos, esta variável se mostrou relevante, a um nível de significância de 95%. No entanto, os melhores resultados obtidos tanto no primeiro quanto no quarto planejamento experimental, que correspondem aos melhores resultados de todos os planejamentos, foram realizados com um tempo de irradiação de 2 horas. Sendo assim, apesar dos dados referentes a este parâmetro não terem mostrado uma relevância significativa, podemos adotar o valor de 2 horas, como o melhor valor deste parâmetro, em relação à remoção de DQO, para a fotocatálise com TiO_2 , aplicada no tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG.

Na literatura são encontrados trabalhos (CHO et. al., 2002 e 2003), que estudam o tratamento photocatalítico de líquidos percolados com até 12 horas de irradiação, no entanto, estes trabalhos não têm como foco o estudo do tempo de irradiação, mas seus resultados indicam uma maior eficiência na remoção de matéria orgânica após 5 horas de irradiação. No entanto, esta diferença em relação à literatura pertinente, possivelmente, é devido às características peculiares do chorume utilizado em cada trabalho.

4.3.2 – Discussão em relação à remoção percentual de Nitrogênio Amoniacal

As informações obtidas com os dados coletados com a realização destes quatro planejamentos, em relação à remoção percentual de nitrogênio amoniacal, no geral não foram tão conclusivas, ou seja, apenas no primeiro planejamento houveram variáveis relevantes a um nível de significância de 95%. Estas variáveis relevantes correspondem a vazão de ar e o tempo de irradiação, no entanto, este comportamento não foi observado nos demais planejamentos, com significativa relevância.

Além disso, a amplitude dos dados coletados foi muito grande, oscilando entre valores positivos e negativos de remoção de nitrogênio amoniacal, ou seja, foram obtidos muitos resultados com acréscimo da concentração desta substância, o que pode ser um indício de que o processo de degradação da matéria orgânica, obtido com a fotocatálise

(TiO_2), possa estar liberando compostos nitrogenados na solução, como por exemplo nitritos (NO_3^-), nitratos (NO_2^-) e até mesmo nitrogênio na forma amoniacal, ou seja, na forma de amônia (NH_4^+). Este processo de liberação destes compostos, pode estar ocorrendo através da redução de compostos nitrogenados com alto peso molecular (PM) a substâncias simples como CO_2 , H_2O e nitrogenados simples (NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+), pela sua completa mineralização, como encontrado em HOIGNÉ, 1990 (*apud* VIONE et al., 2001) e VIONE et al., 2001.

Com isso, podemos observar que os dados coletados não nos forneceram informações suficientes para o estabelecimento de níveis ótimos dos parâmetros estudados, em relação à remoção percentual de nitrogênio amoniacal, para a fotocatálise com TiO_2 , aplicada no tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG.

4.3.3 – Resumo das discussões referentes aos planejamentos experimentais

CHO et al., (2002) em seu trabalho sobre a fotocatálise com TiO_2 como tratamento de líquidos percolados, relata excelentes resultados de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, algo em torno de 50% e 75% respectivamente, com condições de operação análogas as utilizadas neste trabalho, e com um tempo de irradiação de 4 horas. Além disso, testes preliminares realizados utilizando-se este mesmo processo de tratamento, para os líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG, mostraram resultados de remoção de DQO de até 88%, também em condições operacionais análogas e com um tempo de irradiação de 5 horas. Sendo assim, havia uma expectativa de que os resultados obtidos com os planejamentos fossem da mesma ordem dos citados acima, porém os melhores resultados obtidos foram apenas pouco superiores a 30%, não correspondendo assim, a expectativa inicial.

A Tabela 4.9 mostra os valores dos parâmetros estudados, mais adequados ao tratamento photocatalítico do chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia-MG, os quais foram estabelecidos a partir das informações obtidas com os resultados dos planejamentos experimentais realizados.

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros estudados, mais adequados ao tratamento photocatalítico dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG.

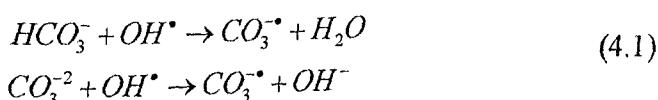
Parâmetros			Remoção (%)		
pH	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	DQO	Nitrogênio Amoniacal
3	2	1,5	2	34,37	4,23

O fato do processo photocatalítico com TiO_2 , aplicado no tratamento de líquidos percolados, não ter fornecido os resultados esperados (em torno de 70 – 80% de remoção percentual de DQO, segundo SANTOS, 2005), se deve, possivelmente, a um conjunto de efeitos inibitórios, como por exemplo, a presença de compostos “seqüestradores de radicais hidroxila” (OH^-), ou a inativação do photocatalisador pela adsorção de substâncias indesejáveis na sua superfície.

Na literatura são encontrados um certo número de trabalhos, que investigam estes efeitos, por exemplo, pesquisadores têm mostrado que os “componentes espectadores” em água, podem gerar efeitos adversos na taxa de destruição dos compostos alvo. Íons inorgânicos simples, tais como fósforo, sulfatos, nitratos e cloretos, reduzem o desempenho photocatalítico do TiO_2 , segundo ABDULLAH et al. (1990) *apud* FRANKE & FRANKE (1999). Matéria orgânica comumente encontrada em águas subterrâneas podem absorver fortemente nas partículas de TiO_2 e reduzir assim, a eficiência de degradação de certos poluentes (MEHOS et al., 1992; CRITTENDEN et al., 1996 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999).

Sérios problemas de inativação do catalisador, podem ocorrer se a água contém significativas concentrações de espécies metálicas, que se depositam na superfície do catalisador bloqueando a passagem da luz (MATTHEWS, 1984 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Finalmente, a adsorção competitiva de solventes é uma clara possibilidade de indução a um efeito inibitório (OLLIS et al., 1989 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999). Por exemplo, o bicarbonato e o carbonato produzem um decréscimo de desempenho no processo, pois estes compostos seqüestradores de radicais hidroxila (OH^-),

capturam estes radicais (BHATTARCHARJEE et al., 1998 *apud* FRANKE & FRANKE, 1999), como mostrado abaixo pela Equação 4.1.



desde que o $CO_3^{\cdot-}$ seja menos reativos que o OH^\bullet .

Mesmo para o tratamento fotocatalítico de chorume, é encontrada referência a estes efeitos inibitórios. Num outro trabalho CHO et. al., (2003) estudando a cinética da degradação fotocatalítica de matéria orgânica, relata a dificuldade em se conseguir a completa mineralização dos compostos presentes nos líquidos percolados, e indica como principal razão a este fato, a desativação do catalisador (TiO_2) pela adsorção em sua superfície de substâncias não fotodegradáveis presentes no efluente.

Um outro fato de significativa relevância, é que a partir do inicio de 2002, o aterro sanitário de Uberlândia-MG, sofreu algumas alterações em termos de gerenciamento. Os resíduos hospitalares e industriais, que antes eram aterrados em valas especiais, passaram então, a serem dispostos juntamente com o lixo domiciliar. Além disso, neste aterro funcionava uma usina de triagem e compostagem, que depois destas modificações foi desativada, o que fez com que boa parte da matéria orgânica, antes separada para a compostagem, fosse então disposta, alterando assim, possivelmente, as características dos líquidos percolados gerados.

Contudo, se pensou na possibilidade da utilização de um processo anterior a fotocatálise como um pré-tratamento, com o objetivo de se retirar do líquido percolado utilizado, uma certa quantidade de matéria orgânica não fotodegradável, facilitando o processo fotocatalítico posterior e possivelmente aumentando o seu desempenho. Portanto, foram realizados ensaios com um pré-tratamento anterior a fotocatálise.

4.4 – PROCESSO FOTOCATALÍTICO COMO TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE CHORUME

Após cada pré-tratamento as amostras foram submetidas a análise de DQO, em seguida, uma alíquota foi retirada e fotocatalisada nas melhores condições observadas (experimentos 60 e 61 do 4º planejamento) a partir dos testes realizados anteriormente. São apresentados a seguir os resultados obtidos tanto com os pré-tratamentos, quanto com o processo fotocatalítico posterior. A Tabela 4.10 apresenta os valores dos principais parâmetros analisados na caracterização do efluente bruto utilizado nestes testes.

Tabela 4.10: Valores dos parâmetros analisados na caracterização do chorume bruto utilizado nestes testes.

Parâmetros	Valores Obtidos
pH	7,61
DQO (mg O ₂ /L)	1671
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	891
DBO ₅ / DBO ₅	0,53
ST (mg/L)	5712
SV (mg/L)	1608
SST (mg/L)	3627
SSV (mg/L)	50
SDT (mg/L)	2085
SDV (mg/L)	1558
Conduktividade (µS/cm)	...
Acidez (mg CaCO ₃ /L)	1180
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	424
Cloreto (mg/L)	2007
Nitrogênio Ammoniacal (mg/L)	818
Fósforo (mg/L)	1,89
Ácidos Graxos Voláteis (mg/L)	800
Cromo (mg/L)	0,55
Ferro (mg/L)	0,03
Zinco (mg/L)	0,14

... não determinado

4.4.1 – Clarificação

O tratamento das amostras pelo processo de clarificação gerou uma remoção de DQO média de aproximadamente 17,5 %.

Por outro lado, as amostras clarificadas e fotocatalisadas nas melhores condições, forneceram como resultado uma remoção total de DQO em torno de 38 % para o experimento 60, e de aproximadamente 45% para o experimento 61, como mostrado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados de remoção de DQO obtidos para os experimentos realizados utilizando a clarificação como pré-tratamento.

Experimentos	Condições Operacionais				Remoção Percentual de DQO (%)
	pH	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	
Exp. 60	3	2	0,5	3	37,98
Exp. 61	3	2	2,5	1	44,63

O resultado obtido com a fotocatálise nas condições do experimento 60 não foi o esperado, pois destes 37,98 % de remoção de DQO apenas 20,48% são decorrentes do processo fotocatalítico, já que 17,5 % são devido ao tratamento de clarificação anterior. No entanto, o resultado obtido com a fotocatálise nas condições do ensaio 61 foi um pouco melhor, chegando a uma remoção de DQO de 27,13 %, já descontada a remoção pelo pré-tratamento. Contudo, estes resultados obtidos ainda se encontram abaixo das expectativas para estes testes, pois tendo o processo fotocatalítico tanto nas condições do experimento 60 quanto do 61 gerado uma remoção de DQO em torno de 30 % e a clarificação uma remoção média de 17,5 %, era esperado que os resultados ficassem pelo menos em torno de 47,5 %, pela soma das remoções obtidas com as técnicas de tratamento aplicadas.

Com relação ao espectro de absorção na região do infravermelho, pode se observar a presença de apenas duas bandas (1 e 3) para a amostra clarificada, enquanto que para a amostra submetida também ao tratamento fotocatalítico pode se notar a presença de todas

as cinco bandas identificadas e descritas nos capítulos anteriores, como mostra a Figura 4.27.

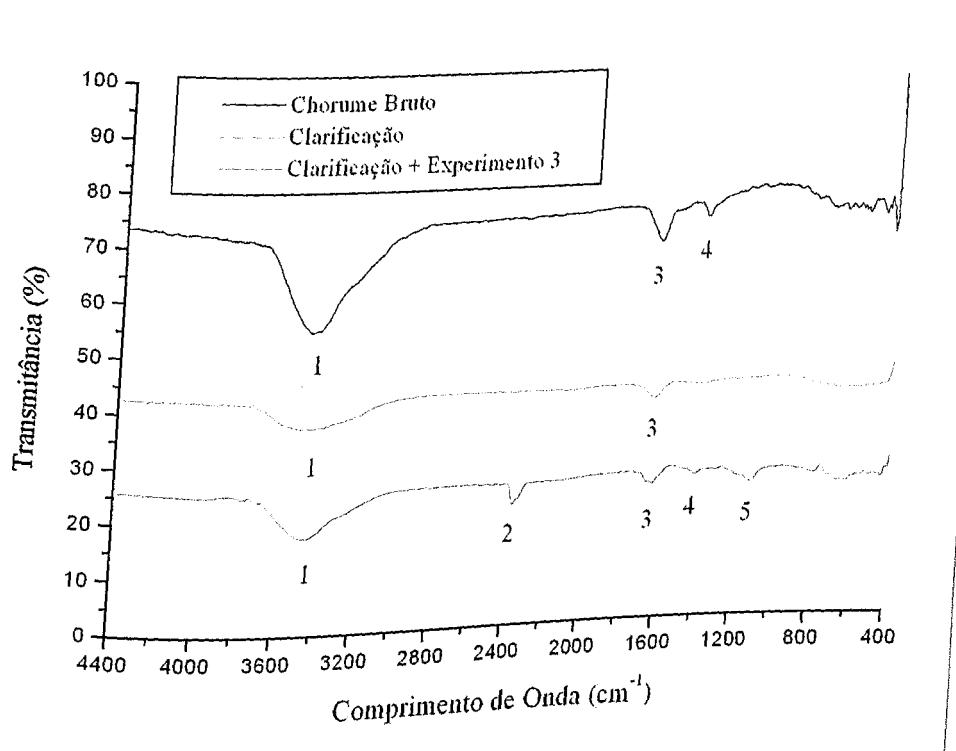
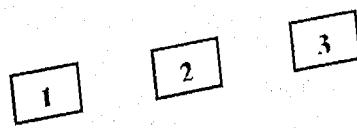


Figura 4.27 – Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto, clarificado, e submetido também a fotocatálise nas condições do experimento 61 do 4º planejamento experimental.

Em relação à remoção de cor, foi observada uma significativa redução nas amostras submetidas ao tratamento (clarificação + fotocatálise) em relação ao chorume bruto utilizado, porém não houve diferença visível entre estas amostras, como pode ser observado pela Figura 4.28.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Figura 4.28: Fotografia dos líquidos percolados e tratados utilizados nos testes com clarificação como pré-tratamento, (1) Chorume Bruto, (2) Clarificado e Fotocatalisado (Exp. 60) e (3) Clarificado e Fotocatalisado (Exp. 61).



4.4.2 – Floculação

Os ensaios empregando-se a floculação como pré-tratamento, forneceram como resultado uma remoção de DQO média aproximadamente de 42 %, em concordância com os resultados obtidos por ANDRADE (2002).

As amostras submetidas a floculação e ao processo fotocatalítico nas melhores condições, forneceram como resultado uma remoção de DQO em torno de 57% para o experimento 60, e de aproximadamente 56 % para o experimento 61, como mostrado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados de remoção de DQO obtidos para os experimentos realizados utilizando a floculação como pré-tratamento.

Experimentos	Condições Operacionais				Remoção de DQO (%)
	pH	Tempo (h)	Conc. de Catalisador (g/L)	Vazão de Ar (mL/s)	
Exp. 60	3	2	0,5	3	57,47
Exp. 61	3	2	2,5	1	55,70

Estes resultados obtidos apesar de serem significativos, ainda se mantiveram abaixo do esperado para estes ensaios, pois tendo o processo fotocatalítico tanto nas condições do experimento 60 quanto do 61 gerado em torno de 30 % de remoção de DQO e a floculação uma remoção média de 42 %, era esperado que os resultados ficasse pelo menos em torno de 72 %, pela soma das remoções obtidas com as técnicas de tratamento aplicadas.

A respeito do espectro de absorção na região do infravermelho, pode-se observar a presença de apenas três bandas (1, 2 e 3) para a amostra floculada, enquanto que para a amostra submetida também ao tratamento fotocatalítico pode se notar a presença de todas as cinco bandas identificadas e descritas nos capítulos anteriores, como mostra a Figura 4.29.

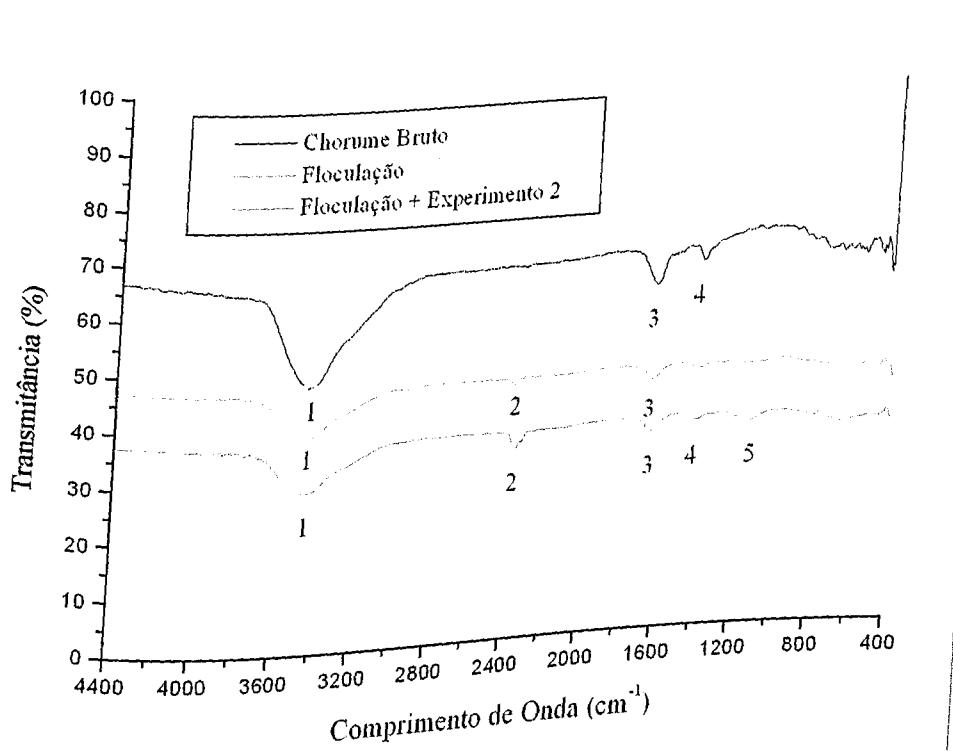


Figura 4.29 – Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de chorume bruto, floculado, e submetido também a fotocatálise nas condições do experimento 60 do 4º planejamento experimental.

Em relação à remoção de cor, foi observada uma significativa redução nas amostras submetidas ao tratamento, tanto para as amostras apenas floculadas quanto para as amostras

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

floculadas e fotocatalisadas, sendo que estas últimas apresentaram uma maior remoção de cor do que as primeiras, como pode ser observado pela Figura 4.30.

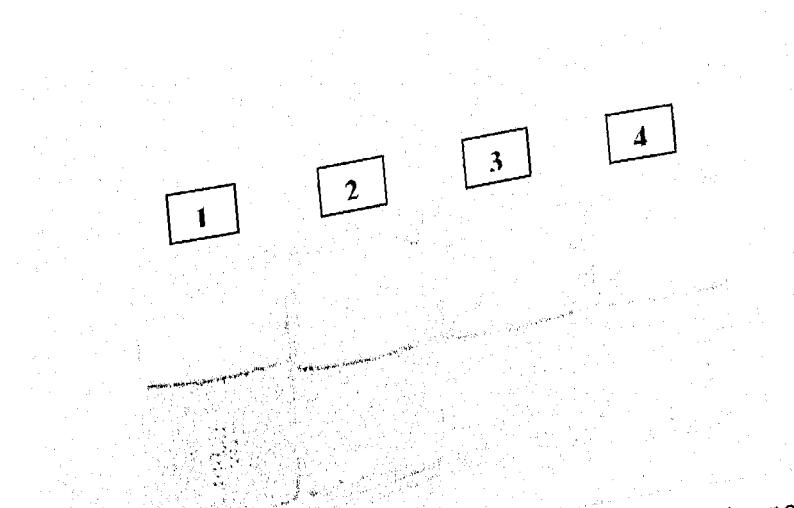


Figura 4.30: Fotografia dos líquidos percolados e tratados utilizados nos testes com floculação como pré-tratamento, (1) Chorume Bruto, (2) Floculado, (3) Floculado e Fotocatalisado (Exp. 60) e (4) Floculado e Fotocatalisado (Exp. 61).

4.4.3 – Comparação entre os pré-tratamentos utilizados

Com o intuito de se comparar com maior clareza a eficiência de remoção de DQO obtida com a utilização de cada alternativa de pré-tratamento estudada e da sua posterior fotocatálise nas melhores condições (Experimentos 60 e 61 do 4º Planejamento) encontradas com os planejamentos, foi construída a Figura 4.31, que apresenta a remoção de DQO (%) para cada pré-tratamento e sua respectiva fotocatálise na melhor condição encontrada.

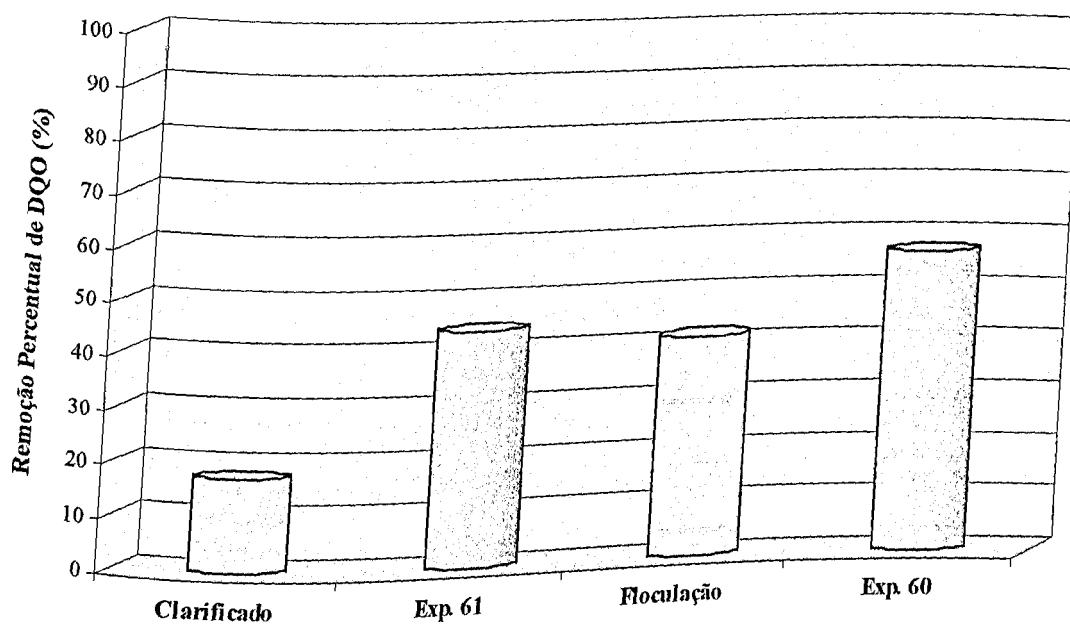


Figura 4.31 – Comparaçāo entre a eficiēcia de remoēao de DQO (%) obtida com a clarificaōao, a floculaōao, e suas respectivas fotocatálises, na melhor condiōao encontrada com cada pré-tratamento.

Podemos notar pela Figura 4.31, que o resultado de remoēao de DQO total obtido apōs o processo photocatalítico da amostra floculada, foi maior do que o obtido com a amostra clarificada, no entanto, a photocatálise do chorume clarificado foi mais eficiente para a remoēao de DQO, do que a do chorume floculado.

Contudo, tanto a clarificaōao quanto a floculaōao se mostraram como alternativas interessantes de pré-tratamento dos líquidos percolados a serem photocatalisados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

5.1.1 – Líquidos Percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia - MG

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, nas condições operacionais adotadas, pode-se concluir em relação aos líquidos percolados, que:

- Todos os parâmetros físico-químicos monitorados nos líquidos percolados estudados, com exceção de pH, temperatura e concentração de zinco, estão acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente, para lançamento em corpos d'água;
- A biodegradabilidade (relação DBO₅/DQO) dos líquidos percolados estudados é dependente da sazonalidade; em estação seca, o aterro mostra características de um sistema em fase de estabilização;
- As baixas concentrações de cromo e zinco e a não detecção de cobre, ferro e manganês, podem ser indicativas de que esteja ocorrendo a precipitação desses metais no solo;
- Parâmetros como DQO, acidez, alcalinidade, cloretos e nitrogênio amoniacal sofreram forte influência da diluição, provocada pela infiltração de águas de chuva na estação chuvosa;
- Ocorre a presença de diversos compostos orgânicos no seio dos líquidos percolados, dentre eles, álcoois, ácidos, fenóis, sulfatos, nitratos, aminas e/ou amidas;
- As condições climáticas mostram-se como um fator determinante no comportamento do aterro, interferindo na geração e qualidade dos líquidos percolados e no tratamento dos mesmos.

5.1.2 – Processo Fotocatalítico Heterogêneo com TiO₂

- A Fotocatálise Heterogênea com TiO₂, pode ser utilizada como uma alternativa de tratamento primário de chorume do aterro sanitário de Uberlândia - MG, alcançando remoções percentuais de DQO da ordem de 30%, nas melhores condições operacionais encontradas: pH = 3, concentração de catalisador igual a 1,5 g/L, vazão de ar de 2 mL/s e com um tempo de reação de 2 h;
- Este processo pode ser utilizado também, como tratamento secundário dos líquidos percolados do aterro sanitário de Uberlândia - MG, chegando a valores de remoção percentual de DQO da ordem de 45%, quando combinada com a clarificação e 55% com a floculação, nas melhores condições operacionais encontradas, como descrito acima;
- O processo fotocatalítico mostrou-se muito sensível a efeitos inibitórios, ocasionados pela presença de alguns compostos, como: fósforo, sulfatos, nitratos, cloretos, carbonatos, bicarbonatos e matéria orgânica.
- Este processo, na maioria dos testes realizados com os 4 Planejamentos Experimentais, aumentou a concentração de nitrogênio amoniacal, o que pode ser um indício de que a fotocatálise nas condições experimentais estudadas, conduz a degradação de compostos nitrogenados mais complexos, liberando para o meio nitrogenados simples, como nitritos, nitratos e amônia.

5.2 – SUGESTÕES

A seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar outros processos de oxidação avançada fotocatalisados de forma homogênea ou heterogênea, como por exemplo o sistema com Fotofenton;
- Buscar uma maneira mais eficiente de caracterizar a natureza química dos compostos presentes nos líquidos percolados, antes e após o processo oxidativo, por exemplo com uma análise da distribuição de peso molecular dos compostos;
- Estudar, mais especificamente, a participação dos radicais hidroxila nas rotas de mineralização;
- Construir modelos cinéticos que demonstrem o comportamento do fotocatalisador (TiO_2);
- Estudar o uso de outros oxidantes adicionais;
- Buscar outros catalisadores com maior área superficial;
- Estudar novos reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado;
- Estudar processos fotocatalíticos que utilizem a luz solar, de modo a se evitar os gastos com energia elétrica;
- Buscar novos processos de tratamento fisico-químicos ou mesmo biológicos, que dêem continuidade ao processo oxidativo estudado, a fim de adequar o esfente estudo aos padrões de lançamento vigentes na legislação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, M. I.; COLEMAN, H. M.; EGGIN, B. R.; PALMER, F. L. Photocatalytic degradation of 17 β -oestradiol, oestriol and 17 α -ethynodiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. Applied Catalysis B: Environmental, v. 55, n. 1, p. 23-30, 2005.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. Catalysis Today, v. 58, p. 199-230, 2000.
- ALMQUIST, C. B.; BISWAS, P. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 3421-3430, 2001.
- ANDRADE, S.M.A. Caracterização Físico-Química e Tratabilidade por Coagulação-Flocação dos Líquidos Percolados Gerados no Aterro Sanitário Municipal de Uberlândia - MG. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, FEQUI/UFU – Uberlândia – MG, 2002, 182 p.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Process (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, v. 53, p. 51-59, 1999.
- APHA, AWWA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20^a ed., New York, WPCP, 1999.
- ARAÑA, J.; RENDÓN, E. T.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; MELIÁN, J. A. H.; DÍAZ, O. G.; PEÑA, J. P. High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis Catalyst recovery and re-use. Applied Catalysis B: Environmental, v. 30, p. 1-10, 2001.
- ARRUDA, A.C.S.; TEIXEIRA, C.C.; MANDELLI, S.M.; PESSIN, N.; SILVA, A. Estudo do Comportamento de Parâmetros Físico-Químicos Relacionados ao Processo de Estabilização de Resíduos Sólidos Urbanos no Sistema de Remediação de São Giácomo - Caxias do Sul - RS. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995.
- BAIG, S.; COULOMB, I.; COURANT, P.; LIECHTI, P. Treatment of Landfill Leachate: Lapeyrouse and Satrod Case Studies. Ozone Science & Engineering, v. 21, p. 1-22, 1999.
- BARBOSA, R.M.; OTERO, O.M.F.; ARGOLO, J.L.; QUEIROZ, A.F.; SANTOS, V.L.S.; OLIVEIRA, O.M.C.de. O Chorume dos Depósitos de Lixo Urbanos: Composição, Evolução, Diluição, Extensão, Processos, Poluição e Atenuação. Revista Baiana de Tecnologia, v. 14, n. 1, p. 111-124, jan/abr 1999.
- BEAMAN, M.S.; LAMBERT, S.D.; GRAHAM, N.J.D.; ANDERSON, R. Role of Ozone and Recirculation in the Stabilization of Landfills and Leachate. Ozone Science & Engineering, v. 20, p. 121-132, 1997.

- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através do Processo Fotoeletroquímico. Revista Química Nova, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- BESSA, E.A., Aplicação da Fotocatálise para a Degradação de Poluentes das Águas de Produção de Petróleo. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1998.
- BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J.; COTRIM, S.L.S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de filtros percoladores. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.
- BILA, D.B. Aplicação de Processos Combinados no Tratamento de Chorume. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- BORZACCONI, L.; LÓPEZ, I.; OHANIAN, M.; VINAS, M. Anaerobic-Aerobic Treatment of Municipal Solid Waste Leachate. Environmental Technology, v. 20, p. 211-217, 1998.
- CAMMAROTA, M.C.; RUSSO, C.; SANT'ANNA JR, G.L. Tratabilidade do Chorume Gerado no Aterro Sanitário Metropolitano do Rio de Janeiro. In: I Encontro Brasileiro de Ciências, v. 2, p. 453-473, 1994.
- CAMPOS, J.R. et al. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1ª ed., 464 p., 1999.
- CHEN, D., LI, F., RAY, A. K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. Catalysis Today, v. 66, p. 475-485, 2001.
- CHIAN, E.S.K., DEWALLE, F.B. Sanitary Landfill Leachates and their Treatment. J. Env. Eng. Div., ASCE. V 102, EE2, p. 411-431, 1976.
- CHIAN, E.S.K. Stability of Organic Matter in Landfill Leachate. Water Research, v. 11, p. 225-232, 1977.
- CHO, S. P., HONG, S. C., HONG, S. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 125-133, 2002.
- CHO, S. P., HONG, S. C., HONG, S. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. Chemical Engineering Journal, 2003.
- CHRISTENSEN, T. P.; KJELDEN, P.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G.; NIELSEN, P.H.; BJERG, P.L.; HOLM, P.E. Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, n 24, p. 119-202, 1994.
- CHUGH, S. et al. Effect of Recirculated Leachate Volume on MSW Degradation. Waste Management & Research, v. 16, p. 564-573, 1998.

Referências Bibliográficas

- COELHO, M.G.; MARAGNO, A.L.; LEMOS, J.C.; LIMA, S.C.; ALBUQUERQUE, Y.T. Avaliação Ambiental do Aterro Sanitário de Uberlândia. 2002, 1000 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), Pão Paulo. Análises Físico-Químicas para Controle de Estações de Tratamento de Esgotos. 1977, 226 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), Pão Paulo. Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água. v. 2, 3^a ed., 1987a, 320 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), Pão Paulo. Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água. 1^a ed., 1987b, 50 p.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa Nº 10, de 16 de dezembro de 1986.
- COOK, E.N.; FOREE, E.G. Aerobic Biostabilization of Sanitary Landfill Leachate. J. Water Pollut. Control Fed., v. 46, 1974.
- CORNISH, B. J. P. A., LAWTON, L. A., ROBERTSON, P. K. J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental, v. 25, p. 59-67, 2000.
- DEZOTTI, M., RUSSO, C. Teste de Toxicidade e Tratamento Primário de Efluentes. In: Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos - Apostila, 1997.
- DIAMADOULOS, E.; SÂMARAS, P.; DABOU, X.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Combined Treatment of Landfill Leachate and Domestic Sewage in a Sequencing Batch Reactor. Water Science Technology, v. 36, n. 2-3, p. 61-68, 1997.
- DING, Z., HU, X., YUE, P. L., LU, G. Q., GREENFIELD, P. F. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition. Catalysis Today, v. 68, p. 173-182, 2001.
- DIONYSIOU, D. D., BALASUBRAMANIAN, G., SUIDAN, M. T., KHODADOUST, A. P., BAUDIN, I., LÂINÈ, J. Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. Wat. Res., v. 34, n. 11, p. 2927-2940, 2000a.
- DIONYSIOU, D. D., SUIDAN T. M., BEKOU, E., BAUDIN, I., LÂINÈ, J. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. Applies Catalysis B: Environmental, v. 26, p. 153-171, 2000b.
- ENZMINGER, J.D.; ROBERTSON, D.; AHLERT, R.C.; KOSSON, D.S. Treatment of Landfill Leachates. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 14, p. 83-101, 1987.
- FERREIRA, J.A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T.C.A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P.Z.M. Uma Revisão das Técnicas de Tratamento de Chorume e a Realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1-9, 2001.

Referências Bibliográficas

- FORGIE, D.J.L. Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods, Part 1: A Review of Potential Biological Leachate Treatment Methods. Water Poll. Res. J. Can., v 23, 1988a.
- FORGIE, D.J.L. Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods, Part 2: A Review of Recirculation, Irrigation and Potential Physical-Chemical Treatment Methods. Water Poll. Res. J. Can., v 23, n 2, 1988b.
- FORGIE, D.J.L. Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods, Part 3: A Decision Model for the Treatment Train Selection. Water Poll. Res. J. Can., v 23, n 2, 1988c.
- FRANKE, R. & FRANKE, C. Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and waste water. Chemosphere, v. 39, n. 15, p. 2651-2659, 1999.
- GOURDON, R.; COMEL, C.; VERMANDE, P.; VERON, J. Fractionation of the Organic Matter of a Landfill Leachate before and after an Anaerobic Biological Treatment. Water Research, v. 2, n. 12, p. 2949-2958, 1989.
- HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA. In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1515-1524, 2000.
- HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HERRMANN, J., GUILARD, C., DISDIER, J., LEHAUT, C., MALATO, S., BLANCO, J. New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. Applies Catalysis B: Environmental, v. 35, p. 281-294, 2002.
- HJELMAR, O. Co-Disposal of Incineration Waste and Household Waste at a Controlled Landfill Site: Generation and Treatment of a Sulfide-Containing Leachate. Proc. 5th European Sewage and Refuse Symp. Munich, p. 655-672, 1981.
- HOVAS, A., LACHHEB, H., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, v. 31, p. 145-157, 2001.
- HUANG, S.; DIYAMANDOGLU, V.; FILLOS, J. Ozonation of Leachate from Aged Domestic Landfills. Ozone Science & Engineering, v. 15, p. 433-444, 1993.
- IMAI, A.; ONUMA, K.; INAMORI, Y.; SUDO, R. Effects of Pre-Ozonation Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized Bed Process. Environmental Technology, v. 19, p. 213-221, 1997.
- KARRER, N.J., RYHNER, G., HEINZLE, E. Applicability Test for Combined Biological-Chemical Treatment of Wastewaters Containing Biorefractory Compounds. Wat. Res. v 31, n 5, p. 1013-1020, 1997.

Referências Bibliográficas

- KU, Y., HSIEH, C. Photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous TiO_2 suspensions. *Water Research*, v. 26, p. 1451-1456, 1992.
- LIN, C.; BIAN, F.; CHOU, J. Anaerobic Co-Digestion of Septage and Landfill Leachate. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 275-282, 1999.
- MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., FERNÁNDEZ, P., MALDONADO, M.I. Solar photocatalytic mineralization of comercial pesticides: Oxamyl. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 64, p. 1-14, 2000.
- MARINAS, A., GUILLARD, C., MARINAS, J. M., FERNANDEZ-ALBA, A., AGUERA, A., HERRMANN, J. Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 34, p. 241-252, 2001.
- MARTIENSSEN, M.; SCHOPS, R. Biological Treatment of Leachate from Solid Waste Landfill Sites – Alterations in the Bacterial Community During the Denitrification Process. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 1164-1170, 1996.
- MATTHEWS, R. W. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts TiO_2 on sand. *Water Research*, v. 25, n. 10, p. 1169-1176, 1991.
- MCBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. *Solid Waste Landfill Engineering and Design*. Prentice Hall PTR, USA, 1995.
- MELIÁN, J. A. H., RODRIGUEZ, J. M. D., SUAREZ, A. V., RENDÓN, E. T., VALDES do CAMPO, C., ARAÑA, J., PENA, J. P. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*, v. 41, p. 323-327, 2000.
- MELO, V.L.A.; JUCÁ, J.F.T. Diagnóstico Ambiental em Aterros de Resíduos Sólidos a partir de Estudos de Referência. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1-6, 2001.
- METCALF and EDDY. *Chemical Unit Process*. Waste Water Engineering Treatment, Disposal and Reuse, 3^a ed., New York, 1991.
- MILLS, A., MORRIS, S., DAVIES, R. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 70, p. 183-191, 1993a.
- MILLS, A., MORRIS, S. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 71, p. 75-83, 1993b.
- MORALES, G.P. Avaliação Ambiental dos Recursos Hídricos, Solos e Sedimentos na Área de Abrangência do Depósito de Resíduos do Aurá-Belém-PA. In: Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia, UFPA-Belém – PA, 240 p., 2002.

- NEPPOLIAN, B., CHOI, H. C., SAKTHIVEL, S., ARABINDOO, B., MURUGESAN, V. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. Journal of Hazardous Materials, v. 89, p. 303-317, 2002.
- O'KEEFE, D.M.; CHYNOWETH, D.P. Influence of Phase Separation, Leachate Recycle and Aeration on Treatment of Municipal Solid Waste in Simulated Landfill Cells. Bioresource Technology, v. 72, p. 55-66, 2000.
- OLLIS, D. F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N., "Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification", in: "Photocatalysis: Fundamentals and Applications", SERPONE N., PELIZZETTI, E., Eds.: John Wiley & Sons, inc.: New York, (1989), p. 603.
- OLLIS, D. F., AL-EKABI, H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂, Elsevier, 1993.
- PARRA, S., SARRIA, V., MALATO, S., PÉRINGER, P., PULGARIN, C., Photochemical versus coupled photochemical-biological flow sistem for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. Applied Catalysis B: Environmental, v. 27, p. 153-168, 2000.
- PETERS, T.A. Purification of Landfill Leachate with Reverse Osmosis and Nanofiltration. Desalination, v. 119, p. 289-293, 1998.
- PISCOPO, A., ROBERT, D., WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of the organic compounds Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. Applied Catalysis B: Environmental, v. 35, p. 117-124, 2001.
- POHLAND, F.G.; GOULD, J.P. Co-Disposal of Municipal Refuse and Industrial Waste Sludge in Landfills. Water Science Technology, v. 18, n. 12, p. 177-192, 1975.
- RAGAINI, V., SELLI, E., BIANCHI, C., PIROLA, C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques. Ultrasonics Sonochemistry, v. 8, p. 251-258, 2001.
- REINHART, D.R.; AL-YOUSFI, A.B. The Impact of Leachate Recirculation on Municipal Solid Waste Landfill Operating Characteristics. Waste Management & Research, v. 14, p. 337-346, 1996.
- ROBINSON, H.D. Leachate Treatment and Denitrification Trials, Privatization of SENT Landfill. Hong Kong Government, Environmental Protection Department, 1992.
- SANCINETTI, G.P. Tratamento por Lodos Ativados do Chorume Proveniente do Aterro Municipal de Uberlândia. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. UFU-Uberlândia-MG, 2001, 129 p.
- SANTOS, F.V. Utilização da Fotocatálise como Tratamento Terciário para Efluente de Refinaria de Petróleo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro - RJ, 1998, 112p.

Referências Bibliográficas

- SANTOS, L. P. Avaliação dos Processos de Ozonização e Oxidação com Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Percolados provenientes do Aterro Sanitário de Uberlândia-MG. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. UFU-Uberlândia-MG, 2003, 153 p.
- SANTOS, C.L. Avaliação da Fotocatálise Heterogêna no Tratamento de Resíduos Líquidos e Chorume. Monografia – Engenharia Química. UFU-Uberlândia-MG, 2005, 70 p.
- SHEPHARD, G. S., STOCKENSTRÖM, S., VILLIERS, D., ENGELBRECHT, W. J., WESSELS, G. F. S. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. Water Research, v. 36, p. 140-146, 2002.
- SIRISUK, A., HILL, C. G., ANDERSON, M. A. Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. Catalysis Today, v. 54, p. 159-164, 1999.
- SMITH, B. Infrared Spectral Interpretation – A Systematic Approach. CRC Press, New York, 1999.
- STEEENSEN, M. Chemical Oxidation for the Treatment of Leachate – Process Comparison and Results from Full-Scale Plants. Water Science Technology, v. 35, n. 4, p. 249-256, 1997.
- TABORDA, A. V., BRUSA, M.A., GRELA, M.A. Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO₂ nanoparticles. Applied Catalysis A: General, v. 208, p. 419-426, 2001.
- TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Integrated Solid Waste Management – Engineering Principles and Management Issues. IRWIN/McGRAW-HILL, USA, 1993.
- TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., GORDON, G. Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. Inorg. Chem., v 24, p. 2962-2966, 1985.
- TSAI, C.T.; LIN, S.T.; SHUE, Y.C.; SU, P.L. Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills. Water Research, v. 31, n. 12, p. 3073-3081, 1997.
- VIDAL, A., DIAZ, A. I., EL HRAIKI, A., ROMERO, M., MUGURUZA, I., SENHAJI, F., GONZALEZ, J., Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. Catalysis Today, v. 54, p. 283-290, 1999.
- VIONE, D., MAURINO, V., MINERO, C., VINCENTI, M., PELIZZETTI, E. Formation of nitrophenols upon UV irradiation of phenol and nitrate in aqueous solutions and in TiO₂ aqueous suspensions. Chemosphere v 44, p 237-248, 2001
- VAMATHEVAN, V., TSE, H., AMAL, R., LOW, G., McEVOY, S. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. Catalysis Today, v. 68, p. 201-208, 2001.
- XU, Y., ZHENG, W., LIU, W. Enhanced photocatalytic activity of supproted TiO₂ on SiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.

Referências Bibliográficas

- XU, Y. Comparatives studies of the Fe^{3+2+} -UV, H_2O_2 -UV, TiO_2 -UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. Chemosphere, v. 43, p. 1103-1107, 2001.
- WEIMIN, X., GEISSEN, S. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. Wat. Res., v. 35, n. 5, p. 1256-1262, 2001.
- WILKE, R., BREUER, H. D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 121, p. 49-53, 1999.
- YOON, J., CHO, S., CHO, Y., KIM, S. The Characteristics of Coagulation of Fenton Reaction in the Removal of Landfill Leachate Organics. Wat. Sci. Tech. v 38, n 2, p. 209-214, 1998.
- ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . Química Nova, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- ZOUBOLIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; CHRISTODOULOU, K. Enzymatic Treatment of Sanitary Landfill Leachate. Chemosphere, v. 44, p. 1103-1108, 2001.

ANEXO A

MÉTODOS ANALÍTICOS

ANEXO A1**DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS, VOLÁTEIS E FIXOS**

A determinação de sólidos totais, voláteis e fixos foi realizada pelo método gravimétrico. As cápsulas de porcelana eram calcinadas em musla por 30 minutos a 550°C. Em seguida estas eram colocadas em dessecador para esfriar, posteriormente eram pesadas, obtendo-se P₁ (mg).

Transferiam-se 50 mL da amostra para a cápsula, sendo esta levada à estufa mantida a 103°C até obtenção de peso constante. Esfriava-se em dessecador e pesava-se, obtendo-se P₂ (mg).

Em seguida, a amostra era calcinada em musla por 30 minutos a 550°C, sendo colocada em dessecador até esfriar completamente, pesava-se e obtinha-se P₃ (mg).

A determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos era realizada por diferença de peso, segundo as Equações A1.1, A1.2 e A1.3, respectivamente.

1 – Sólidos Totais a 103°C (ST):

$$ST \text{ (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (\text{A1.1})$$

2 – Sólidos Voláteis a 550°C (SV):

$$SV \text{ (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_3) * 1000}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (\text{A1.2})$$

3 – Sólidos Fixos a 550°C (SF):

$$SF \text{ (mg/L)} = \frac{(P_3 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (\text{A1.3})$$

ANEXO A2**DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO TOTAIS, VOLÁTEIS E FIXOS**

Na determinação de sólidos em suspensão totais, voláteis e fixos era necessário o preparo do cadiño de Gooch. Sendo este colocado em um Kitassato onde era adicionada fibra de óxido de alumínio para a formação de uma camada de aproximadamente 2 mm de espessura. Água era filtrada até a acomodação da camada aplicando-se sucção. Em seguida o cadiño de Gooch era calcinado em mufla por 30 minutos a 550°C. Esperava-se resfriar em dessecador para a posterior pesagem, sendo obtido P₁ (mg).

Eram filtrados 50 mL de amostra através do cadiño aplicando-se sucção, em seguida filtrava-se água destilada lavando o cadiño, após o término da lavagem o cadiño era mantido em estufa a 103°C até peso constante. Esperava-se resfriar em dessecador e pesava-se, obtendo-se P₂ (mg).

O cadiño, em seguida, era calcinado em mufla a 550°C por 30 minutos. Após este período de tempo o cadiño era colocado em dessecador até resfriar completamente, sendo pesado e obtendo-se P₃ (mg).

A determinação dos sólidos em suspensão totais, voláteis e fixos era feita pela diferença de peso, conforme as Equações A2.1, A2.2 e A2.3, respectivamente.

1 – Sólidos em Suspensão Totais a 103°C (SST):

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}} (\text{mL})} \quad (\text{A2.1})$$

2 – Sólidos em Suspensão Voláteis a 550°C (SSV):

$$\text{SSV (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_3) * 1000}{V_{\text{amostra}} (\text{mL})} \quad (\text{A2.2})$$

3 – Sólidos em Suspensão Fixos a 550°C (SSF):

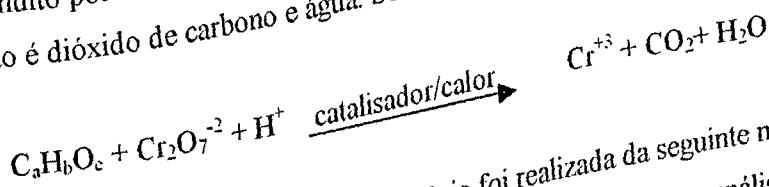
$$\text{SSF (mg/L)} = \frac{(P_3 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}} (\text{mL})} \quad (\text{A2.3})$$

ANEXO A3

**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO
MÉTODO DO REFLUXO FECHADO TITULOMÉTRICO**

Uma das características mais importante no estudo das águas naturais e/ou residuais é o seu conteúdo de matéria orgânica. Vários métodos têm sido desenvolvidos para a determinação deste conteúdo; dentre eles aquele que nos permite determinar a Demanda Química de Oxigênio, DQO, que corresponde à quantidade de oxigênio necessário para oxidar, quimicamente, a matéria orgânica e inorgânica oxidável de águas, efluentes domésticos e industriais, sem a intervenção de microrganismos.

A Demanda Química de Oxigênio é fundamentada no fato de que compostos orgânicos, com algumas exceções, são oxidados por oxidantes químicos considerados fortes, como por exemplo, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido e na presença de catalisador, como, por exemplo, sulfato de prata. A interferência positiva de cloretos é reduzida em muito por reação de cloretos com sulfato de mercúrio ($HgSO_4$). O resultado final dessa oxidação é dióxido de carbono e água. Sendo a reação dada por:



A análise de Demanda Química de Oxigênio foi realizada da seguinte maneira:

Os reagentes foram adicionados em tubos de borosilicato para análise de DQO da marca HACH, com volume de 10 mL, na seguinte disposição:
 2,5 mL de amostra (as amostras eram diluídas conforme os valores de DQO);
 1,5 mL de solução de dicromato de potássio 0,25 N (preparada com a adição de 33,2 g de $HgSO_4$ por litro de solução);

3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado (preparado com a adição de 10 g de sulfato de prata por litro de ácido).

Um branco era preparado utilizando-se 2,5 mL de água destilada em substituição à amostra.

Em seguida à adição dos reagentes no tubo, estes eram vedados com fita veda rosca, tampados e homogeneizados. Sendo em seguida colocados no aparelho de digestão de DQO da marca HACH, onde permaneciam a 150° por duas horas. Após este período de tempo, os tubos eram retirados do aparelho e deixava-se resfriar para a posterior titulação.

Anexo A – Métodos Analíticos

Quando as amostras atingiam a temperatura ambiente acrescentava-se uma gota de solução indicadora de ferroína e titulava-se o excesso de dicromato de potássio com solução de sulfato ferroso amoniacal (0,25 N) até a mudança da coloração azul esverdeado para marrom avermelhado.

A padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal era realizada adicionando-se 100 mL de água destilada em um erlenmeyer, 20 mL de ácido sulfúrico preparado com sulfato de prata. Após o resfriamento, adicionava-se 10 mL de solução de dicromato de potássio (0,25 N) e uma gota de solução indicadora de ferroína, titulava-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal (0,25 N). A normalidade era calculada através da Expressão A3.1 e o valor da DQO através da Expressão A3.2.

$$N = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} * 0,25}{V_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}} \quad (A3.1)$$

$$DQO (\text{mg O}_2/\text{L}) = \frac{(V_2 - V_1) * 8000 * N * f_d}{V_{\text{amostra}}} \quad (A3.2)$$

Onde:

N = normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal;

$V_{K_2Cr_2O_7}$ = volume de solução de dicromato de potássio (mL);

$V_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$ = volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação (mL);

V_1 = volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra (mL);

V_2 = volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação o branco (mL);

f_d = fator de diluição = 20;

V_{amostra} = volume da amostra (mL).

Obs: A precisão do método foi testada utilizando-se soluções padrões de DQO, na concentração de 1000 mg O₂/L, a partir de soluções de Bistalato de Potássio.

ANEXO A4**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO**

A Demanda Bioquímica de Oxigênio é um teste empírico que corresponde à diferença entre as concentrações de oxigênio no início e no fim do período de incubação, em condições específicas de ensaio. A temperatura de incubação é padronizada em 20°C e o tempo de incubação em cinco dias. Admite-se que nestas condições 80% da matéria orgânica carbonada já estejam mineralizados e começando a nitrificação. Uma oxidação total, geralmente, leva cerca de 20 dias.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio é definida como a quantidade de oxigênio, expressa em mg/L, necessária para estabilizar a matéria orgânica através de microrganismos, principalmente bactérias. A determinação do oxigênio consumido foi realizada através do Método de Winkler.

O procedimento para determinação da DBO encontra-se descrito a seguir.

A água de diluição era preparada com água destilada, sendo esta saturada com ar comprimido por pelo menos 2 horas, para obtenção de elevado teor de oxigênio dissolvido. A cada litro de água, adicionava-se 1 mL das seguintes soluções: solução tampão de fosfato, solução de sulfato de magnésio, solução de cloreto de cálcio e solução de cloreto férrico.

Os frascos de DBO eram cheios até a metade com a água de diluição, em seguida eram adicionadas 3,333 mg do inibidor de nitrificação 2-cloro-6 (triclorometil) piridina. Um volume de 5 mL da amostra diluída, na proporção de 1:10, era adicionado ao frasco. Em seguida completava-se com água de diluição o volume do frasco, evitando-se a formação de bolhas e tampava-se. O mesmo procedimento era feito para dois frascos, sendo um incubado a 20°C por 5 dias e o outro tinha o conteúdo de oxigênio dissolvido determinado no mesmo momento.

É desejável que se procure obter uma diluição que provoque uma depleção de 2,5 a 3,5 mg de oxigênio dissolvido em 5 dias.

A determinação do oxigênio dissolvido era feita pela adição de 2 mL de sulfato manganoso e 2 mL de solução alcalina de iodeto de azida. Em seguida agitava-se o frasco por inversões sucessivas. Deixava-se o precipitado decantar por aproximadamente 3 minutos, adicionando-se, após este tempo, 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitava-se novamente para diluição do precipitado.

Eram medidos 200 mL, em proveta graduada, do líquido resultante e colocado em erlenmeyer de 250 mL. Adicionava-se 1 mL de solução de amido, como indicador e titulava-se com solução de tiosulfato de sódio 0,025N até o desaparecimento da coloração azul. Era anotado o volume gasto na titulação, sendo que:

$$\text{mL de tiosulfato } 0,025\text{N gastos na titulação} = \text{mg/L de oxigênio dissolvido}$$

A expressão do resultado da DBO era calculada através da Expressão A4.

$$\text{DBO (mg/L)} = \frac{(OD_1 - OD_5) * V_{\text{frasco}} * f_d}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{A4})$$

Onde:

OD_1 = concentração de oxigênio dissolvido da amostra no 1º dia;

OD_5 = concentração de oxigênio dissolvido da amostra no 5º dia;

V_{frasco} = volume do frasco (mL);

f_d = fator de diluição = 10;

V_{amostra} = volume de amostra (mL).

ANEXO A5**DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL****MÉTODO DO FENATO**

No método do fenato a amônia reage com o hipoclorito em solução ligeiramente alcalina, formando monocloramina, que em presença de fenol e excesso de hipoclorito forma o azul de indofenol.

A metodologia para determinação do nitrogênio amoniacial encontra-se descrita a seguir.

As amostras eram previamente diluídas. Em seguida adicionavam-se 2 mL de amostra em tubos de ensaio, 2 mL de solução fenato de sódio, 3 mL de solução de nitroprussiato de sódio (0,01%) e 3 mL de solução de hipoclorito de sódio (0,02N). Após a adição dos reagentes agitavam-se os tubos de ensaios por alguns segundos, deixava-se em repouso à temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, lia-se a absorbância a 630 nm.

A curva de calibração foi construída com soluções de 0 a 5 mg/L de amônia a partir de uma solução-padrão de amônia de 10 mg/L.

A curva de calibração foi construída de acordo com a Tabela A5.

Tabela A5 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração de Nitrogênio Amoniacial.

Conc. P (mg/L)	0	1	2	3	4	5
λ (nm)	0	0,259	0,489	0,726	0,967	1,234

Anexo A – Métodos Analíticos

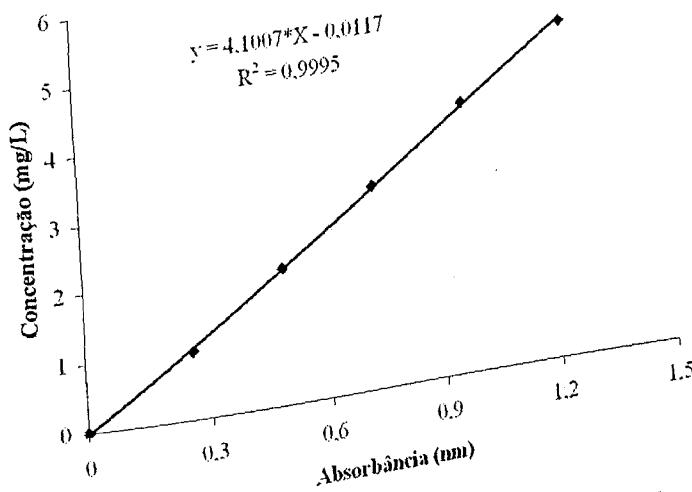


Figura A5 – Curva de calibração para determinação de Nitrogênio Amoniacal.

Os valores de concentração de nitrogênio amoniacal foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A5. A equação é a seguinte:

$$\text{Nitrogênio Amoniacal (mg/L)} = (4,1007 * \lambda - 0,0117) * f_d \quad (\text{A5})$$

Onde:

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 1.000.

ANEXO A6

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL
MÉTODO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

Neste método, o molibdato de amônio e tartarato de potássio e antimônio reagem em meio ácido com ortofosfato para formar o ácido fosfomolibídico, sendo este reduzido a azul de molibdênio pelo ácido ascórbico.

A digestão da amostra com persulfato ácido converte todas as formas de fósforo para ortofosfato, incluindo as orgânicas. Determina, portanto, todas as formas possíveis, exceto alguns fosfatos de metais pesados presentes em possíveis sedimentos.

O método consiste na preparação de uma solução-mistura contendo tartarato de potássio e antimônio, molibdato de amônio e ácido sulfúrico e ácido ascórbico. Sendo esta solução estável por 4 horas.

Adicionavam-se 50 mL de amostra diluída em frasco erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 0,4 g de persulfato de amônio e 1 mL de ácido sulfúrico a 31% (v/v). Levava-se a digestão em chapa aquecedora até que houvesse um decréscimo de volume para aproximadamente 10 mL.

Após resfriamento, a amostra era transferida para balão volumétrico de 50 mL e avolumado com água destilada. Em seguida transferia-se a amostra para bêcker de 100 mL e adicionavam-se 10 mL da solução mistura e agitava-se.

Após um período de tempo mínimo de 10 minutos e máximo de 30 minutos, a amostra era levada ao espectrofotômetro e a absorbância era medida em 880 nm.

Para a curva de calibração foi preparada uma solução padrão de fósforo (1 mL = 0,0025 mg). Pipetavam-se 0 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL, 7 mL e 10 mL da solução padrão em uma série de balões de 50 mL e completava-se o volume com água destilada. Assim, tinham-se padrões contendo 0 mg/L, 0,05 mg/L, 0,10 mg/L, 0,20 mg/L, 0,35 mg/L e 0,50 mg/L de fósforo. A cada padrão adicionavam-se 10 mL da solução-mistura e media-se a absorbância em 880 nm.

A curva de calibração foi construída de acordo com a Tabela A6.

Tabela A6 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração de Fósforo Total.

Conc. P (mg/L)	0	0,05	0,10	0,20	0,35	0,50
λ (nm)	0	0,029	0,064	0,129	0,219	0,307

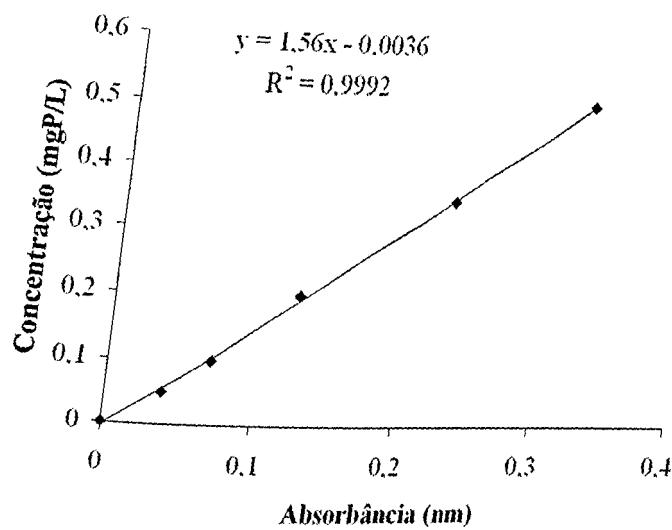


Figura A6 – Curva de calibração para determinação de Fósforo Total.

Os valores de concentração de fósforo total foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A6. A equação é a seguinte:

$$P_{total} \text{ (mg/L)} = (1.56 * \lambda - 0.0036) * f_d \quad (A6)$$

Onde:

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 10.

ANEXO A7

DETERMINAÇÃO DE CLORETO

O cloreto na forma de Cl^- é um dos principais ânions encontrados nos esgotos domésticos e efluentes. Na técnica descrita (Método de Mohr), o cloreto da amostra é determinado pela titulação com solução padrão de nitrato de prata, na presença do indicador cromato de potássio. O cloreto é precipitado como cloreto de prata.

É necessário remover os sulfetos, uma vez que interferem com a reação precipitando sulfeto de prata. Utiliza-se para esta remoção H_2O_2 em meio alcalino.

A análise era efetuada tomando-se 100 mL da amostra ou alíquota diluída a 100 mL, como a amostra era corada, adicionava-se 3 mL de suspensão de Al(OH)_3 . Em seguida adicionava-se 1 mL de H_2O_2 e agitava-se. Acrescentava-se 1 mL de indicador K_2CrO_4 e titulava-se com solução de AgNO_3 (0,0141 N) até a viragem para vermelho-telha. Utilizava-se uma amostra em branco, empregando-se a mesma metodologia, substituindo a amostra por água destilada.

O valor da concentração foi calculado a partir da Equação A7.

(A7)

$$\text{Cloreto (mg/L)} = \frac{(A - B) * 500}{V_{\text{amostra}}} * f_d$$

Onde:

A = volume de AgNO_3 gastos para titular a amostra (mL);

B = volume de AgNO_3 gastos para titular o branco (mL);

f_d = fator de diluição = 10;

V_{amostra} = volume de amostra (mL).

ANEXO A8

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS
MÉTODO DA CETESB

Ácidos voláteis de cadeias curtas são produzidos durante processos metabólicos de fermentação anaeróbica. A análise desses ácidos é de especial interesse em processos de digestão anaeróbica, através dos quais grande parte das macromoléculas consumida é degradada a ácidos de cadeias curtas (C_2-C_7), antes da produção de metano e de gás carbônico.

Neste método a acidez volátil é determinada através da alcalinidade dos ácidos voláteis e, por conseguinte esta é determinada através de titulação. Contudo este método é apenas quantitativo, ou seja, ele não discrimina quais ácidos estão presentes na amostra. Sendo necessário, para este fim, metodologias mais específicas.

Primeiramente aferia-se o potenciômetro a pH 7 usando-se solução tampão, era depois lavado com água destilada e seco com papel higiênico.

A amostra era filtrada através de algodão, recolhendo-se 50 mL em béquer de 100 mL de capacidade. Em seguida o pH da amostra era medido, e titulavam-se os 50 mL da amostra com solução de H_2SO_4 (0,2 N) até pH 4 (anotava-se o valor do volume de ácido quando o potenciômetro indicava pH=4,3; V_1). Continuava-se adicionando excesso de ácido até pH 3,5 a 3,3.

Posteriormente o béquer era levado a uma chapa aquecedora onde permanecia por 3 minutos, exatamente, em ebulição. Em seguida era resfriado em banho de água até a temperatura ambiente.

Usando-se uma solução de NaOH (0,05 N) a amostra era titulada novamente até pH 4 (era anotado este volume de solução; V_2). Completava-se a titulação até se atingir pH 7 (novamente era anotado este volume de solução; V_3). Caso a titulação consumisse mais do que 10 mL de solução de NaOH, usava-se uma solução mais forte de NaOH (0,1 N).

A alcalinidade dos ácidos voláteis (alcalinidade entre pH 4 e 7) era determinada através da seguinte expressão:

$$\text{Alcalin. dos ácidos voláteis (mg/L)} = \frac{V_3 * 2.500}{V_{\text{amostra}}}$$

(A8.1)

Anexo A – Métodos Analíticos

Obs: Para 50 mL de amostra a alcalinidade dos ácidos voláteis será 50*mL de NaOH (0,05 N) ou 100* mL de NaOH (0,1 N).

Para o cálculo da acidez volátil era utilizada uma das seguintes expressões:

- Caso 1: alcalinidade dos ácidos voláteis maior que 180 mg/L

(A8.2)

$$\text{Acidez volátil (mg/L)} = \text{Alcalin. dos ácidos voláteis} * 1,5$$

- Caso 2: alcalinidade dos ácidos voláteis menor que 180 mg/L

(A8.3)

$$\text{Acidez volátil (mg/L)} = \text{Alcalin. dos ácidos voláteis} * 1,0$$

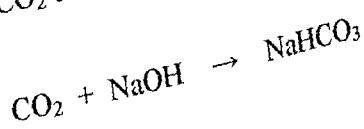
Para a análise qualitativa dos ácidos graxos voláteis foi empregada uma extração líquido-líquido, empregando-se como solvente o diclorometano, a metodologia utilizada consistiu em se tomar um volume de aproximadamente 50 mL de líquidos percolados, em funil de separação, adicionando-se 5 mL do solvente, agitava-se vagarosamente o funil aliviando a pressão pela torneira.

Em seguida, o funil era deixado em repouso para que houvesse a separação de fases, em seguida, transferia-se a camada de solvente para um béquer, repetia-se esta operação por mais duas vezes. Após a completa extração, adicionava-se, aproximadamente 0,5 g de sulfato de magnésio anidro para retirada de água presente ainda na amostra. Em seguida injetava-se a amostra no cromatógrafo para a análise dos ácidos graxos voláteis.

ANEXO A9

DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ E ALCALINIDADE TOTAL
(MÉTODO POR TITULAÇÃO DIRETA – CETESB)

A determinação do CO₂ é feita pela titulação com hidróxido de sódio padronizado.



Para a realização da análise, 100 mL de amostra eram transferidos para frasco erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionavam-se 3 gotas de fenolftaleína e titulava-se com solução de NaOH 0,02 N até que a primeira coloração rósea persistente apareça.

A acidez em termos de CaCO₃ era dada pela Equação A9.1:

$$\text{mL de NaOH } 0,02 \text{ N} * 10 * f_d = \text{mg/L de acidez em termos de CaCO}_3 \quad (\text{A9.1})$$

Onde:

f_d = fator de diluição = 20

Em águas naturais, a alcalinidade é devida principalmente a carbonatos e bicarbonatos. Os íons hidróxidos, e, em menor grau, os íons silicatos, boratos, fosfatos e amônio, também contribuem para a alcalinidade da água. Em águas contaminadas e em estado anaeróbico, pode haver produção de sais de ácido acético, propiônico e hidrossulfúrico, que aumentam a alcalinidade.

A determinação da alcalinidade total foi realizada tomando-se 100 mL da amostra e transferindo-se para frasco erlenmeyer, em seguida, adicionavam-se 3 gotas de solução de fenolftaleína. Caso a amostra tornasse rósea, titulava-se até o descoramento, sendo P, o número de mL de H₂SO₄ 0,02 N gasto. Se a amostra não se tornasse rósea, ou então após o descoramento da fenolftaleína, adicionavam-se 3 gotas de solução de metilorange e titulava-se com o ácido sulfúrico até a viragem para vermelho sanguíneo. Sendo, M, o número de mL de H₂SO₄ 0,02 N para viragem do metilorange.

Anexo A – Métodos Analíticos

Assim, a alcalinidade total era obtida através da Expressão A9.2:

(A9.2)

$$T * 10 * f_d = \text{mg/L de alcalinidade total em termos de CaCO}_3$$

Onde:

$$T = P + M;$$

P = volume de H₂SO₄ 0,02 N necessário para virar a solução de fenolftaleína (mL);

M = volume de H₂SO₄ 0,02 N necessário para virar a solução de metilorange (mL);

f_d = fator de diluição = 20.

ANEXO A10

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

A determinação da concentração de metais pesados foi realizada efetuando-se primeiramente a abertura da amostra que consistiu em adicionar 2 mL de amostra, 4 mL de HCl concentrado e 4 mL de HNO₃ concentrado em um bêquer de 50 mL de volume, este era levado a uma chapa aquecedora para digestão até que a amostra torna-se incolor. Em seguida, a amostra era adicionada em balão de 25 mL de volume, rinsando-se o bêquer com água destilada e adicionando-se as rinsagens ao balão. Efetuou-se também uma amostra em branco, procedendo-se com a mesma metodologia empregada, substituindo-se a amostra por água destilada.

Posteriormente as amostras eram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando-se curvas padrão dos elementos analisados. Foram analisados: cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco.

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração, para o elemento manganês, estão mostrados na Tabela A10.1.

Tabela A10.1 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração para o manganês.					
Concentração de manganês (mg/L)	1	1,5	2,5	3,6	
Absorbância (nm)	0,331	0,477	0,764	0,953	

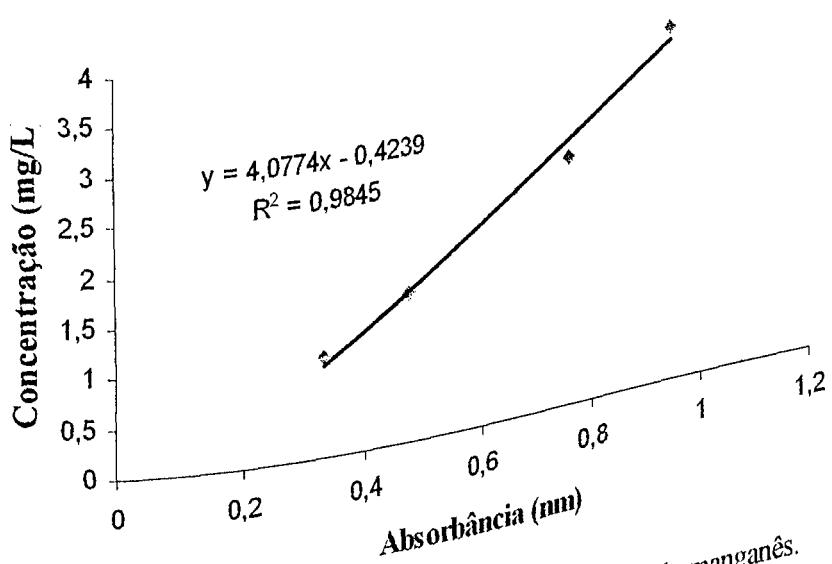


Figura A10.1 – Curva de calibração para determinação de manganês.

Anexo A – Métodos Analíticos

Os valores de concentrações para as amostras foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A10.1, sendo a seguinte equação:

(A10.1)

$$C_{\text{amostra}} (\text{mg/L}) = (4,0774 * \lambda - 0,4239) \quad (\text{A10.2})$$

$$C_{\text{Manganês}} (\text{mg/L}) = (C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco}}) * f_d$$

Onde:

C_{amostra} = concentração obtida através da curva de calibração (mg/L);

C_{branco} = concentração do branco (mg/L);

$C_{\text{Manganês}}$ = concentração de Manganês (mg/L);

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 12,5.

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração, para o elemento cobre, estão mostrados na Tabela A10.2.

Tabela A10.2 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração para o cobre.					
Concentração de cobre (mg/L)	2	4	6	8	10
Absorbância (nm)	0,354	0,505	0,691	0,843	1,01

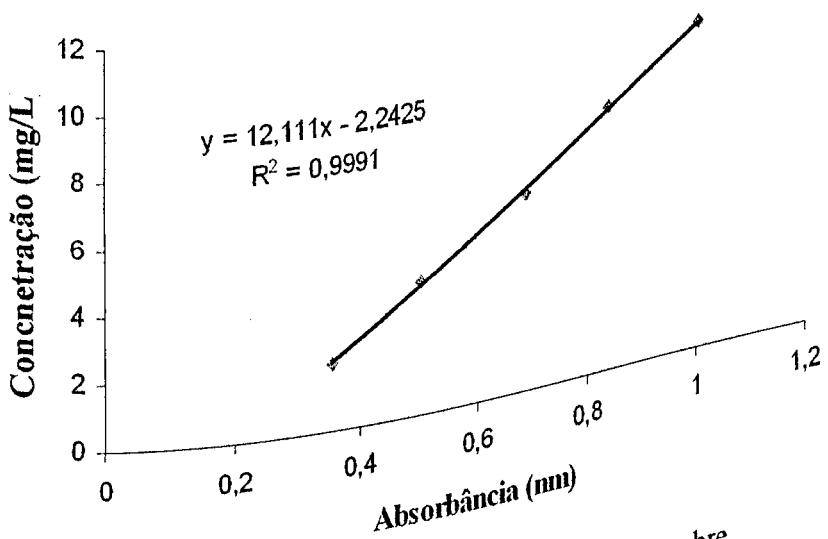


Figura A10.2 – Curva de calibração para determinação de cobre.

Anexo A – Métodos Analíticos

Os valores de concentrações para as amostras foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A10.2, sendo a seguinte equação:

(A10.3)

$$C_{\text{amostra}} (\text{mg/L}) = (12,111 * \lambda - 2,2425) * f_d$$

(A10.4)

$$C_{\text{Cobre}} (\text{mg/L}) = (C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco}}) * f_d$$

Onde:

C_{amostra} = concentração obtida através da curva de calibração (mg/L);

C_{branco} = concentração do branco (mg/L);

C_{Cobre} = concentração de Cobre (mg/L);

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 12,5.

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração, para o elemento cromo, estão mostrados na Tabela A10.3.

Tabela A10.3 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração para o cromo.

Concentração de cromo (mg/L)	1	5	10	15
Absorbância (nm)	0,007	0,061	0,131	0,187

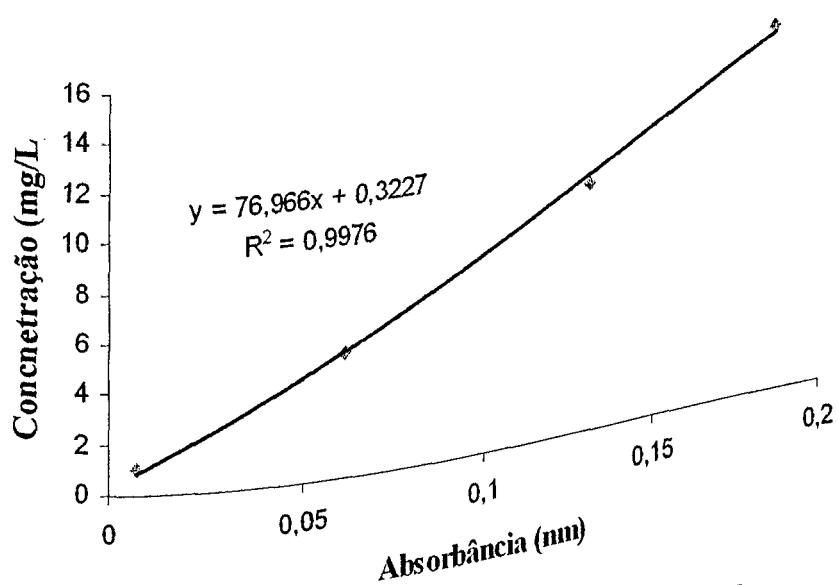


Figura A10.3 – Curva de calibração para determinação de cromo.

Os valores de concentrações para as amostras foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A10.3, sendo a seguinte equação:

(A10.5)

$$C_{\text{amostra}} (\text{mg/L}) = (76,966 * \lambda + 0,3227) * f_d$$

(A10.6)

$$C_{\text{Cromo}} (\text{mg/L}) = (C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco}}) * f_d$$

Onde:

C_{amostra} = concentração obtida através da curva de calibração (mg/L);

C_{branco} = concentração do branco (mg/L);

C_{Cromo} = concentração de Cromo (mg/L);

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 12,5.

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração, para o elemento ferro, estão mostrados na Tabela A10.4.

Tabela A10.4 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração para o ferro.					
Concentração de ferro (mg/L)	1	5	10	15	
Absorbância (nm)	0,141	0,646	0,872	0,944	

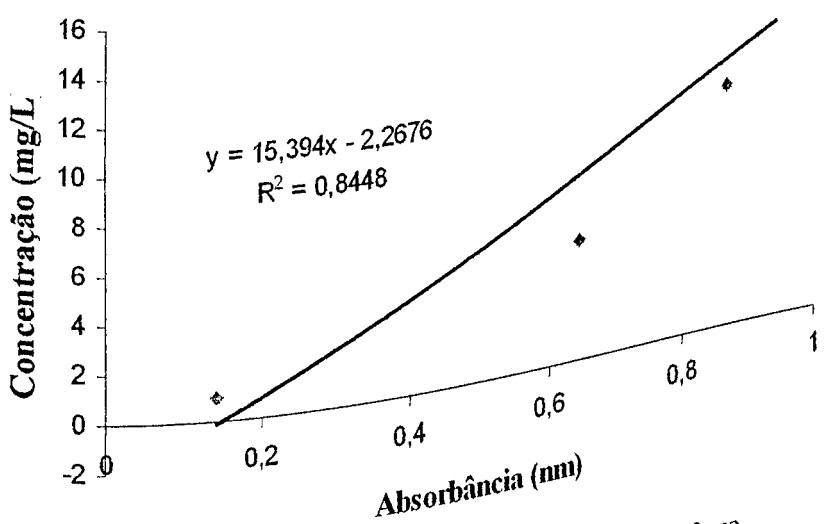


Figura A10.4 – Curva de calibração para determinação de ferro.

Os valores de concentrações para as amostras foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A10.4, sendo a seguinte equação:

$$C_{\text{amostra}} (\text{mg/L}) = (15,394 * \lambda - 2,2676) * f_d \quad (\text{A10.7})$$

$$C_{\text{Ferro}} (\text{mg/L}) = (C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco}}) * f_d \quad (\text{A10.8})$$

Onde:

C_{amostra} = concentração obtida através da curva de calibração (mg/L);

C_{branco} = concentração do branco (mg/L);

C_{Ferro} = concentração de Ferro (mg/L);

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 12,5.

Os valores obtidos para a construção da curva de calibração, para o elemento zinco, estão mostrados na Tabela A15.5.

Tabela A10.5 – Valores obtidos para a construção da curva de calibração para o zinco.					
Concentração de zinco (mg/L)	0,1	0,2	0,5	1	1,5
Absorbância (nm)	0,036	0,087	0,12	0,369	0,51

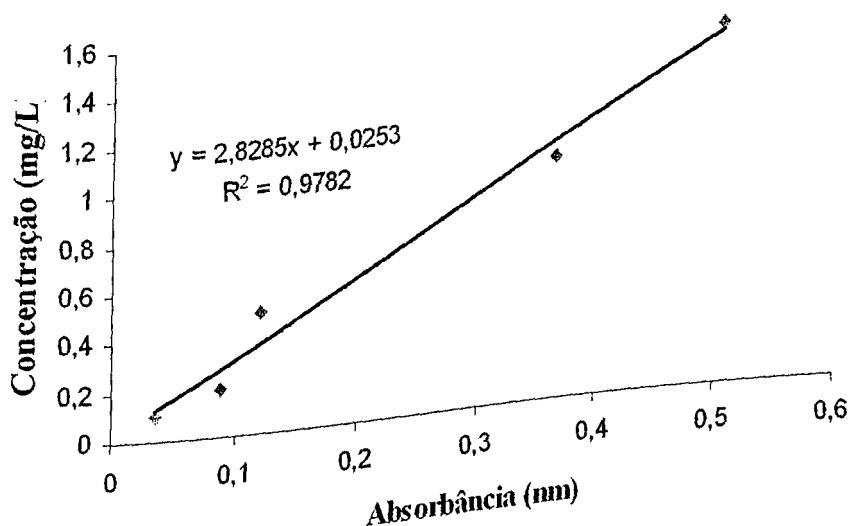


Figura A10.5 – Curva de calibração para determinação de zinco.

Os valores de concentrações para as amostras foram calculados a partir da equação de reta obtida na Figura A10.5, sendo a seguinte equação:

$$C_{\text{amostra}} (\text{mg/L}) = (2,8285 * \lambda + 0,0253) * f_d \quad (\text{A10.11})$$

$$C_{\text{Zinco}} (\text{mg/L}) = (C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco}}) * f_d \quad (\text{A10.12})$$

Onde:

C_{amostra} = concentração obtida através da curva de calibração (mg/L);

C_{branco} = concentração do branco (mg/L);

C_{Zinco} = concentração de Zinco (mg/L);

λ = valor da absorbância lida no espectrofotômetro (nm);

f_d = fator de diluição = 12,5.

ANEXO A11

DETERMINAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS
MÉTODO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Esta técnica permite relacionar a absorção em certas regiões de freqüência com grupos vibracionais específicos e movimentos de flexão, ou mesmo em certos casos aqueles grupos com a parte restante da molécula. Assim a análise do espectro torna possível concluir que certos grupos funcionais ou metais se acham presentes ou ausentes na amostra analisada.

1º Caso: Determinação da amostra em fase líquida

Utilizando-se pipetas de Pasteur, retirava-se uma gota de amostra que era depositada em um acessório do próprio equipamento, o qual continha uma placa de iodeto de cério. Após o espalhamento da amostra sobre a região da placa, efetuava-se a análise no equipamento para a aquisição do espectro.

A região analisada foi de 650 a 4000 cm⁻¹.

2º Caso: Determinação da amostra em fase sólida

As amostras de líquidos percolados e efluentes após o tratamento físico-químico eram colocadas em vidros de relógio, aproximadamente 5 mL, e deixadas à temperatura ambiente para evaporação da fase líquida. Após estarem totalmente secas eram analisadas. A análise consistia na utilização de uma parte de amostra para três de Brometo de Potássio (KBr), para a confecção das pastilhas. Após a confecção das pastilhas, estas eram levadas ao equipamento para a análise e aquisição do espectro.

A região analisada foi de 440 a 4.400 cm⁻¹. Utilizou-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e número de varreduras igual a 16.

ANEXO A12**DETERMINAÇÃO DE CONDUTIVIDADE**

A determinação da condutividade foi realizada utilizando-se um condutivímetro, previamente calibrado com solução padrão de condutividade de 12,88 mS/cm. Para a realização da análise, adicionava-se um volume de 10 mL de amostra em balão volumétrico de 100 mL, completando o volume do balão volumétrico com água destilada. Em seguida levava-se a amostra ao condutivímetro e fazia-se a leitura, os resultados eram expressos em $\mu\text{S}/\text{cm}$.

O resultado final de condutividade era obtido através da Expressão A12.

$$\text{Condutividade (mS/cm)} = C * f_d \quad (\text{A12})$$

Onde:

C = Valor de condutividade lido no condutivímetro (mS/cm);

f_d = fator de diluição = 10.

ANEXO A13**DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE**

A determinação da densidade foi efetuada através de picnometria. Para a realização da análise, pesava-se o picnômetro vazio obtendo-se P_1 (g), em seguida enchia-se o mesmo com a amostra e fazia-se uma segunda pesagem, obtendo-se P_2 (g), sendo o volume do picnômetro de 25 mL.

O resultado final de densidade era obtido através da Expressão A13.

$$\text{Densidade (g/mL)} = \frac{(P_2 - P_1)}{V_{\text{picnômetro}}} \quad (\text{A13})$$

Onde:

P_1 = peso do picnômetro vazio (g);

P_2 = peso do picnômetro + amostra (g);

$V_{\text{picnômetro}}$ = volume do picnômetro (mL).

ANEXO B

DELIBERAÇÃO NORMATIVA COPAM

ANEXO B**DELIBERAÇÃO NORMATIVA COPAM Nº 10, DE 16 DE DEZEMBRO DE 1986.**

Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências.

Lançamento de Efluentes nas Coleções de Águas

Art. 12 - Nas águas de Classe Especial não serão tolerados lançamentos de águas residuárias, domésticas e industriais, lixo e outros resíduos sólidos, substâncias potencialmente tóxicas, defensivos agrícolas, fertilizantes químicos e outros poluentes, mesmo tratados.

Parágrafo Único - A utilização de águas de Classe Especial para o abastecimento doméstico, deverá ser submetida a uma inspeção sanitária preliminar.

Art. 13 - Nas águas das Classes 1 a 4 serão tolerados lançamentos de despejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art. 15 desta Deliberação Normativa, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados;

Art. 14 - Não será permitido o lançamento de poluentes nos mananciais superficiais.¹

Art. 15 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, desde que obedeçam às seguintes condições:²

a. pH entre 6,5 e 8,5 (+/- 0,5);

b. temperatura: inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;

c. materiais sedimentáveis: até 1 ml/litro em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

A Lei Estadual nº 10.793, de 02 de julho de 1992 (Publicação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 03/07/1992), que dispõe sobre a proteção de mananciais destinados ao abastecimento público no Estado, no seu artigo 1º, considera mananciais aqueles situados a montante do ponto de captação previsto ou existente, cujas águas estejam ou venham a estar classificadas na Classe Especial e na Classe I da Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA - , bem como desta Deliberação Normativa.

A Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986 (Publicação - Diário Oficial da União - 30/7/86) que dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas, em todo o Território Nacional, determina, em seu artigo 21, as condições de lançamentos de efluentes em cursos de água.

- d. regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- e. óleos e graxas:
 - . óleos minerais até 20 mg/l
 - . óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/l;
- f. ausência de materiais flutuantes;
- g. DBO_5 dias a 20°C: no máximo de 60 mg/l (este limite só poderá ser ultrapassado no caso do sistema de tratamento de águas residuárias reduzir a carga poluidora de esfente, em termos de DBO_5 dias a 20°C do despejo, em, no mínimo de 85%);
- h. DQO - no máximo de 90 mg/l (este limite só poderá ser ultrapassado no caso do sistema de tratamento de águas residuárias reduzir a carga poluidora de esfente, em termos de DQO do despejo, em, no mínimo, 90%);³
- i. sólidos em suspensão:
 - . uma concentração máxima diária de 100 mg/l
 - . uma concentração média aritmética mensal de 60 mg/l;
- j. valores máximos admissíveis das seguintes substâncias:

Amônia:	5,0 mg/l N
Arsênio total:	0,2 mg/l As
Bário:	5,0 mg/l Ba
Boro:	5,0 mg/l B
Cádmio:	0,1 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,1 mg/l Pb
Cobre:	0,5 mg/l Cu
Cromo Hexavalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo Trivalente:	1,0 mg/l Cr
Estanho:	4,0 mg/l Sn
Índice de fenóis:	0,2 mg/l C_6H_5OH
Ferro solúvel:	10,0 mg/l Fe
Fluoretos:	10,0 mg/l F
Manganês solúvel:	1,0 mg/l Mn

A Deliberação Normativa COPAM nº 32, de 18 de dezembro de 1998 (Publicação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 24/12/1998) deu nova redação à alínea h do artigo 15, que tinha a seguinte redação original:
"h. DQO - no máximo de 90 mg/l."

Anexo B – Deliberação Normativa COPAM

Mercúrio:	0,01 mg/l Hg
Metais tóxicos totais:	3,0 mg/l
Níquel:	1,0 mg/l Ni
Prata:	0,1 mg/l Ag
Selênio:	0,02 mg/l Se
Sulfetos:	0,5 mg/l S
Sulfitos:	1,0 mg/l SO ₃
Zinco:	5,0 mg/l Zn
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	0,1 mg/l em Paration
Sulfeto de carbono:	1,0 mg/l
Tricloroeteno:	1,0 mg/l
Clorofórmio:	1,0 mg/l
Tetracloreto de carbono:	virtualmente ausentes
Dicloroeteno:	1,0 mg/l
Aldrin, dieldrin, DDT e heptacloro:	0,05 mg/l
Compostos organoclorados não listados acima (pesticidas, solventes, etc.):	2,0 mg/l
Detergentes:	de acordo com

Outras substâncias, em concentrações que poderiam ser prejudiciais;

limites a serem fixados pela COPAM;

1. tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microorganismos patogênicos.

Art. 16 - Para o lançamento, não será permitida a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento e água de refrigeração.

Parágrafo Único - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta Norma, aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério da COPAM.

Art. 17 - Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta Deliberação Normativa.

Parágrafo Único - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, demonstrado por estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, a COPAM poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no Art. 15, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento.

Art. 18 - Os métodos de coleta e análise das águas devem ser os especificados nas normas aprovadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

Anexo B – Deliberação Normativa COPAM

- INMETRO ou, na ausência, delas, no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WPCE, última edição, ressalvado o disposto no Art. 8º. O índice de fenóis deverá ser determinado conforme o método 51OB do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª edição de 1985.

Art. 19 - As fontes de poluição que, na data da publicação desta Deliberação Normativa, possuírem instalações ou projetos de tratamento de seus despejos, aprovados pela COPAM que atendam à legislação anteriormente em vigor, terão prazo de 3 (três) anos, prorrogáveis até 5 (cinco) anos, a critério da COPAM, para se enquadrarem nas exigências desta Deliberação Normativa.

Parágrafo Único - As instalações de tratamento das fontes de que trata o Artigo, deverão prosseguir em operação, com capacidade, condições de funcionamento e demais características para as quais foram aprovadas, até que se cumpram as disposições desta Deliberação Normativa.

ANEXO C

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO “JAR-TEST”

ANEXO C
CURVA DE CALIBRAÇÃO DO “JAR TEST”

A Tabela C1 mostra os dados obtidos para a calibração do “Jar Test”, obtidos através da medição com tacômetro digital SHIMPO DT-205 B, utilizado nos ensaios de coagulação-flocação.

Tabela C1 – Valores obtidos para a curva de calibração do “Jar Test”.

Posição	Rotação (rpm)
1	175
2	185
3	198
4	205
5	215
6	226
7	236
8	250
9	267
10	275

Através dos dados mostrados na Tabela C1, foi construída a curva de calibração do “Jar Test” que está representada na Figura C1.

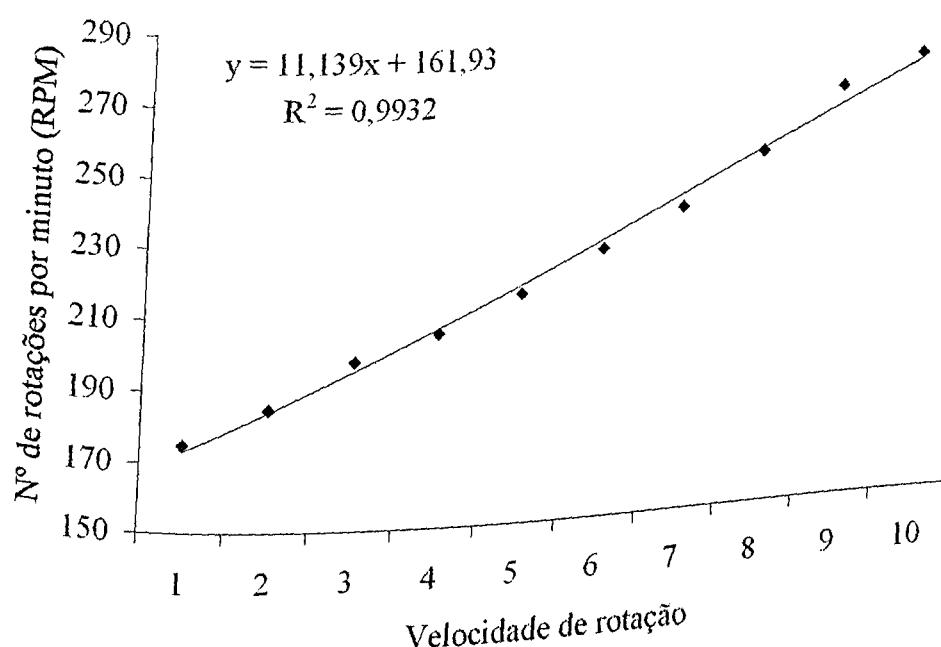


Figura C1 – Curva de calibração obtida para o “Jar-Test” em função da velocidade de rotação.