



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MONITORAMENTO DE LIXIVIADO EM LAGOA DE
ESTABILIZAÇÃO E ESTUDO DA APLICABILIDADE DO
REAGENTE FENTON E DO COAGULANTE VEGETAL TANINO
COMO FORMAS DE TRATAMENTO**

Lucila Akiko Nagashima
Mestre em Engenharia Química, UEM, 2004

Orientador:
Professor Dr. Carlos de Barros Júnior (DEQ/UEM)

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá, 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

N147m Nagashima, Lucila Akiko
Monitoramento de lixiviado em lagoa de estabilização e estudo da aplicabilidade do reagente Fenton e do coagulante vegetal tanino como formas de tratamento / Lucila Akiko Nagashima. -- Local : [s.n.], 2009.
179 f. : il., figs.

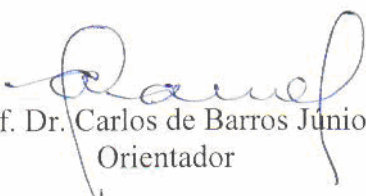
Orientador : Prof. Dr. Carlos de Barros Júnior.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos, 2009.


1. Monitoramento de lixiviado. 2. Tratamento de lixiviado. 3. Processo Fenton. 4. Coagulante vegetal tanino. I. Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

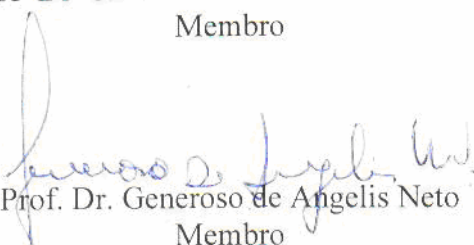
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Lucila Akiko Nagashima perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 19 de fevereiro de 2009.


COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Carlos de Barros Júnior
Orientador


Profª Drª Sandra Márcia Cesário da Silva
Membro


Prof. Dr. Generoso de Angelis Neto
Membro


Profª Drª Eneida Sala Cossich
Membro


Profª Drª Rosângela Bergamasco
Membro

DEDICATÓRIA

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Carlos de Barros Júnior, pela orientação dedicada, paciência e segurança durante todas as etapas da elaboração deste trabalho, confiando nas minhas possibilidades e aceitando as minhas limitações.

Ao gerente regional da Transresíduos, empresa operadora do aterro sanitário de Paranavaí, por manter sempre as portas abertas para a coleta do material.

Ao Departamento de Engenharia Química e aos funcionários, especialmente a Engenheira Química Dra. Elenice Tavares e o técnico Luiz José da Silva (Luizinho) pelas contribuições prestadas, viabilizando a realização de todas as etapas de análises no Laboratório de Controle de Poluição Ambiental.

À professora Dra. Terezinha Aparecida Guedes pelo auxílio no planejamento e análises estatísticas.

Ao complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) pela realização das análises de Difração de Raios-X.

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação na preparação e análises do difratograma.

À professora Dra. Gisella Maria Zanin, pelo empenho na obtenção de bolsa auxílio para deslocamento através de Fundação Araucária.

Às acadêmicas do curso de Engenharia Química Cynthia Algayer da Silva, Amanda S. Fujimura e Taluana Delakis, pela ajuda imprescindível na execução das atividades experimentais e, sobretudo pelo agradável convívio.

Aos colegas do laboratório Roselene Maria Schneider, Daiane Lenhard, Ana Lúcia Pereira de Araújo, Maria Cristina Rizk e Edmilson Bortoletto pelas importantíssimas colaborações nas atividades de laboratório e pelo companheirismo durante os anos de realização do trabalho.

À professora e doutoranda Marta Eliane Echeverria Borges, sempre disponível nas discussões, sugestões e contribuições no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos ex-acadêmicos do Curso de Licenciatura Plena em Ciências da FAFIPA Carolina Hoshika, Cíntia Cristiane de Andrade, Ecrison Tenório da Silva, Eder Augusto de Oliveira, José Ferreira dos Santos pelo companheirismo, auxílio e empenho na coleta das amostras de lixiviado no aterro sanitário de Paranaíba.

À professora Regina Maria Torrezan de Souza, pela leitura e revisão desse trabalho e também pelo longo e sempre presente apoio nessa caminhada.

À Engenheira Química Dra. Cláudia Telles Benatti, pelo empréstimo do material sobre o fracionamento químico.

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

À Faculdade Estadual de Educação, Ciências e Letras e Paranaíba pela possibilidade de aprendizado.

À minha família pelo período de construção e sonhos, pela paciência, compreensão durante toda esta jornada e pela capacidade de, mesmo distantes, estarem presentes na trajetória deste trabalho.

MONITORAMENTO DE LIXIVIADO EM LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO E ESTUDO DA APLICABILIDADE DO REAGENTE FENTON E DO COAGULANTE VEGETAL TANINO COMO FORMAS DE TRATAMENTO

Autora: LUCILA AKIKO NAGASHIMA

Orientador: PROFESSOR DR. CARLOS DE BARROS JÚNIOR

Tese de doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, Bloco E-46, Maringá, Paraná, Brasil, defendida em 19 de fevereiro de 2009.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo efetuar a caracterização do lixiviado gerado no aterro sanitário de Paranavaí, bem como estudar o processo de tratamento físico-químico por coagulação-floculação utilizando-se o tanino Tanfloc SG[®] como coagulante e, também o processo de oxidação pelo reagente Fenton. O monitoramento de lixiviado foi efetuado em quatro pontos diferentes na lagoa de estabilização, no período de setembro de 2006 a agosto de 2007, e o estudo da aplicabilidade do reagente Fenton e do tanino como formas de tratamento foi realizado de setembro de 2007 a outubro de 2008. Os parâmetros qualitativos determinados nos lixiviados do aterro sanitário de Paranavaí permitem que estes sejam caracterizados como efluente alcalino, de cor intensa, concentração elevada de nitrogênio amoniacal e baixo teor de material orgânico biodegradável, indicada pela relação média DBO₅/DQO inferior a 0,30, o que evidencia a recalcitrância elevada do material. O tratamento biológico foi eficaz no controle de pH, turbidez, coliformes termotolerantes e no lançamento da maioria dos metais analisados como Ba, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, no entanto, não apresentou eficiência satisfatória na degradação da matéria orgânica, apesar de ter observado uma remoção de aproximadamente 77% de DBO₅ no ponto de lançamento. No processo oxidativo avançado com reagente Fenton avaliou-se, por meio de um planejamento fatorial 2⁴, a influência da razão [DQO]:[H₂O₂]; [H₂O₂]:[Fe⁺²]; pH e tempo na remoção de DQO e geração de volume de lodo. Verificou-se que as variáveis estudadas (remoção de DQO e volume de lodo gerado) apresentaram valores ótimos, em pH 5,0 e razões [DQO]:[H₂O₂] = 1:8,5 e [H₂O₂]:[Fe⁺²] = 5,10:1. A otimização do processo de tratamento com coagulante Tanfloc SG[®]

foi efetuada por meio de um planejamento fatorial 2², no qual avaliou-se a influência do pH e concentração do coagulante Tanfloc SG[®], na remoção de DQO e geração de lodo, verificando-se os pontos ótimos em pH 7,4 e [Tanfloc SG[®]] = 2700 mg/L. Nos processos estudados, observou-se uma remoção de metais nos efluentes oxidados, no entanto, concentração de elementos como As, Fe e Se permaneceram acima dos padrões estabelecidos pela Resolução 397/2008 (CONAMA). Observou-se que o lodo resultante do tratamento com reagente Fenton é constituído de 50% de fração residual, 24% de óxido cristalino, 18% de óxido amorfo e 8% de fração trocável. O lodo oriundo do tratamento com Tanfloc SG[®] é composto de 29% de óxido amorfo, 28% de resíduo final, 22% de óxido cristalino e 21% de fração trocável. Os ensaios de lixiviação e solubilização mostraram que estes resíduos são classificados como resíduo Classe I – perigoso.

Palavras-chave: caracterização do lixiviado, tratamento físico-químico, coagulação-floculação, Reagente Fenton, coagulante orgânico tanino.

LEACHATE MONITORING IN STABILIZATION POND AND APPLICABILITY STUDY OF FENTON REAGENT AND TANNIN COAGULANT ON LEACHATE TREATMENT

Author: LUCILA AKIKO NAGASHIMA

SUPERVISOR: PROFESSOR DR. CARLOS DE BARROS JÚNIOR

Doctorate Thesis – Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá, Av. Colombo 5790, B. E-46, Maringá, Paraná, Brazil, presented on February 18th, 2009.

ABSTRACT

The objective of this work was to characterize the leachate generated in Paranavaí Municipal sanitary landfill, and as well as to study the physico-chemical treatment process by coagulation-flocculation with Tanfloc SG[®] tannin as coagulant, and the oxidation process by Fenton reagent. The leachate monitoring was performed in four different places in the stabilization pond, from September 2006 to August 2007, and the applicability study of Fenton reagent and tannin on leachate treatment was performed from September 2007 to October 2008, with in natura leachate. The qualitative parameters determined in leachates from Paranavaí Municipal sanitary landfill allowed to characterize them as alkaline effluents, with intense color, high concentration of ammoniacal nitrogen and low of biodegradable organic material, indicated by the average relation DBO_5/DQO lower than 0.30, demonstrating the evidence of high recalcitrance of the material. The biological treatment has proven to be efficient in pH control, turbidity, dissolved oxygen, and thermotolerant coliforms and also in controlling the major metallic effluent analyzed, such as, Ba, Cd, Cu, Fe, Ni, and Zn, however, it hasn't presented satisfactory efficiency in organic material degradation, even though approximately 70% of DBO_5 removal has been observed at the releasing point. The influence of $[DQO]:[H_2O_2]$; $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ ratio, its pH, the time of DQO removal, and the volume of sludge generation were assessed in the advanced oxidative process with Fenton reagent through factorial 2^4 planning. It was verified that the studied variables (DQO removal and the volume of generated sludge) presented optimal values in 5.0 pH, and $[DQO]:[H_2O_2] = 1:8,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 5.10:1$ ratio. The treatment process optimization with Tanfloc SG[®] coagulant was done through a factorial 2^2 planning, where the pH and the concentration of

Tanfloc SG[®] coagulant were evaluated in DQO removal and sludge generation, verifying the optimal points in pH 7,4 and [Tanfloc SG[®]] = 2700 mg/L. Removal of metals from oxidized effluents was observed in the process studied, however, concentration level of elements such as, As, Fe, and Se remained above standard levels established by Resolution 397/2008 (CONAMA). It was verified that the sludge resulting from Fenton reagent treatment is constituted by 50% of residual fraction, 24% of crystalline oxide, 18% of amorphous oxide, and 8% of changeable fraction. The sludge derived from treatment with Tanfloc SG[®] is composed of 29% of amorphous oxide, 28% of final residue, 22% of crystalline oxide, and 21% of changeable fraction. The lixiviation and solubilization tests showed that these residues are classified as dangerous – Class 1.

Key-words: leachate characterization, physico-chemical treatment, coagulation-flocculation, Fenton Reagent, tannin organic coagulant.

SUMÁRIO

Sumário.....	x
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras.....	xvi
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	xix
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2 – REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Lixiviados do aterro sanitário.....	4
2.1.1 Composição do lixiviado.....	6
2.1.2 Recalcitrância do lixiviado.....	11
2.2 Tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	13
2.2.1 Tratamentos fundamentados em sistemas biológicos.....	13
2.2.1.1 Recirculação de líquidos lixiviados	14
2.2.2 Tratamentos fundamentados em métodos físico-químicos.....	15
2.2.2.1 Coagulação, floculação e sedimentação.....	16
2.2.3 Coagulantes químicos naturais.....	17
2.2.4 Processo oxidativo avançado (POA).....	20
2.2.4.1 Processo Fenton.....	23
2.2.4.2 Condições que afetam a eficiência do processo Fenton.....	27
2.3 Caracterização do resíduo sólido gerado nos tratamentos.....	29
2.4 Legislação: padrões de lançamento e de qualidade do corpo receptor.....	32
Capítulo 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1. Área de estudo.....	33
3.2 Coletado do lixiviado e análises.....	34
3.3 Métodos analíticos.....	36
3.3.1 Alcalinidade total.....	36
3.3.2 Cor aparente e verdadeira.....	36
3.3.3 Cloreto.....	37
3.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	37
3.3.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	37
3.3.6 Fósforo total.....	37
3.3.7 Série de Nitrogênio.....	37

3.3.8 Potencial hidrogeniônico - pH.....	38
3.3.9 Sólidos.....	38
3.3.10 Sulfeto e sulfato total.....	38
3.3.11 Temperatura.....	38
3.3.12 Turbidez.....	39
3.3.13 Concentração de Fe^{+2} (Reagente Fenton).....	39
3.3.14 Concentração de peróxido de hidrogênio (Reagente Fenton).....	39
3.3.15 Metais.....	40
3.3.16 Coliformes.....	41
3.4 Tratamento do lixiviado.....	42
3.4.1 Oxidação com Reagente Fenton.....	42
3.4.1.1 Otimização do processo oxidativo com Reagente Fenton.....	44
3.4.2 Tratamento com coagulante orgânico derivado do tanino.....	46
3.4.2.1 Otimização do processo com ensaios de coagulação/floculação com Tanfloc SG [®]	45 47
3.4.3 Análise dos resíduos gerados nos tratamentos.....	48
3.4.3.1 Testes de lixiviação e solubilização.....	49
3.4.3.2 Fracionamento químico.....	49
3.4.3.3 Difração de Raio-X.....	52
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 Monitoramento da qualidade do lixiviado.....	53
4.1.1 Precipitação pluviométrica.....	53
4.1.2 Lixiviado gerado no aterro sanitário.....	54
4.1.2.1 Alcalinidade.....	54
4.1.2.2 Cor aparente e verdadeira.....	55
4.1.2.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5).....	57
4.1.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	59
4.1.2.5 Fósforo total.....	60
4.1.2.6 Série de nitrogênio.....	62
4.1.2.7 Potencial hidrogeniônico – pH.....	65
4.1.2.8 Sólidos totais.....	66
4.1.2.9 Sólidos suspensos e dissolvidos.....	67
4.1.2.10 Sulfeto total.....	69

4.1.2.11 Temperatura.....	70
4.1.2.12 Turbidez.....	71
4.1.2.13 Metais pesados/metais-traço.....	72
4.1.2.14 Coliformes termotolerantes.....	86
4.2 Características do lixiviado.....	88
4.3 Tratamento do lixiviado: Processo Fenton.....	89
4.3.1 Caracterização do lixiviado.....	89
4.3.2 Otimização do processo Fenton.....	90
4.3.2.1 Variável resposta: remoção de DQO.....	90
4.3.2.2 Variável resposta: volume de lodo gerado.....	95
4.3.2.3 Combinação dos níveis de fatores para as variáveis analisadas.....	99
4.4 Tratamento do lixiviado: Coagulante Tanfloc SG [®]	104
4.4.1 Caracterização do lixiviado.....	104
4.4.2 Otimização do processo com Tanfloc SG [®]	105
4.4.2.1 Variável resposta: remoção de DQO.....	105
4.4.2.2 Variável resposta: volume de lodo gerado.....	108
4.4.2.3 Análise de resíduos.....	110
4.4.2.4 Combinação dos níveis de fatores para as variáveis analisadas.....	111
4.5. Caracterização do lodo gerado nos tratamentos: processo Fenton e Tanfloc SG [®]	114
Capítulo 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	124
Referência.....	126
Anexos	145
Anexo I – Métodos analíticos: Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	146
Anexo II – Métodos analíticos: Demanda Química de Oxigênio.....	150
Anexo III – Métodos analíticos: Fósforo total.....	152
Anexo IV – Métodos analíticos: Nitrogênio amoniacal/orgânico.....	154
Anexo V – Métodos analíticos: Sólidos totais.....	156
Anexo VI – Métodos analíticos: Mercúrio.....	161
Anexo VII – Métodos analíticos: Coliformes.....	162
Apêndices.....	163
Apêndice I – Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no Ponto P ₁	164

Apêndice II – Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P ₁	165
Apêndice III – Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no Ponto P ₂	166
Apêndice IV – Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P ₂	167
Apêndice V – Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no Ponto P ₃	168
Apêndice VI – Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P ₃	169
Apêndice VII – Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no Ponto P ₄	170
Apêndice VIII – Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P ₄	171
Apêndice IX – Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P ₁	172
Apêndice X – Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P ₂	173
Anexo XI – Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P ₃	174
Anexo XII – Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P ₄	175
Apêndice XIII – Análise de variância dos parâmetros físico-químicos pesquisados entre os pontos P ₁ x P ₂ ; P ₂ x P ₃ ; P ₃ x P ₄	176
Apêndice XIV – Concentrações a partir das quais há comprometimento dos processos bioquímicos.....	177
Apêndice XV – Publicações.....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais fatores que influenciam a composição do chorume.....	6
Tabela 2.2	Frações componentes do chorume.....	7
Tabela 2.3	Características do lixiviado de aterros sanitários.....	9
Tabela 2.4	Composição de lixiviados dos aterros no Brasil.....	10
Tabela 2.5	Evolução dos parâmetros sujeitos às maiores alterações em função do tempo de aterramento.....	11
Tabela 2.6	Tratamento por coagulação/floculação empregados para diversos efluentes....	20
Tabela 2.7	Potencial de oxidação eletroquímica de vários oxidantes.....	21
Tabela 2.8	Efluentes passíveis de degradação pelo processo Fenton.....	25
Tabela 2.9	Extração sequencial proposto para aplicação em solos e sedimentos.....	31
Tabela 3.1	Pontos de amostragens e sua localização.....	34
Tabela 3.2	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica de chama.....	41
Tabela 3.3	Fatores e níveis testados.....	43
Tabela 3.4	Matriz dos experimentos efetuados (fatorial 2 ⁴).....	45
Tabela 3.5	Fatores e níveis testados.....	47
Tabela 3.6	Matriz dos experimentos efetuados (fatorial 2 ²).....	48
Tabela 4.1	Características do lixiviado empregado no tratamento com reagente Fenton.....	89
Tabela 4.2	Resultados dos experimentos de oxidação pelo reagente Fenton.....	90
Tabela 4.3	Análise de variância para a remoção de DQO.....	91
Tabela 4.4	Estimativa dos efeitos principais dos fatores e dos efeitos de interações na remoção de DQO.....	91
Tabela 4.5	Percentual médio de remoção de DQO para os níveis de fatores ($\alpha = 0,05$)....	91
Tabela 4.6	Combinação dos níveis de fatores para a remoção máxima de DQO.....	95
Tabela 4.7	Análise de variância para a variável resposta – volume de lodo gerado.....	95
Tabela 4.8	Estimativa dos efeitos principais dos fatores e dos efeitos de interações no volume de lodo gerado.....	95
Tabela 4.9	Combinação dos níveis de fatores para a geração mínima de volume de lodo..	99
Tabela 4.10	Condições para cada variável resposta.....	99
Tabela 4.11	Matriz de experimentos efetuados na busca do ponto ótimo (Reagente	

	Fenton).....	100
Tabela 4.12	Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente.....	100
Tabela 4.13	Matriz de ensaios efetuados na busca de ponto máximo.....	101
Tabela 4.14	Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente.....	101
Tabela 4.15	Caracterização do sobrenadante dos efluentes antes e após o tratamento pelo reagente Fenton.....	103
Tabela 4.16	Características do efluente utilizado no tratamento com Tanfloc SG [®]	104
Tabela 4.17	Resultados dos experimentos com Tanfloc SG [®] – planejamento experimental 2 ²	105
Tabela 4.18	Análise de variância para a variável resposta remoção de DQO.....	106
Tabela 4.19	Estimativa dos efeitos principais dos fatores e do efeito de interação na remoção de DQO.....	106
Tabela 4.20	Média dos percentuais de remoção de DQO para os níveis dos fatores.....	106
Tabela 4.21	Combinação dos níveis de fatores que aumentam a eficiência na remoção de DQO.....	108
Tabela 4.22	Análise de variância para a variável resposta volume de lodo.....	108
Tabela 4.23	Estimativa dos efeitos principais dos fatores e do efeito de sua interação no volume de lodo.....	108
Tabela 4.24	Média dos percentuais de volume de lodo gerados para os níveis dos fatores.....	109
Tabela 4.25	Combinação dos níveis de fatores na geração mínima de volume de lodo.....	109
Tabela 4.26	Condição ótima resultante da combinação dos fatores.....	111
Tabela 4.27	Matriz de ensaios na busca de ponto máximo.....	111
Tabela 4.28	Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente.....	112
Tabela 4.29	Caracterização do sobrenadante dos efluentes antes e após o tratamento com o Tanfloc SG [®]	113
Tabela 4.30	Concentração de metais presentes no lodo após a digestão total.....	114
Tabela 4.31	Concentração (mg/kg) de metais nas diferentes frações dos resíduos analisados.....	117
Tabela 4.32	Resultados das análises químicas (mg/L) dos ensaios de solubilização.....	122
Tabela 4.33	Resultados das análises químicas (mg/L) dos ensaios de lixiviação.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura química do tanato quaternário de amônio (coagulante orgânico).....	19
Figura 2.2	Formas de geração do radical hidroxila nos POAs.....	22
Figura 3.1	Ponto de coleta das amostras.....	35
Figura 3.2	Representação esquemática do procedimento adotado para o tratamento do lixiviado.....	42
Figura 3.3	Esquema de caracterização do resíduo sólido.....	49
Figura 3.4	Esquema do método de extração sequencial aplicado aos resíduos obtidos pelo processo Fenton e com coagulante tanino.....	51
Figura 4.1	Variação do nível de precipitação pluviométrica no período da amostragem.....	54
Figura 4.2	Variação temporal da alcalinidade.....	54
Figura 4.3	Variação temporal da cor aparente.....	56
Figura 4.4	Variação temporal da cor verdadeira.....	57
Figura 4.5	Variação temporal da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	58
Figura 4.6	Variação temporal da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	59
Figura 4.7	Variação temporal do fósforo total.....	61
Figura 4.8	Variação temporal do nitrogênio amoniacal.....	62
Figura 4.9	Variação temporal do nitrogênio orgânico.....	62
Figura 4.10	Variação temporal do nitrato.....	64
Figura 4.11	Variação temporal do nitrito.....	64
Figura 4.12	Variação temporal do Potencial Hidrogeniônico (pH).....	66
Figura 4.13	Variação temporal dos sólidos totais.....	67
Figura 4.14	Variação temporal dos sólidos suspensos totais.....	68
Figura 4.15	Variação temporal dos sólidos dissolvidos totais.....	68
Figura 4.16	Variação temporal do sulfeto.....	69
Figura 4.17	Variação temporal da temperatura.....	71
Figura 4.18	Variação temporal da turbidez.....	71
Figura 4.19	Variação temporal do alumínio total.....	73

Figura 4.20	Variação temporal do bário total.....	74
Figura 4.21	Variação temporal do chumbo total.....	76
Figura 4.22	Variação temporal do cobalto total.....	77
Figura 4.23	Variação temporal do cromo total.....	79
Figura 4.24	Variação temporal da concentração do cobre dissolvido.....	80
Figura 4.25	Variação temporal do ferro dissolvido.....	82
Figura 4.26	Variação temporal do teor de manganês dissolvido.....	83
Figura 4.27	Variação temporal do teor de níquel total.....	84
Figura 4.28	Variação temporal da concentração do zinco total.....	86
Figura 4.29	Variação temporal do <i>E. coli</i>	87
Figura 4.30	Variação temporal dos coliformes termotolerantes totais.....	88
Figura 4.31	Efeito dos fatores na remoção de DQO.....	92
Figura 4.32	Valores medidos versus valores preditos.....	93
Figura 4.33	Curvas de nível para 5% de remoção de DQO em função: (a) da razão [DQO]:[H ₂ O ₂] e pH (b) das razões [DQO]:[H ₂ O ₂] e [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]; (c) da razão:[H ₂ O ₂]: [Fe ⁺²]	94
Figura 4.34	Volume médio gerado em cada um dos níveis dos fatores.....	96
Figura 4.35	Gráfico da probabilidade normal para o volume de lodo gerado.....	97
Figura 4.36	Curvas de nível para o volume de lodo gerado em função: (a) da razão [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²] e pH; (b) [DQO]:[H ₂ O ₂] e pH; (c) das razões [DQO]:[H ₂ O ₂] e [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²].....	98
Figura 4.37	Percentual médio na remoção de DQO para cada um dos níveis dos fatores.....	107
Figura 4.38	Curva de nível para a % de remoção de DQO em função da [Tanfloc SG [®]] e pH.....	107
Figura 4.39	Volume médio de lodo gerado para cada um dos níveis dos fatores.....	109
Figura 4.40	Curva de nível para o volume de lodo gerado em função da [Tanfloc SG [®]] e pH.....	110
Figura 4.41	Valores medidos x valores preditos para DQO.....	110
Figura 4.42	Valores medidos x valores preditos para volume de	

	lodo.....	111
Figura 4.43	Difratograma de raio-X do resíduo gerado pelo processo Fenton.....	115
Figura 4.44	Difratograma de raio-X do resíduo gerado no tratamento com Tanfloc SG [®]	116
Figura 4.45	Fracionamento (% em massa) dos resíduos.....	117
Figura 4.46	Fracionamento químico do resíduo do processo Fenton.....	118
Figura 4.47	Fracionamento químico do resíduo do tratamento com Tanfloc SG [®]	118
Figura 4.48	Difratograma de raio-X das diferentes frações do resíduo oriundo do tratamento com Reagente Fenton: (a) após a extração de material trocável; (b) após a extração de óxidos amorfos; (c) após a extração de óxidos cristalinos.....	120
Figura 4.49	Difratograma de raio-X das diferentes frações do resíduo oriundo do tratamento com Tanfloc [®] : (a) após a extração de material trocável; (b) após a extração de óxidos amorfos; (c) após a extração de óxidos cristalinos.....	121

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BCR	Bureau of European Comission
COT	Carbono orgânico total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
-CO ₂ H	Grupo carboxíla
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio (cinco dias)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO ₅ /DQO	Razão da biodegradabilidade
DDRX	Difratometria diferencial de Raios-X
E ^o	Potencial de redução
eV	Elétron-volt
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
[Fe ⁺²]	Concentração do íon ferroso
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
GML	Gradiente de velocidade de mistura lenta
GMR	Gradiente de velocidade de mistura rápida
[H ₂ O ₂]	Concentração do peróxido de hidrogênio
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
IARC	International Agency for Research on Cancer
MM	Massa molecular
nm	nanometro
N-NH ₃	Nitrogênio amoniacal
N-NKT	Nitrogênio Kjeldahl total
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio nitrato
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OD	Oxigênio dissolvido
*OH	Radical hidroxila
PAC	Cloreto de polialumínio

pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
ppb	Parte por bilhão
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SO ₄ ⁻² /Cl ⁻	Grau de anaerobiose
[Tanfloc]	Concentração do coagulante Tanfloc
TML	Tempo de mistura Lenta
TMR	Tempo de mistura rápida
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
USEPA	United States Environmental Protection Agency
µm	micrometro

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O crescimento da população em áreas urbanas e o aumento do consumo de produtos industrializados têm acarretado a geração cada vez maior de resíduos sólidos, que na maioria das vezes são destinados a aterros sanitários, cuja forma de disposição é amplamente aceita e cada vez mais utilizada nas últimas décadas (EL FADEL *et al.*, 2002; CHRISTENSEN *et al.*, 2001). Nos aterros sanitários são gerados contaminantes, como o lixiviado (chorume) que representa um problema ambiental devido ao seu alto potencial de contaminação. A percolação do lixiviado pode provocar a poluição das águas superficiais, sendo que uma das primeiras alterações observadas é a redução do teor de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, alteração da fauna e flora aquática (MORAIS, 2005).

O tipo de tratamento mais difundido, principalmente devido ao baixo custo, é o de natureza biológica. Estudos relatados por KJELDTSEN *et al.* (2002) e TATSI *et al.* (2003), demonstram que quando em fase jovem, a composição química do chorume está representada majoritariamente por ácidos graxos voláteis, passíveis de degradação por tratamentos biológicos convencionais, especialmente sistemas anaeróbios e aeróbios. Em fase madura, no entanto, o lixiviado apresenta uma reduzida biodegradabilidade, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal, o que inibe a proliferação dos microrganismos, inviabilizando o tratamento biológico convencional (LI *et al.*, 1999; TATSI *et al.*, 2003; MORAIS, 2005).

Logo, avaliar a composição do chorume para identificar a carga poluidora é imprescindível para que esse efluente receba o tratamento adequado. Uma vez que não existem processos economicamente viáveis, que permitam reduzir todos os parâmetros ambientalmente relevantes da matriz do lixiviado, inúmeros trabalhos têm proposto o uso de processos integrados, nos quais as etapas de coagulação/floculação são aplicadas preliminarmente, visando aumentar a eficiência de tratamentos biológicos subsequentes (MÁXIMO, 2007). Dentre deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação (MORAIS, 2005).

Os POAs empregando reagente Fenton apresentam-se como uma alternativa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento que pode ser associada aos processos de tratamento biológico, no sentido de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, minimizando o tamanho das lagoas, ou aumentando a vazão do lixiviado tratado, pois apresentam elevadas eficiências na

remoção de poluentes orgânicos (LANGE *et al.*, 2006; MUSZKAT *et al.*, 1995 apud MOTA *et al.*, 2005). Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, resultando em sua completa mineralização à CO_2 e H_2O , ou gerando produtos mais facilmente biodegradáveis (CHRITTENDEN *et al.*, 1997; BOLTON *et al.*, 1995 apud MOTA *et al.*, 2005).

Outra forma de tratamento é a utilização dos taninos modificados, como agente floculante e coagulante aplicado de forma alternativa ao sulfato de alumínio tradicionalmente utilizado no tratamento físico-químico de lixiviado de aterros sanitários. Em sistemas de partículas coloidais, ele atua neutralizando cargas e formando pontes entre as partículas desestabilizando-as conseqüentemente, formando os flocos e promovendo sua sedimentação (LAMB *et al.*, 2003). Sabe-se atualmente que os estudos sobre a utilização de tanino no tratamento de águas e efluentes vêm crescendo constantemente, pois já existem empresas que empregam produtos à base de tanino no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. Como exemplo pode-se citar a COMUSA, em Novo Hamburgo, onde a água que chega em estado bruto recebe um composto orgânico à base de tanino que propicia a floculação/coagulação da matéria orgânica, facilitando a sua remoção (MATOS, 2005). Outro exemplo citado pela autora é o curtume Fridolino Ritter, em Picada Café (RS), que emprega um produto à base de tanino vegetal no tratamento de seus efluentes.

O emprego do POA ou do tanino como pré-tratamento visa aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica recalcitrante do efluente para sua posterior remoção, de forma mais econômica, no tratamento de natureza biológica. Como pós-tratamento permite a remoção de constituintes específicos como por exemplo, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e cor, remanescentes do tratamento biológico, a fim de atingir os padrões estabelecidos pela legislação (LANGE *et al.*, 2006; VANACÔR *et al.*, 2007).

Desta forma o presente trabalho teve como objetivo caracterizar o lixiviado do aterro sanitário de Paranavaí e avaliar a potencialidade da oxidação química pelo reagente Fenton e estudar a aplicabilidade do uso de um coagulante vegetal à base de tanino como pré-tratamento de lixiviado, principalmente levando-se em consideração a sua contribuição com o aumento da biodegradabilidade do resíduo.

Os objetivos específicos foram:

- verificar se os parâmetros determinados atendem os padrões e critérios de lançamento de efluentes estabelecidos pelas Resoluções 357/2005 e 397/2008, ambas do CONAMA.

- otimizar as condições de operação do processo de oxidação pelo reagente Fenton e pelo coagulante vegetal à base de tanino.
- caracterizar a fração sólida resultante da oxidação pelo reagente Fenton e pelo uso do coagulante à base de tanino.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1. LIXIVIADOS DO ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado (chorume) é um resíduo líquido de elevada carga orgânica e forte coloração, gerado pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos depositados em um aterro. A sua composição química apresenta grande variabilidade, uma vez que, além de depender da natureza dos resíduos depositados, da forma de disposição, manejo e da idade do aterro, é extremamente influenciada por fatores climáticos, dentre os quais pode-se destacar a quantidade de chuva e a temperatura (IM *et al.*, 2001; KJELDSEN *et al.*, 2002; EL FADEL *et al.*, 2002; MORAIS, 2005). De uma forma geral, o lixiviado pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, apresentando em sua composição elevados teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; EL FADEL *et al.*, 2002; MORAIS, 2005).

Quando os resíduos são dispostos nas células do aterro sofrem transformações devido à superposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, viabilizados pela presença de água. A formação do lixiviado, segundo KJELDSEN *et al.*, (2002), ocorre em fases, desde a disposição dos resíduos no aterro sanitário até a sua estabilização, sendo:

- (1) fase aeróbia;
- (2) fase anaeróbia;
- (3) fase metanogênica inicial;
- (4) fase de estabilização metanogênica.

Durante a primeira fase (aeróbia) o oxigênio presente no meio dos resíduos recém depositados é consumido rapidamente, gerando CO₂ e resultando no aumento de temperatura interna das células (MORAIS, 2005). Esta fase tem a duração de alguns dias, devido à rápida depleção do oxigênio. À medida que ocorre a redução da disponibilidade de oxigênio, os microrganismos anaeróbios passam a exercer suas atividades de decomposição, e a presença de águas pluviais exerce grande influência sobre esta fase, uma vez que facilita a distribuição de nutrientes e microrganismos através da célula do aterro (AZIZ, 2004; MORAIS, 2005).

Na segunda fase (anaeróbia) a matéria orgânica é hidrolisada e ocorre a acidogênese e acetogênese. Segundo MORAIS (2005), a biodegradação da celulose e da hemicelulose, constituintes que correspondem de 45 a 60% da massa seca dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), é implementada por meio de:

(a) bactérias hidrolíticas e fermentativas, as quais hidrolisam os polímeros e os fermentam gerando monossacarídeos, ácidos carboxílicos e álcoois, com consequente queda no potencial de oxí-redução;

(b) bactérias acetogênicas, que convertem os produtos da hidrólise em acetatos e ácidos graxos voláteis, ocorrendo, assim, a acidificação no meio e liberação do CO_2 , NH_3 e H_2 . Os elevados valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) no lixiviado são característicos desta fase, e a razão da biodegradabilidade (DBO_5/DQO) nesta fase tem sido relatada com valores entre 0,4 e 0,7 (KJELDSEN *et al.*, 2002; CHRISTENSEN *et al.*, 2001; MORAIS, 2005).

A terceira fase (metanogênica inicial) ocorre quando a quantidade mensurável de metano é gerada, estabelecendo o equilíbrio dinâmico entre a população de bactérias acetogênicas e metanogênicas. Assim, os compostos gerados na segunda fase de decomposição do lixiviado servem de nutrientes, sendo consumidos pelas bactérias metanogênicas presentes no meio. Por ser uma fase mais ativa biologicamente, há acréscimo no valor de pH (devido ao consumo de substâncias ácidas) e pela intensificação da taxa de produção de gás metano (EL FADEL *et al.*, 2002). Observa-se uma redução na concentração de matéria orgânica (medidas em DQO e DBO_5) à medida que as substâncias mais facilmente biodegradáveis são consumidas, ocasionado uma redução na razão DBO_5/DQO (LOUKIDOU & ZOUBOULIS, 2001 apud MORAIS, 2005).

Na quarta fase (metanogênica de estabilização), a produção de metano é maximizada e tem uma redução após o empobrecimento do conjunto de substratos solúveis. Há aumento contínuo do valor de pH (acima de 7,0), caracterizando um resíduo levemente básico. Ainda na fase metanogênica ocorre redução de sulfato e de outras formas de enxofre, produzindo grandes quantidades de sulfetos (S^{2-}) que precipitam uma série de cátions inorgânicos, principalmente os metais pesados (PACHECO, 2004; EZAKI & HYPOLITO, 2006). O gás gerado durante esta fase é constituído de CH_4 e CO_2 na sua maioria, e em menores proporções pelo amoníaco (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), afirma MORAIS (2005). Esta fase estende-se ao longo do tempo e a geração de lixiviado continua mesmo 50 anos após o encerramento de atividades (KJELDSEN *et al.*, 2002). Assim, GONZÁLEZ & SÁNCHEZ (1996) afirmam que é necessário o monitoramento por até mais de 30 anos após o encerramento das operações de aterramento, período durante o qual ainda se pode detectar alguma geração de biogás.

Embora esta divisão em fases facilite o entendimento do processo de estabilização dos resíduos sólidos e seus impactos sobre a composição do lixiviado e das emissões gasosas, na

prática, as fases não são bem delimitadas durante a vida ativa de um aterro sanitário (EL FADEL *et al.*, 2002; STROOT *et al.*, 2001; MORAIS, 2005). Isto ocorre na medida em que há sempre aterramento de novos resíduos sólidos causando grande variabilidade na idade do material disposto, não sendo difícil a ocorrência simultânea das três fases em um aterro (MEIRA, 2003). Além disso, o processo de recirculação permite uma maior distribuição de nutrientes, substratos e bactérias, o que ocasiona alteração na dinâmica da degradação (PACHECO, 2004; CHAN *et al.*, 2002; CALACE *et al.*, 2001 apud MORAIS, 2005). Assim, o lixiviado que percola para a base do aterro, oriundo de um conjunto de células, apresentará composição mediana e com características que tendem para a fase que está ocorrendo na maior parte do aterro sanitário, afirma MORAIS (2005).

2.1.1. COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO

A composição química e microbiológica do lixiviado é complexa e sua formação depende de inúmeros fatores, dentre os quais têm-se: condições ambientais, composição dos resíduos aterrados, forma de operação do aterro sanitário e principalmente, da dinâmica dos processos de decomposição que ocorre no interior das células do aterro sanitário (BAIRD, 2002; MORAIS, 2005). Os principais fatores que influenciam a composição de chorume gerados em aterros sanitários são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Principais fatores que influenciam a composição do chorume

Fatores	Caracterização dos fatores
Características do lixo	Composição, granulometria, umidade, idade dos resíduos, pré-tratamento.
Condições ambientais	Geologia, regime pluviométrico, temperatura, clima.
Características do aterro sanitário	Aspectos construtivos das células, balanço hídrico, grau de compactação dos resíduos, propriedades do terreno, codisposição dos resíduos líquidos, irrigação, recirculação.
Processos internos	Hidrólise, adsorção, biodegradação, dissolução, diluição, redução, troca iônica, partição, pH, geração e transporte de gás.

Fonte: BAIRD, 2002; MORAIS, 2005.

Assim, as características dos líquidos lixiviados estão intimamente relacionadas à composição dos resíduos aterrados, notadamente aqueles susceptíveis ao ataque bioquímico, bem como ao estágio no qual se encontram os processos de bioestabilização.

A fração orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) compõe de 40 a 50% em peso úmido de sua massa total, e a celulose constitui a maior fração de carbono orgânico nesses resíduos (GOMES *et al.*, 1999 apud CHERNICHARO *et al.*, 2003). No entanto, alguns trabalhos já constataram tendência de redução do percentual de matéria orgânica no resíduo urbano, possivelmente pela maior incorporação de materiais que agregam valor às mercadorias, principalmente embalagens plásticas, de papel ou papelão (LIBÂNIO, 2002 apud CHERNICHARO *et al.*, 2003). Em decorrência da enorme heterogeneidade da composição dos RSU, as concentrações dos diversos poluentes nos lixiviados podem ser encontradas em uma ampla faixa, usualmente estimadas para diferentes idades de aterro. Assim, para MORAIS (2005), a diversidade dos componentes nos resíduos aterrados pode gerar um material lixiviado com elevados teores de metais tóxicos, xenobióticos (substâncias estranhas aos organismos vivos) e microrganismos perigosos para a saúde.

De uma maneira geral, o lixiviado é composto de cinco frações principais, cujos componentes foram descritos por CHRISTENSEN *et al.*, (2001) e detalhados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Frações componentes do chorume

Principais frações	Componentes
Matéria orgânica dissolvida	Expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Carbono Orgânico Total (COT), inclui metano (CH ₄), ácidos graxos voláteis, principalmente na fase ácida, e muitos compostos recalcitrantes, como por exemplo, compostos húmicos e fúlvicos.
Macro-componentes inorgânicos	Metais como cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), ferro (Fe) e vários íons como: amônio (NH ₄ ⁺), cloretos (Cl ⁻), sulfatos (SO ₄ ⁻²), sulfetos (S ⁻²), carbonatos (CO ₃ ⁻²). Presença de metais pesados: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn).
Compostos orgânicos xenobióticos	Incluem uma variedade de hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias tóxicas.
Compostos encontrados em menor proporção	Metais como bário (Ba), cobalto (Co), lítio (Li) e mercúrio (Hg) e semi-metais: boro (B) e arsênio (As) e não metal selênio (Se).
Bactérias	Acetogênicas, metanogênicas, desnitrificantes e coliformes.

Fonte: CHRISTENSEN *et al.*, 2001; MORAIS, 2005.

A identificação de compostos orgânicos no lixiviado é uma preocupação que vem motivando a pesquisa científica em nível mundial (NASCIMENTO FILHO *et al.*, 2001; BAUN *et al.*, 2004). Inúmeros compostos orgânicos, tais como ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos, fenóis e compostos nitrogenados têm sido detectados, tanto em resíduos sólidos municipais como no material lixiviado de aterro sanitário (MORAIS, 2005). Muitos desses compostos orgânicos são originados dos produtos de usos diários, no entanto, é difícil assegurar que o composto orgânico encontrado no lixiviado é proveniente de materiais originalmente aterrados ou originários do processo de degradação (BAUN *et al.*, 2004).

Segundo MIRANDA NETO (2002), a concentração dos metais é variável, presentes tanto na forma dissolvida como em suspensão e sua toxicidade é uma propriedade relacionada às espécies químicas e suas interações com fatores ambientais (acidificação, ambiente oxidante ou redutor, presença de argilominerais, matéria orgânica).

No lixiviado há presença de bactérias, cujos indicadores microbiológicos mais aceitos vêm das bactérias do grupo coliforme, pois procurar seres patogênicos “individualmente no chorume é muito complexo, e os exames bacteriológicos com esta finalidade são complicados e onerosos” (ROCHA, 1994). Os coliformes compreendem todos os bacilos gram-positivos, não formadores de esporos, aeróbios ou anaeróbios facultativos. Fazem parte deles, gêneros e espécies indicativas de poluição por fezes, embora possam ser também provenientes do solo e de determinados vegetais (ROCHA, 1994; BOOTHE *et al.*, 2001).

Devido à considerável complexidade do lixiviado, sua composição global é mais frequentemente determinada graças às análises físico-químicas e biológicas, destacando os parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃), Nitrogênio Kjeldhal Total (N-NKT), alcalinidade e metais pesados (BAUN *et al.*, 2004; KJELDSEN *et al.*, 2002; SLETTEN *et al.*, 1995 apud MORAIS, 2005).

Uma revisão sobre caracterização do lixiviado elaborada por KJELDSEN *et al.* (2002) e adaptada por MORAIS (2005), pode ser observada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Características do lixiviado de aterros sanitários

Parâmetro	Faixa
pH	4,5 - 9,0
Condutividade específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2500 - 35000
Sólidos totais (mg/L)	2000 - 60000
matéria orgânica (mg/L)	
Carbono orgânico total	30 - 29000
DBO ₅	20 - 57000
DQO	140 - 152000
N-NKT	14 - 2500
macronutrientes inorgânicos (mg/L)	
Fósforo total	0,1 - 23
Cloretos	150 - 4500
Sulfatos	8 - 7750
Bicarbonatos	610 - 7320
Na	70 - 7700
K	50 - 3700
N-NH ₃	50 - 2200
Ca	10 - 7200
Mg	30 - 15000
Fe	3 - 5500
Mn	0,03 - 1400
elementos traços inorgânicos ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
As	10^{-2} - 1
Cd	10^{-4} - 0,4
Cr	$2 \cdot 10^{-2}$ - 1,5
Co	$5 \cdot 10^{-3}$ - 1,5
Cu	$5 \cdot 10^{-2}$ - 10
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$ - 5
Hg	$5 \cdot 10^{-5}$ - $1,6 \cdot 10^{-1}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-2}$ - 13
Zn	$3 \cdot 10^{-2}$ - 1000

Fonte: MORAIS, 2005

SOUTO & POVINELLI (2007) afirmam que os valores acima tabelados refletem apenas dados de outros países e assim, torna-se necessária a caracterização de lixiviados de aterros brasileiros, possibilitando o desenvolvimento de projetos mais adequados à realidade nacional. A Tabela 2.4 ilustra os dados compilados pelos autores que buscaram informações sobre os lixiviados de 25 aterros brasileiros por intermédio da revisão bibliográfica (dados publicados em congressos, periódicos e teses de doutorado), na qual foram selecionados 18 aterros da região Sudeste, 5 da região Sul, 1 da região Nordeste e 1 da região Norte.

Tabela 2.4. Composição de lixiviados dos aterros no Brasil

Parâmetro	Unidade	Faixa
pH	-	5,7 - 8,6
alcalinidade total	mg/L de CaCO ₃	767 - 11400
Dureza	mg/L de CaCO ₃	95 - 3100
Condutividade	µS/cm	2970 - 25000
DBO ₅	mg/L	20 - 30000
DQO	mg/L	195 - 80000
Óleos e graxas	mg/L	11 - 472
Fenóis	mg/L de C ₆ H ₅ OH	0,9 - 9,9
N-NKT	mg/L de N	80 - 3050
N-NH ₃	mg/L de N	0,4 - 2970
N-orgânico	mg/L de N	5 - 1200
P-total	mg/L de P	0,13 - 38
N-NO ₂ ⁻	mg/L de N	nd - 49
N-NO ₃ ⁻²	mg/L de N	nd - 11
S ⁻²	mg/L	nd - 34
SO ₄ ⁻²	mg/L	nd - 1800
Cl ⁻¹	mg/L	498 - 5142
Sólidos totais	mg/L	3200 - 21900
Sólidos totais voláteis	mg/L	630 - 20000
Sólidos totais fixos	mg/L	2100 - 14500
Sólidos suspensos totais	mg/L	6,7 - 2770
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	35 - 524
Fe	mg/L	0,01 - 254
Mn	mg/L	0,04 - 2,52
Cu	mg/L	0,005 - 0,56
Ni	mg/L	0,03 - 1,08
Cr	mg/L	0,003 - 0,8
Cd	mg/L	nd - 0,26
Pb	mg/L	0,01 - 2,8
Zn	mg/L	0,01 - 8

Fonte: SOUTO & POVINELLI, 2007

Os autores revelam que grande parte do material revisado se refere a lixiviados de células com longo tempo de operação, com características de “chorume velho”, porém, em outros casos observou-se que nas células recentes havia geração de lixiviados com características recalcitrantes. Ao contrário do que é dito na bibliografia internacional acerca de países de clima temperado, a transição entre “chorume novo” e “chorume velho” parece acontecer dentro de um a dois anos após o início da operação em países tropicais, e não após cerca de cinco anos, observam os autores. A explicação estaria no fato da decomposição mais acelerada dos resíduos em função das temperaturas mais elevadas, e no uso de sistemas de drenagem com brita ou na forma de colchões drenantes. Estes sistemas funcionam como filtros anaeróbios incorporados ao aterro, removendo a carga orgânica facilmente biodegradável e colaborando para que o lixiviado adquira características recalcitrantes, concluem os autores.

Algumas relações estabelecidas entre os parâmetros são importantes instrumentos no estabelecimento da idade dos aterros sanitários bem como o estado de degradação dos resíduos (KJELDSEN *et al.*, 2002). A relação DBO₅/DQO, conhecida como razão de biodegradabilidade, segundo MORAIS (2005), relaciona a fração da matéria orgânica biodegradável e, dependendo da fase de degradação, a razão DBO₅/DQO pode variar de 0,4 – 0,5 a valores inferiores a 0,1. Quanto maior o valor da relação DBO₅/DQO, mais facilmente degradável biologicamente é o resíduo, o que segundo EL FADEL *et al.* (2002), pode ser observado em aterros recentes, ou seja, o lixiviado é novo (jovem). A relação entre a concentração de íons SO₄⁻² e de íons Cl⁻ (SO₄⁻²/Cl⁻) indica o grau de anaerobiose do lixiviado porque com o decorrer do tempo, as bactérias metanogênicas vão transformando o SO₄⁻² presente no meio em S⁻². No entanto, essa avaliação não deve ser pontual e sim ao longo dos anos (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Apesar das grandes variações da composição do lixiviado gerado em diferentes aterros, a idade do aterro é considerado como sendo o parâmetro de classificação mais aceito (MORAIS, 2005). Na Tabela 2.5 pode ser observada a evolução de alguns parâmetros em função da fase de decomposição dos resíduos nas células do aterro sanitário.

Tabela 2.5. Evolução dos parâmetros sujeitos às maiores alterações em função do aterramento

Parâmetro	Fase anaeróbia		Fase metanogênica	
	faixa (mg/L)	média (mg/L)	faixa (mg/L)	média (mg/L)
pH	4,5 - 7,5	6,1	7,5 - 9,0	8
DBO ₅	4 - 40000	13000	20 - 550	180
DQO	60 - 60000	22000	500 - 4500	3000
DBO ₅ /DQO	-	0,58	-	0,06
SO ₄ ⁻²	70 - 1750	500	10 - 420	80
Ca	10 - 2500	1200	20 - 600	60
Mg	50 - 1150	470	40 - 350	180
Fe	20 - 2100	780	3 - 250	15
Mn	0,3 - 65	25	0,03 - 15	0,7
Zn	0,1 - 120	5,0	0,03 - 4,0	0,6

Fontes: KJELDSEN *et al.*, 2002; MORAIS, 2005.

2.1.2. RECALCITRÂNCIA DO LIXIVIADO

O termo recalcitrância está associado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza. A presença de tais substâncias em lixiviados provenientes de aterros velhos foi apontada na literatura (KANG *et al.*, 2002b; LOPEZ *et al.*, 2004; RIVAS *et al.*, 2004) e resultam da decomposição de tecido vegetal morto, que contribui significativamente para a coloração escura do lixiviado nessa etapa e tem longo tempo de

permanência no lixiviado (CHERNICHARO *et al.*, 2003). Como a comunidade de microrganismos são os principais agentes dos processos de decomposição e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indicio de sua recalcitrância ou persistência no meio ambiente. A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também ser em grande parte devido à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis (SILVA FILHO & SILVA, 2004).

Segundo MORAIS (2005), a recalcitrância é decorrente de diversos fatores, dentre os quais são citados:

1. estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais que apresentam reatividade,
2. ação tóxica de compostos químicos sobre os microrganismos responsáveis pela degradação inativando metabolismo celular dessas espécies,
3. interações entre compostos químicos gerando produtos pouco acessíveis às enzimas extracelulares e a posterior biodegradação.

No caso do lixiviado a recalcitrância pode estar associada à presença de compostos de elevada massa molecular (MM) com estruturas complexas como é o caso das substâncias húmicas (KANG *et al.*, 2002b; ZOUBOULIS *et al.*, 2004; MORAIS, 2005; DENG & ENGLEHARDT, 2007). Segundo MARTIN NETO *et al.* (1996) e SILVA FILHO & SILVA (2004), estas substâncias são divididas em três frações principais, com base em características de solubilidade:

1. ácido húmico – fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. Quimicamente são muito complexos, formados por polímeros de compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica. Combina-se com elementos metálicos formando humatos, que podem precipitar ou permanecer em dispersão coloidal.
2. ácido fúlvico – fração colorida que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Quimicamente é constituída, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos. Apresentam alto conteúdo de grupos carboxílicos e seu peso molecular é relativamente baixo.
3. humina – fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído e apresenta reduzida capacidade de reação.

As moléculas de substâncias húmicas, dependendo do grau de polimerização podem atingir valores entre $3,5$ e $10 \cdot 10^6$ mm (CAMPOS *et al.*, 2005). Possuem cargas elétricas

negativas em sua superfície, que criam uma barreira repulsiva entre si e impossibilita a sua aglomeração, o que caracteriza a recalcitrância. Desta forma torna-se necessário promover a alteração das características da superfície das partículas por meio da adição de coagulantes, geralmente sais de ferro e alumínio (CAMPOS *et al.*, 2005).

2.2. TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Muitos processos de tratamento aplicáveis às águas residuárias vêm sendo empregados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. A definição por uma modalidade específica de tratamento ou combinação de processos dependerá da vazão e das características físico-químicas dos líquidos lixiviados afluentes (MORAIS, 2005).

De acordo com CHERNICHARO *et al.* (2003), no caso de lixiviados de aterros sanitários mais antigos, com DQO na faixa de 1500 a 3000 mg/L, razão DBO₅/DQO menor que 0,4 e elevada concentração de N-NH₃, o tratamento físico-químico é a alternativa normalmente considerada, sendo interessante o emprego do tratamento aeróbio como auxiliar na remoção de nitrogênio amoniacal. Quando as relações DBO₅/DQO forem inferiores a 0,1, possivelmente em virtude da reduzida concentração de ácidos voláteis, a única alternativa é o tratamento físico-químico. Porém, para HAMADA & MATSUNAGA (2000); CHERNICHARO *et al.* (2003), o tratamento físico-químico deve ser considerado como uma alternativa complementar ao tratamento biológico, pois, se considerado isoladamente, sua aplicabilidade fica restrita ao lixiviado proveniente de aterros bastante antigos. Por sua vez, quando a relação DBO₅/DQO atingir valores entre 0,4 e 0,8, característica de lixiviados com elevada DQO (superior a 10.000 mg/L) e baixa concentração de nitrogênio amoniacal, o tratamento biológico desses efluentes é prontamente indicado (CHERNICHARO *et al.*, 2003; FAN *et al.*, 2006).

No aterro sanitário de Paranavaí, em operação desde 2000, para o tratamento de lixiviados foi implantado um sistema integrado e sequencial de estabilização por processos naturais, baseado na digestão anaeróbia e facultativa, com polimento a nível terciário para remoção dos subprodutos inorgânicos.

2.2.1. TRATAMENTOS FUNDAMENTADOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

O objetivo do tratamento biológico de águas residuárias é a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis e estabilização da matéria orgânica e, em muitos casos, a remoção de nutrientes (fósforo e nitrogênio), atividades realizadas por diversos microrganismos, principalmente bactérias (METCALF & EDDY, 2003).

As diferentes formas de tratamento biológico dos lixiviados podem ser agrupadas em dois conjuntos, discriminados pela disponibilidade ou não do oxigênio nos processos bioquímicos de degradação do substrato orgânico: tratamento aeróbio e anaeróbio (VON SPERLING, 1996; METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO *et al.*, 2003).

As tecnologias aeróbias são processos mais sofisticados, requerem a instalação de equipamentos para mistura e fornecimento de oxigênio, os quais implicam em maior controle operacional e mão-de-obra qualificada. Segundo CHERNICHARO *et al.* (2003), tais tecnologias garantem elevadas eficiências na remoção da carga poluente, porém também implicam na maior geração de sólidos e, conseqüentemente maiores volumes de lodo a serem removidos, tratados e dispostos adequadamente. Entre os diversos processos aeróbios aplicados no tratamento de lixiviados, são comumente enumerados os sistemas de lodos ativados, filtros biológicos aerados e lagoas aeradas ou facultativas.

Já os processos anaeróbios, também referidos como “tratamento simplificado”, em razão de menor dependência de intervenções constantes ou eventuais no processo de tratamento, tais como fornecimento de oxigênio, mistura e remoção de lodo, usualmente representam soluções de baixo custo de implantação e operação (VON SPERLING, 1996; CHERNICHARO *et al.*, 2003).

O processo anaeróbio pode se constituir em unidades de tratamento adequado na remoção de poluentes específicos e recomendado no tratamento de lixiviados gerados em aterros “jovens”, com elevada carga orgânica e razão DBO₅/DQO. Além disso, a geração de lodo nesse processo, em vez de se configurar como uma preocupação operacional, representa outra razão para sua implementação, uma vez que a aplicação desses sólidos, por intermédio da recirculação de lodos concentrados ou de lixiviado tratado e inoculado, provou ser interessante processo de inoculação da digestão anaeróbia dos RSU (LIBÂNIO *et al.*, 2003; CHERNICHARO *et al.*, 2003).

2.2.1.1. RECIRCULAÇÃO DE LÍQUIDOS LIXIVIADOS

Este tipo de tratamento ou forma de operação está associado ao retorno do lixiviado para o interior do aterro, feito, geralmente por meio do processo de aspersão (MORAIS, 2005). No processo ocorre distribuição de umidade, matéria orgânica e microrganismos ao longo das células de aterro, o que acelera a decomposição dos resíduos ali aterrados (SAM & ONAY, 2001 apud MORAIS, 2005).

Suas vantagens são a aceleração da estabilização do aterro sanitário, a redução de compostos orgânicos, a possível diminuição do volume e a redução dos custos de tratamento

de lixiviados (QASIN & CHIANG, 1994). Para CHAN *et al.* (2002), o processo de recirculação é relativamente controlado e para maximizar a estabilização do aterro, o volume e a frequência de recirculação de lixiviados devem ser rigorosamente controlados. O excesso de volume nas células do aterro pode resultar na imposição de condições ácidas, as quais vão reduzir a atividade metanogênica, alterando a cinética dos processos de decomposição mediados por microrganismos, afirma MORAIS (2005).

Diversos trabalhos destacam a importância e a aplicabilidade da técnica de recirculação no tratamento de líquidos lixiviados em aterros de RSU. Para PIMENTEL JÚNIOR (1996) citado por CHERNICHARO *et al.* (2003), a técnica de recirculação de lixiviado, além de ser benéfica para a degradação da massa de resíduos aterrada, mostrou-se eficiente no tratamento dos líquidos lixiviados do aterro sanitário de Limeira (SP), onde se pratica a codisposição de resíduos sólidos industriais classes II e III com resíduos domiciliares. LIBÂNIO e seus colaboradores (2003) afirmam que a recirculação do lixiviado e retorno do lodo biológico excedente gerado no reator UASB favorecem a etapa inicial de fermentação, uma vez que se verificaram concentrações mais elevadas dos principais ácidos voláteis precursores na produção de metano. A recirculação de lixiviados após tratamento em filtro anaeróbico é um dos métodos de tratamento dos líquidos de maior aplicabilidade no Chile (PALMA *et al.*, 2000; CHERNICHARO *et al.*, 2003).

A recirculação dos lixiviados pode ocorrer de diferentes formas: recirculação do lixiviado bruto ou tratado, com ou sem adição de inóculo. A recirculação de lixiviado bruto pode se configurar em uma alternativa interessante em regiões áridas ou semi-áridas, com baixos índices pluviométricos, ou ainda na fase inicial de operação do aterro sanitário, quando todo o volume drenado do lixiviado pode ser recirculado, sem necessidade de lançamento em corpos receptores (CHERNICHARO *et al.*, 2003). Porém, em regiões com condições mais desfavoráveis, com elevado índice pluviométrico, ou depois de transcorrido certo tempo do início das operações, em função das condições específicas de cada projeto, a recirculação do volume total dos lixiviados não se faz possível, o que acarreta um adequado tratamento do volume excedente por alguma tecnologia (CHERNICHARO *et al.*, 2003).

2.2.2. TRATAMENTOS FUNDAMENTADOS EM MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os processos físico-químicos mais largamente aplicados para tratamento de lixiviados de aterros sanitários envolvem o emprego de diversas tecnologias: filtração/ultrafiltração, coagulação/floculação, precipitação, sedimentação, adsorção/absorção, troca iônica, oxidação química, osmose reversa, evaporação/vaporização (KUNZ *et al.*, 2002; OZTURK *et al.*, 2003;

CHERNICHARO *et al.*, 2003; MORAIS, 2005). Os tratamentos físico-químicos são aqueles que envolvem, principalmente, a remoção de sólidos e espumas proporcionando uma clarificação dos resíduos (MORAIS, 2005).

2.2.2.1. COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

Trata-se de um conjunto de processos empregados para promover a clarificação de efluentes contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. O princípio do processo consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão, por adição de agentes de floculação. A coagulação ocorre em um curto espaço de tempo, podendo variar de décimos de segundo a um período da ordem de 100 segundos. Após a neutralização das cargas superficiais, a mistura fica em repouso facilitando a aglutinação das partículas por adsorção (ABOULHSSAN *et al.*, 2008).

Os agentes empregados para os processos de coagulação/floculação são geralmente classificados em dois grupos: *agentes inorgânicos*, como sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico, clorosulfato férrico, cloreto de polialumínio (PAC); e *polímeros orgânicos*, derivados de poliácridamida (ou polietileno), biopolímeros (polímeros oriundos de organismos biológicos) (ZOUBOULIS *et al.*, 2004; MORAIS, 2005). Os polímeros orgânicos sintéticos, segundo MORAIS (2005) citando ZOUBOULIS *et al.* (2004) podem “causar problemas ambientais e de saúde, pois muitos deles além de não serem suficientemente biodegradáveis podem, por degradação, liberar monômeros”.

A coagulação e a floculação são etapas de grande importância, pois possuem relação direta com o desempenho da sedimentação e da filtração. A eficiência da coagulação e da floculação é influenciada por fatores como pH, turbidez, alcalinidade, dosagem e ponto de aplicação do coagulante, intensidade da agitação, distribuição do tamanho das partículas e sólidos dissolvidos (DI BERNARDO *et al.*, 2002 apud CAMPOS *et al.*, 2005).

Para auxiliar o processo de coagulação são empregadas substâncias chamadas de polieletrólitos, as quais são compostas por moléculas orgânicas de cadeia longa possuindo cargas iônicas em sua estrutura. Comumente são denominadas de floculantes e podem ser catiônicos, aniônicos ou não-iônicos, conforme a carga da cadeia polimérica (RIVAS *et al.*, 2004).

Apesar de uma considerável bibliografia que discute o processo de coagulação/floculação de lixiviados gerados em aterros sanitários, observa-se que muitas investigações são limitadas para o estudo dos efeitos das diferentes variáveis de operação e para a conversão final, medidos em termos de DQO e cor, afirma MORAIS (2005). A autora

pondera a questão do aumento da toxicidade provocada pela excessiva adição de produtos químicos por métodos padronizados como a oxidação e a coagulação, promovendo a clarificação do efluente, mas contribuindo para o aumento da toxicidade.

2.2.3. COAGULANTES QUÍMICOS NATURAIS

Polímeros com propriedades complexantes têm alcançado considerável importância em termos de aplicações na ciência, tais como em química nuclear, sínteses orgânicas, no tratamento de águas residuárias, no controle de poluição e recuperação de íons metálicos (ABOULHSSAN *et al.*, 2008). É bem conhecido que os polieletrólitos, isto é, macromoléculas que apresentam cargas elétricas distribuídas ao longo da cadeia quando dissolvidos em solventes, formam complexos com cátions metálicos e também com ânions, disponíveis numa variedade de nomes comerciais. Os polímeros aniônicos ou não-iônicos são frequentemente usados com coagulantes metálicos para promoverem a ligação entre os colóides, com a finalidade de formar flocos maiores e mais resistentes. Os polímeros catiônicos têm sido usados com sucesso, em alguns casos, como coagulantes primários. Embora o custo unitário dos polímeros catiônicos seja cerca de 10 a 15 vezes superior que o custo do sulfato de alumínio, as reduzidas dosagens requeridas podem igualar o custo final para os dois casos. Adicionalmente, ao contrário do lodo gelatinoso e volumoso oriundo do sulfato de alumínio, o lodo formado pelo uso de polímeros é relativamente denso e fácil de ser desidratado (SANTOS FILHO & SANTA RITA, 2002). Geralmente, o tipo de coagulante e auxiliares de coagulação a serem usados no tratamento dos lixiviados são definidos pelo esquema de processo da estação, pelas características do lixiviado e por fatores econômicos.

Os sais de alumínio e os produtos convencionalmente empregados no tratamento de água e de lixiviados são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos ao efluente ou ao lodo, aumentando a toxicidade aos organismos (DROSTE, 1997). Como principal dificuldade do processo destaca-se o lodo inorgânico gerado, de difícil manuseio por parte das empresas em função do volume gerado e do elevado teor de umidade (CRUZ *et al.*, 2005).

Assim, o grande apelo é o emprego dos polieletrólitos naturais que podem ser biologicamente degradados ou eliminados termicamente devido à sua composição orgânica (SILVA *et al.*, 2004; CRUZ *et al.*, 2005; VANACÔR *et al.*, 2007). Deste modo, o coagulante vegetal a base de tanino está sendo cada vez mais pesquisado em relação à sua aplicabilidade e são empregados com sucesso como floculante no tratamento da água, cujas propriedades características consistem em adsorver os metais dissolvidos em água formando sais

complexos (SBRT, 2006). A importância da utilização de taninos modificados no tratamento de água e efluentes está na preservação das características dos taninos após as modificações químicas, tais como a biodegradabilidade, capacidade de combinar-se com metais e proteínas, além de ser um produto obtido de fontes renováveis (LAMB & PEREZ, 1996 apud MATOS, 2005).

Os taninos são moléculas fenólicas, encontrados nas formas de monômeros, oligômeros ou polímeros, que possuem a capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais. Os taninos podem ser encontrados em várias partes do vegetal, como madeira (cerce), casca, frutos e sementes e são classificados quimicamente em hidrolisáveis e condensados.

Os taninos hidrolisáveis são poliésteres da glicose e são classificados, dependendo do ácido formado de sua hidrólise, em taninos gálicos e taninos elágicos (PIZZI, 1993 apud PAES *et al.*, 2006). Já os taninos condensados são constituídos por monômeros do tipo catequina e são conhecidos por flavonóides, estando presentes nas cascas de diversas espécies florestais (HASLAM, 1996; PIZZI, 1993 apud PAES *et al.*, 2006).

Os taninos podem representar de 2 a 40% da massa da casca de várias espécies florestais. Dentre as espécies tradicionalmente exploradas para a produção destacam-se o quebracho (*Schinopsis* sp) de ocorrência na Argentina e Paraguai e a acácia-negra (*Acacia mollissima* e *Acacia mearnsii*) de ocorrência natural na Austrália. A *Acácia mearnsii* é cultivada em várias regiões do Rio Grande do Sul e apresenta aproximadamente 28% de taninos na sua casca (TANAC, 2005). Esses compostos possuem várias aplicações, as quais incluem o curtimento de peles de animais e no tratamento de esgotos e águas destinadas ao consumo humano (ABOULHSSAN *et al.*, 2008).

Os polieletrólitos a base de taninos condensados são compostos polifenólicos obtidos pela lixiviação da casca da *Acácia mearnsii*, cuja fórmula química é conhecida como tanato quaternário de amônio e apresenta a estrutura representada na Figura 2.1.

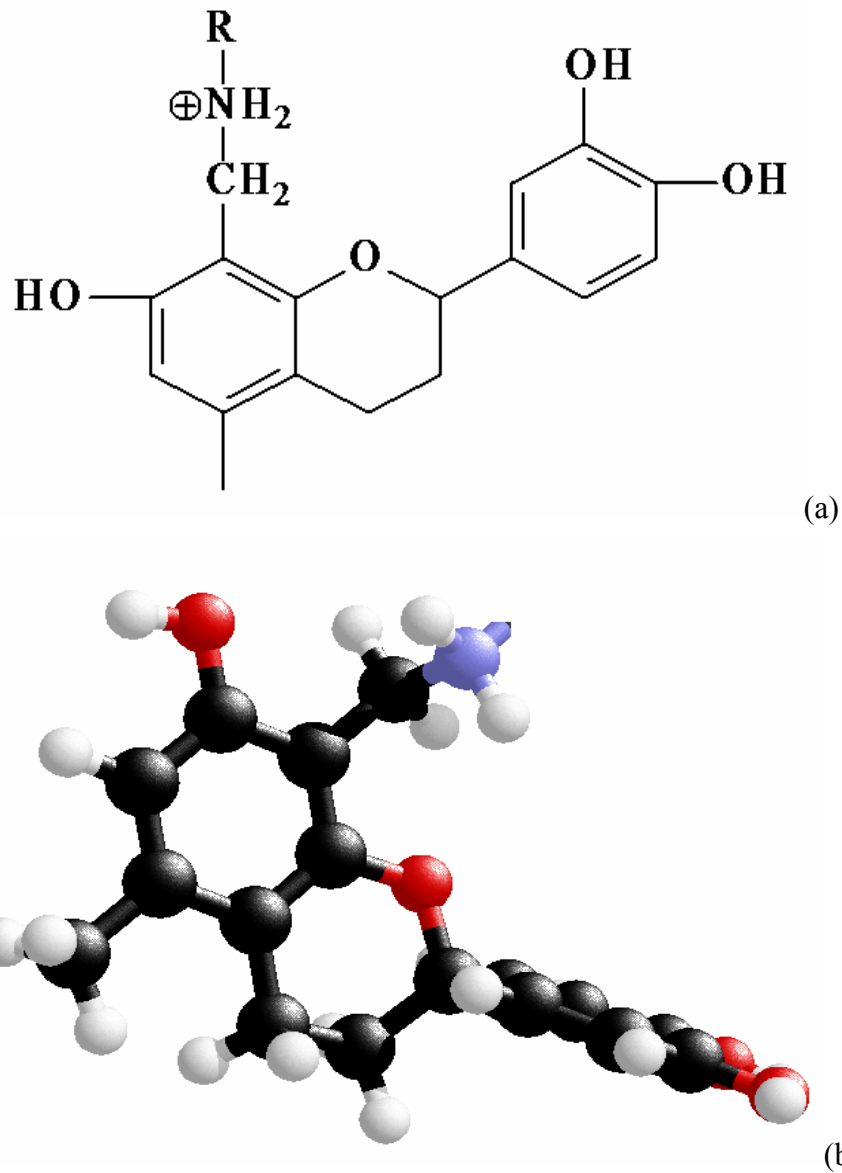


Figura 2.1. Estrutura química do tanato quaternário de amônio (coagulante orgânico).(a) estrutural plana; (b) estrutural espacial
 Fonte: VANACÔR *et al.*, 2007.

Diversos trabalhos pesquisaram a aplicação do tanato quaternário de amônio para o tratamento de diferentes efluentes e também da água para o consumo. A Tabela 2.6 ilustra algumas pesquisas publicadas na literatura nacional especializada. Como inferência a essa Tabela, pode-se verificar que a eficiência do processo depende de um número de fatores como a dose do coagulante, pH, uso do processo como etapa de pré ou pós-tratamento (CRUZ *et al.*, 2005).

Tabela 2.6. Tratamento por coagulação/floculação empregados para diversos efluentes

Referências	Efluentes	Condições de trabalho	Resultados obtidos
MORGAN <i>et al.</i> , 2003	Esgoto sanitário	<ul style="list-style-type: none"> • 40 a 90 mg/L de coagulante 	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção da turbidez 92,3% - Remoção de SST 78,2%
MATOS, 2005	Abatedouro de aves	<ul style="list-style-type: none"> • pH 5,0 a 6,5 • 102 a 150 mg/L de coagulante 	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção da turbidez 90,8% - Remoção de DQO 95,65%
CRUZ <i>et al.</i> , 2005	Lavanderia industrial	<ul style="list-style-type: none"> • pH 6,0 a 7,5 • 166 mg/L de coagulante 	<ul style="list-style-type: none"> - Geração de lodo não perigoso, não inerte, classe II-A
MÁXIMO <i>et al.</i> , 2007	Lixiviado do aterro sanitário	<ul style="list-style-type: none"> • pH 8,3 • 1800 mg/L 	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de P-total 28% - Remoção de COT 50% - Remoção de DQO 38%

O tanato quaternário de amônio é comercializado com diversos nomes no Brasil. O Tanfloc[®] é o nome comercial do coagulante derivado do tanino, cuja matéria prima é extraída da casca da acácia negra, árvore abundante no Rio Grande do Sul. É um polímero de baixo peso molecular, que atua simultaneamente como floculante, coagulante e como auxiliar de coagulação (CASTRO, 2008). A empresa comercializa quatro variedades de tanato quaternário de amônio, sendo Tanfloc SS[®], SG[®], SA[®], SL[®], na forma sólida ou em forma de xarope, que atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo esse o processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação. Tem como característica não alterar o pH da água, por não consumir a alcalinidade do meio, e ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 a 8,0 (TANAC, 2005). O tanato quaternário de amônio é obtido através do processo de lixiviação aquosa da casca de acácia negra, constituindo-se basicamente de estruturas flavonóides de peso molecular médio de 1700, além de uma parcela de açúcares, gomas hidrocoloidais e sais solúveis, modificado quimicamente, tornando-o um polímero orgânico-catiônico (TANAC, 2005).

2.2.4. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando como uma poderosa ferramenta aplicada no tratamento de efluentes com características como as apresentadas pelo lixiviado gerado em aterros sanitários, como a presença de espécies químicas coloridas, poluentes orgânicos tóxicos e recalcitrantes (BIGDA *et al.*, 1995 apud LANGE *et al.*, 2006; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997; GHALY *et al.*, 2001;

PHILIPPOPOULOS & POULOPOULOS, 2003; MILLIOLI *et al.*, 2004; PACHECO & PERALTA-ZAMORA, 2004; MORAIS, 2005; PERKOWSKI *et al.*, 2006; LANGE *et al.*, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POAs foram definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, nos quais se destaca o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que apresenta baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente reduzidos (TALINI & ANDERSON, 1992; KUNZ *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POAs mais conhecidos são a ozonização (O_3), processo combinado ozônio e peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), radiação ultravioleta (UV), processo combinado radiação ultravioleta/ozônio (UV/ O_3), processo combinado radiação ultravioleta/peróxido de hidrogênio (UV/ H_2O_2), processo combinado ozônio/radiação ultravioleta/peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), processo com reagente Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), processo combinado ultravioleta/reagente Fenton (UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), também chamado de foto-Fenton e foto-oxidação catalítica (AZBAR *et al.*, 2004 apud ARAÚJO, 2008).

A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxilo (Tabela 2.7) e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares (MORAIS, 2005).

Tabela 2.7. Potencial de oxidação eletroquímica de vários oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Íon permanganato (MnO_4^-)	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular (O_2)	1,23

Fonte: PERA-TITUS *et al.*, 2004; MACHADO, 2007.

Devido à alta reatividade do POA, o radical hidroxilo deve ser gerado *in situ*, a partir de vários caminhos mostrados na Figura 2.2.

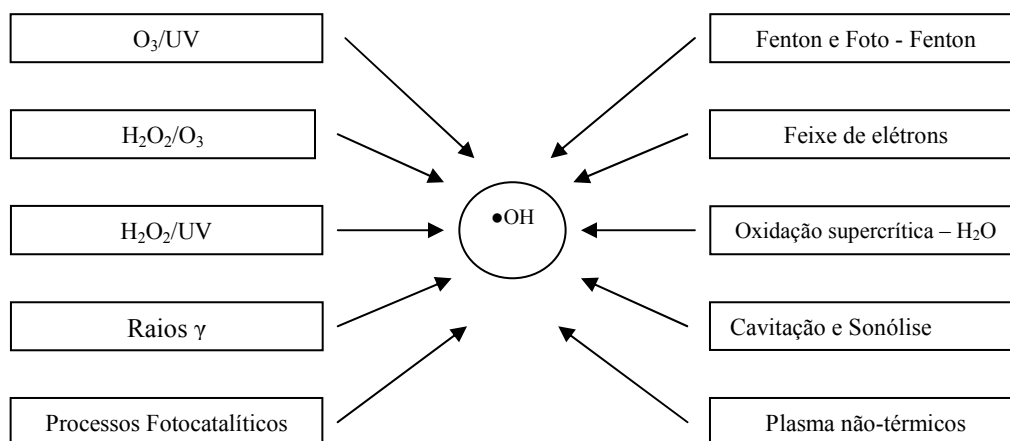


Figura 2.2. Formas de geração do radical hidroxila nos POAs
 Fonte: DANTAS *et al.*, 2006 apud MACHADO, 2007.

O radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) apresenta uma reduzida seletividade, alta instabilidade e tempo de vida curto e quando está na presença de compostos orgânicos pode desencadear uma série de atividades destrutivas, ou seja, o contaminante é degradado por meio de uma série de reações químicas originando CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (MILLIOLI *et al.*, 2004; LANGE *et al.*, 2006).

Dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em POAs contam-se:

1. o processo introduz importantes modificações químicas no substrato, ocorrendo a sua completa mineralização na maioria dos casos (MILLIOLI *et al.*, 2004; TABRIZI & MEHRVAR, 2004 apud MORAIS, 2005; MOTA *et al.*, 2005).
2. a inespecificidade dos POAs possibilita a degradação de substratos de qualquer natureza química, tais como contaminantes recalcitrantes e tóxicos, transformando-os em compostos biodegradáveis (PERKOWSKI & KOS, 2002; PACHECO, 2004; PACHECO & PERALTA-ZAMORA, 2004; MORAIS, 2005; LANGE *et al.*, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007).
3. a aplicabilidade como pré-oxidação dos despejos domésticos quanto industriais e da água afluyente às estações de tratamento (DE JULIO *et al.*, 2006).
4. a aplicação na redução da concentração de compostos formados em etapas de pré e pós-tratamento (TABRIZI & MEHRVAR, 2004 apud MORAIS, 2005; MACHADO, 2007).
5. os POAs praticamente não geram resíduos sólidos, com exceção de alguns processos que envolvem precipitação (óxidos férricos, por exemplo), o que torna um fator

relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição (ARAÚJO, 2008).

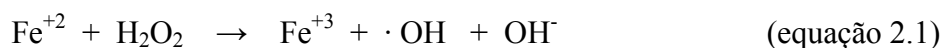
6. a aplicabilidade no tratamento de efluentes com baixa concentração, na faixa de ppb (GOGATE & PANDIT, 2004 apud MORAIS, 2005).
7. o poder oxidante acentuado, com rápida cinética de reação (ARAÚJO, 2008).

Embora extremamente eficiente e inespecíficos, os POAs apresentam duas limitações no tratamento de matrizes de chorume. Uma está representada pela elevada carga orgânica recalcitrante do efluente ($DQO \approx 5.10^3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), que pode reduzir drasticamente a eficiência do processo, e a outra pela elevada concentração de ácidos húmicos, que absorvem fortemente na região do ultravioleta-visível diminuindo significativamente a eficiência dos processos irradiados (AGUER & RICHARD, 1996 apud PACHECO & PERALTA-ZAMORA, 2004).

2.2.4.1. PROCESSO FENTON

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Quarenta anos após a primeira observação do que seria chamada “reação de Fenton” (equação 2.1), foi proposto que o radical hidroxilo é a espécie química oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (HABER & WEISS, 1934 apud NOGUEIRA *et al.*, 2007; PERKOWSKI & KOS, 2002).

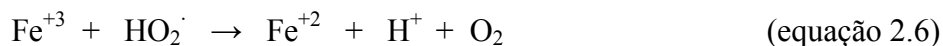
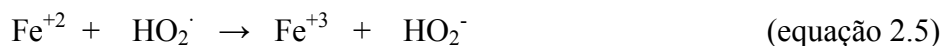
O processo Fenton é definida hoje como a geração catalítica de radicais hidroxilo a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido (equação 2.1) com geração de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos como produto final da reação (PACHECO & PERALTA-ZAMORA, 2004; MILLIOLI *et al.*, 2004, ZHANG *et al.*, 2005).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxilo formado pode oxidar outro íon Fe^{+2} como mostra a equação 2.2.



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH, formando os íons ferrosos e radicais (equações 2.3 a 2.7).



Como pode ser visto na equação 2.7, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxilo, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42\text{V}$) que o $\cdot\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de Fe^{+2} no meio é baixa em relação à de Fe^{+3} , uma vez que a reação entre Fe^{+3} e H_2O_2 (equação 2.3) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{+2} (equação 2.1). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos em água, efluentes e solo. Um dos primeiros trabalhos que descreveram a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton foi de Barbeni e colaboradores, na qual foi estudada a degradação de clorofenóis (NOGUEIRA *et al.*, 2007). A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada por Bigda devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressões ambientais, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado a aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. É neste contexto que o processo Fenton surge como uma alternativa viável ao tratamento de diversos efluentes. Para LOPEZ *et al.* (2004); ZHANG *et al.* (2005) e DENG & ENGLEHARDT (2006), o processo Fenton é ideal para efetuar o tratamento de lixiviados maduros, cuja

relação DBO₅/DQO seja inferior a 0,4. Além desses exemplos, a Tabela 2.8 apresenta outras aplicações do processo Fenton.

Tabela 2.8. Efluentes passíveis de degradação pelo processo Fenton

Referências	Matriz	Alvo	Eficiência
FALLMANN <i>et al.</i> , 1999	indústria de pesticidas	DDT, α - β endossulfan e COT	Degradação média de 90%
KANG <i>et al.</i> , 2002a	efluente têxtil	DQO e cor	96% de descoloração e 92% de remoção de DQO
SANTOS & COELHO, 2003	lixiviado de aterro sanitário	DQO	Remoção de 77% de DQO
LOPEZ <i>et al.</i> , 2004	lixiviado de aterro sanitário	Carga orgânica	60% de remoção de COT
PACHECO & PERALTA-ZAMORA, 2004	lixiviado de aterro sanitário	Cor e DQO	95% de redução da cor e 75% de DQO
CUNHA <i>et al.</i> , 2007	água gerada em campos de petróleo	Compostos orgânicos: hidrocarbonetos	Remoção entre 65 a 99%

Além da utilização do reagente Fenton no tratamento de efluentes provenientes de diversas fontes, este tem sido empregado na remediação de solos contaminados com óleo diesel (WATTS & DILLY, 1996) e areia de praia contaminada por óleo cru (MILLIOLI *et al.*, 2004); na degradação dos reveladores fotográficos (LUNAR *et al.*, 2000); de Raio-X de hospitais (STALIKAS *et al.*, 2001). Apesar das citações acima não cobrirem os mais diversos estudos disponíveis na literatura, elas englobam alguns estudos de tratamento nas mais variadas áreas pelo processo Fenton.

Entretanto, o processo Fenton não representa uma solução universal, apresentando algumas limitações (DI IACONI *et al.*, 2002; ARAÚJO, 2008), tais como:

1. geração de grande quantidade de lodo químico durante a etapa de neutralização;
2. significativo consumo de produtos químicos (Fe_2SO_4 , H_2SO_4 , NaOH e H_2O_2);
3. problema de corrosão devido às condições ácidas necessárias;
4. concentração de ferro no efluente tratado;
5. alguns compostos químicos (acetona, ácido acético, ácidos malônico, maléico e oxálico, cloro metileno, clorofórmio, tetraclorocarbono, tetracloroetano e tricloroetano) que, sob as condições usuais de operação do processo, não são oxidados pelo processo Fenton (GOGATE & PANDIT, 2004 apud MORAIS, 2005).

Apesar dessas limitações, não se pode subestimar a importância do processo Fenton como sistema de oxidação que apresenta as seguintes vantagens (GOI & TRAPIDO, 2002 apud ARAÚJO, 2008).

1. não é necessária a irradiação e o modelo do reator é mais simples do que para sistema com radiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton);
2. o íon residual pode ser removido pela alcalinização e precipitação;
3. a concentração residual do H_2O_2 é mais baixa quando comparada ao tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (4 a 12% do inicial);
4. geralmente o custo de operação para aplicação do tratamento Fenton é menor que outros POAs;
5. há aumento do grau de oxidação quando empregado com outros processos combinados, como a fotocatalise e irradiação ultra-sônica (GOGATE & PANDIT, 2004 apud MORAIS, 2005).

Segundo BIGDA (1995) apud LANGE *et al.*, (2006) o processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto de quatro estágios:

1. *ajuste de pH*: a faixa de pH ideal é entre 3 e 5, sendo que para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{+3} .
2. *reação de oxidação*: processada em um reator não pressurizado e com agitação, com adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.
3. *neutralização e coagulação*: efetuar o ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar o hidróxido de ferro, o que pode ser feito com a adição de cal. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais por precipitação.
4. *precipitação*: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

O reagente Fenton pode apresentar diferentes funções no tratamento de oxidação e de coagulação dependendo da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{FeSO}_4]$, pois quando a concentração de FeSO_4 exceder a de H_2O_2 o tratamento tende para coagulação química, porém do contrário, quando as duas concentração são inversas, o tratamento tem o efeito da oxidação química (LIN & LO, 1997 apud BENATTI, 2005; NEYENS & BAEYENS, 2003 apud LANGE, 2006).

Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxilo é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{+3} e o íon ferril, FeO^{+2} (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.2.4.2. CONDIÇÕES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON

A eficiência da oxidação empregando reagente Fenton depende das condições do meio de reação. Dentre os fatores que podem afetar o processo oxidativo destacam-se as dosagens de reagente oxidante, tempo de reação, o pH do meio e a temperatura (KANG & HWANG, 2000; BIGDA, 1995 apud LANGE *et al.*, 2006; ALVES, 2004; DENG, 2007).

pH da reação

O processo Fenton tem sua eficiência altamente dependente do pH. LANGE *et al.* (2006) citando KUO (1992) afirmam que a estabilidade dos reagentes empregados, tanto o H_2O_2 quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido. Em pH alcalino, o H_2O_2 é instável podendo ocorrer a decomposição em oxigênio e água. O potencial de oxidação dos radicais hidroxilos diminui com o aumento do pH, sendo que em meio ácido o $E^0 = 2,80V$ e em meio básico tem-se $E^0 = 1,95V$ (KIM *et al.*, 1997). A faixa de pH ótima para a reação ocorre entre 2 a 5 para SCHRANK (2003) e GOGATE & PANDIT (2004) apud MORAIS (2005) e 3 a 7 para ALVES (2004).

Temperatura

As taxas de reação com o reagente Fenton aumentam com o acréscimo da temperatura. No entanto, quando esta aumenta acima de 40 – 50°C, a eficiência de utilização de H_2O_2 se reduz provocada pela acelerada decomposição em oxigênio e água (LANGE *et al.*, 2006). A maioria das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre no intervalo de temperatura de 20 a 40°C (ALVES, 2004).

Quando o processo Fenton é aplicado como pré-tratamento de resíduos complexos, é desejável que se faça uma adição controlada ou sequencial de H_2O_2 , tendo como objetivo o controle de temperatura verificada durante o desenvolvimento da reação.

Tempo de reação

O tempo de reação dependerá de variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. O término da oxidação dependerá da relação entre H_2O_2 e substrato (composto orgânico) e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (KANG & HWANG, 2000; BIGDA, 1995 apud LANGE *et al.*, 2006). Mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação e ainda o aumento de temperatura produz sensivelmente um aumento na eficiência de remoção da DQO (ARAÚJO, 2008).

Concentração de ferro

Na ausência de ferro não há evidências de formação dos radicais hidroxilos, adicionando-se apenas H_2O_2 ao efluente a ser tratado (KANG & HWANG, 2000; TAMBOSI *et al.*, 2006). No entanto, existe um teor ótimo de catalisador que é característico para o reagente Fenton e que depende do substrato a ser tratado. É também aconselhável um teor mínimo de ferro no meio reacional (3 – 15 mg/L de Fe^{+2}), o que permite que o tempo de reação não seja demasiado longo (US PEROXIDE, 2005). Geralmente a taxa de oxidação aumenta com a concentração dos íons ferrosos (BENITZ *et al.*, 2001; LANGE *et al.*, 2006), no entanto, acima de uma determinada concentração, este aumento pode não ser significativo (KANG & HWANG, 2000). Além disso, o emprego de grandes quantidades de material ferroso na solução tem um efeito negativo do ponto de vista da aplicação, pois implica na necessidade de uma etapa de tratamento adicional para a remoção do ferro (GOGATE & PANDIT, 2004 apud MORAIS, 2005)..

BENATTI (2005) afirma que tanto os sais de Fe^{+2} e Fe^{+3} são empregados para catalisar a reação, desde que H_2O_2 e o material orgânico estejam presentes em abundância. No entanto, segundo US PEROXIDE (2005), para reduzidas concentrações de H_2O_2 (<10-25 mg/L H_2O_2) a preferência é pelo íon ferroso (Fe^{+2}).

Concentração de H_2O_2

A concentração do H_2O_2 é outro fator que depende do substrato a ser tratado e a obtenção desta ótima concentração é importante do ponto de vista comercial devido ao custo do peróxido de hidrogênio (ARAÚJO, 2008). A geração de radicais hidroxilos aumenta linearmente com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio, porém na literatura há recomendações na seleção criteriosa da dosagem, uma vez que, em excesso, este pode afetar negativamente o processo em inúmeros aspectos (GOGATE & PANDIT 2004 apud MORAIS, 2005). Em seu trabalho, BENATTI (2005) citando ITO *et al.* (1998) informa que a presença de peróxido de hidrogênio pode ser prejudicial a diversos microrganismos, podendo afetar significativamente a eficiência global do processo de tratamento, quando a oxidação pelo reagente Fenton é empregada como pré-tratamento no processo biológico. Além disso, a presença de peróxido de hidrogênio em excesso pode capturar radical hidroxilo, em reações paralelas (equação 2.7). Ainda, o peróxido de hidrogênio residual contribui na leitura da DQO, porque durante esta análise, o residual de H_2O_2 pode consumir o $K_2Cr_2O_7$, superestimando o resultado após o tratamento.

A concentração de H_2O_2 está, também, intimamente relacionada com a eficiência de degradação dos contaminantes do solo. Geralmente os contaminantes hidrofóbicos, encontram-se dissolvidos e/ou adsorvidos em componentes do solo, requerendo condições altamente oxidantes para serem degradados. Assim, NOGUEIRA *et al.* (2007) citando WATTS *et al.* (1994) informam que concentrações elevadas de H_2O_2 (≥ 100 mmol/L) podem promover a transferência do radical $\cdot OH$ através da interface sólido-líquido e oxidar os contaminantes. VILLA *et al.* (2008) observaram que baixas concentrações de H_2O_2 são suficientes para degradar aproximadamente 50% da concentração de DDT (1,6g/kg) presente no solo em um tempo de 2h. No entanto, observam os autores, que degradações superiores somente são obtidas com elevadas concentrações de H_2O_2 (1,1 mol/L), quando adicionada sequencialmente durante 64h, atingindo 75% de degradação do DDT.

Razão $[Fe^{+2}]:[H_2O_2]$

No processo de tratamento dos poluentes orgânicos com o reagente Fenton, as concentrações de H_2O_2 e de Fe^{+2} devem ser dosadas adequadamente, permitindo assim a geração máxima de radicais hidroxilos usadas na oxidação química. Na literatura, diferentes razões entre H_2O_2 e Fe^{+2} são relatadas para obter a máxima eficiência na degradação dos efluentes. Assim, de acordo com LIN & LO (1997) apud BENATTI (2005); GOGATE & PANDIT (2004) apud MORAIS (2005) e BIGDA (1995) apud LANGE *et al.* (2006), a razão ótima $[Fe^{+2}]:[H_2O_2]$ é de 1:5 (m/m). Já TANG & HUANG (1996) apud BENATTI (2005) estudando a cinética de oxidação de 2,4 diclorofenol com o reagente Fenton, observou que a razão molar ótima $[Fe^{+2}]:[H_2O_2]$ foi de 1:6,7 m/m. A faixa típica de relação $[Fe^{+2}]:[H_2O_2]$ é de 1:5 a 1:25 em massa, identificados por ALVES (2004) em suas pesquisas com o lixiviado do aterro sanitário.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO GERADO NOS TRATAMENTOS

Os resíduos sólidos gerados pelo tratamento dos lixiviados são materiais heterogêneos, cuja composição depende do tipo de tratamento empregado e das características das fontes geradoras. Para avaliar o efeito dos contaminantes, principalmente por metais pesados do lodo no solo, é necessário o conhecimento da forma química em que estes se encontram (PETRUZZELLI *et al.*, 1985 apud RIBEIRO FILHO *et al.*, 1999). A análise química do lodo em termos de metais pesados tem sido avaliada por meio de extrações simples e extrações sequenciadas, que identificam as formas químicas nas quais esses elementos se encontram associados (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 1997).

Pela simplicidade e rapidez na determinação, diversos estudos testaram a viabilidade de extrações químicas para avaliar a biodisponibilidade de metais pesados nos solos contaminados e em lodos por extração fracionada, informa RIBEIRO FILHO *et al.* (1999) citando diversos autores como: KORCAK & FANNING (1978), BIDWELL & DOWDY (1987) e PIERZYNSKI & SCHWAB (1993).

O emprego de extrações sequenciadas, visando ao fracionamento, demanda maior tempo nas análises, mas permitem inferências sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade, fluxos e mobilidade dos metais (TESSIER *et al.*, 1979; SPOSITO *et al.*, 1982 apud RIBEIRO FILHO *et al.*, 1999; DAS *et al.*, 1999). Nessas extrações, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator atua modificando as propriedades químicas, citadas anteriormente, que influem na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente. Assim, nessas extrações, pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis, solúveis, trocáveis e associadas a carbonato ou mais estáveis e de menor mobilidade e/ou, biodisponibilidade, ligados a óxidos de Fe e de Mn, ligada à matéria orgânica e residual do lodo ou solo (TESSIER *et al.*, 1982; URE *et al.*, 1993; RAMOS *et al.*, 1994; CANĂDAS *et al.*, 1986 apud RIBEIRO FILHO *et al.*, 1999).

As extrações sequenciais têm sido aplicadas no fracionamento de metais pesados em lodo de esgoto (STOVER *et al.*, 1976 apud AMARAL SOBRINHO, 1997), em solos incubados com lodo de esgoto (SCHALSCHA *et al.*, 1980 apud AMARAL SOBRINHO, 1997; CHANG *et al.*, 1984 apud OLIVEIRA, 2007), em solos contaminados por sucatas de baterias (WOWK, 2003), em solos tratados contaminados com metais pesados (XIAN, 1989 apud OLIVEIRA, 2007, GIBSON & FARMER, 1986 apud AMARAL SOBRINHO *et al.*, 1997, RIBEIRO FILHO *et al.*, 1999), em solos das indústrias (MILLER & McFREE, 1983), em sedimentos (TESSIER *et al.*, 1979, 1982; MANN & RITCHIE, 1993 apud OLIVIER *et al.*, 2007, SILVEIRA & SOMMERS, 1977 apud OLIVEIRA, 2007).

Como ressaltado por CHLOPECKA *et al.* (1996), apesar das limitações e falta de métodos eficazes para determinar a biodisponibilidade dos metais, o método de TESSIER *et al.* (1979) é uma abordagem analítica adequada para se inferir sobre o comportamento dos metais no solo. Segundo EGREJA (2000), Gomes em 1999 iniciou uma adaptação da metodologia que se ajusta melhor aos solos brasileiros gerando uma marcha em solos e sedimentos altamente intemperizados. Atividades semelhantes também foram efetuadas pelo Instituto Agrônomo de Campinas, descrevendo os métodos de análise dos cátions e ânions

por meio da difração dos Raios-X. Segundo OLIVEIRA (2007), com a finalidade de padronizar os métodos de extração sequencial (procedimentos) e os reagentes, possibilitando comparações, o Bureau of European Commission (BCR) propôs uma marcha analítica com quatro etapas, cujo método é composto pelas seguintes frações: solúvel em ácido (ácido acético, 0,11 mol/L, 16 h), redutível (oxalato ácido de amônio 0,1 mol/L, pH = 2, 16 h), oxidável (H₂O₂) e residual (HCl/HF/HNO₃).

A Tabela 2.9 apresenta processos de extração sequencial que têm sido proposto para aplicação em solos e sedimentos.

Tabela 2.9 Extração sequencial proposto para aplicação em solos e sedimentos

Referência	Sequência de extratores	Frações extraídas
GATEHOUSE <i>et al.</i> , 1977	H ₂ O NH ₄ OAc/HOAc NH ₂ OH.HCl/HOAc H ₂ O ₂ /HNO ₃ N ₂ H ₄ .HCl HClO ₄	Solúvel em água Trocável Óxidos de ferro e manganês Sulfetos e orgânicos Fase de ferro não-silicatadas Residual
TESSIER <i>et al.</i> , 1979	MgCl ₂ NaOAc/HOAc NH ₂ OH.HCl/HOAc H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ OAc HF/HClO ₄	Trocável Carbonatos Óxidos Ligados à matéria orgânica Residual
SPOSITO & McFEE, 1983	KNO ₃ NaOH EDTA HNO ₃	Trocável Adsorvido Ligados à matéria orgânica Carbonatos e sulfetos
SHUMAN & HARGROVE, 1985	Mg(NO ₃) ₂ NaClO NH ₂ OH.HCl/NH ₄ OAc (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ Ácido ascórbico/tampão oxalato HCl/HF/HNO ₃	Trocável Carbonatos Óxidos de manganês Óxidos de ferro amorfos Sulfetos e orgânicos Residual
KERSTEN & FORSTNER, 1986	NH ₄ OAc NaOAc/HOAc NH ₂ OH.HCl/HNO ₃ Na ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ OAc HNO ₃	Trocável Carbonatos Óxidos de manganês Óxidos de ferro amorfos Sulfetos e orgânicos Residual
ZEIEN & BRÜMMER, 1989	NH ₄ NO ₃ NH ₄ OAc NH ₂ OH.HCl/NH ₄ OAc (NH ₄) ₂ EDTA (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ Ácido ascórbico/tampão oxalato HF/HClO ₄ /HNO ₃	Adsorvido inespecificamente Adsorvido especificamente Óxidos de manganês Ligados à matéria orgânica Óxidos de ferro amorfos Óxidos de ferro cristalinos Residual
GOMES <i>et al.</i> , 1997	KCl	Solúvel em água

BaCl ₂	Trocável
NaClO	Ligados à matéria orgânica
NaOH	Óxidos de alumínio
Ácido ascórbico/tampão oxalato (agitação no escuro)	Óxidos de ferro
HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual

Fonte: OLIVEIRA, 2007.

2.4. LEGISLAÇÃO: PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE QUALIDADE DO CORPO RECEPTOR

Além dos requisitos de qualidade, que traduzem de uma forma generalizada e conceitual a qualidade desejada dos efluentes lançados e do corpo receptor, há necessidade de se estabelecer também padrões de qualidade embasados por um suporte legal. Os padrões devem ser cumpridos, por força da legislação, pelas entidades envolvidas com a água a ser utilizada e com o lançamento de efluentes.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357, de 17 de março de 2005, classificou as águas do território nacional em águas doces, salobras e salinas. Em função dos usos previstos, foram divididas em classes, em que a classe especial pressupõe os usos mais nobres e a classe 4, os menos nobre.

A cada uma dessas classes correspondem uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d'água, expressa na forma de padrões, estabelecidos na referida Resolução do CONAMA. A Resolução n° 397/2008 alterou o inciso II do § 4° e a Tabela X do § 5°, ambos do artigo 34 do CONAMA n° 357, alterando os padrões de lançamento de efluentes, especificamente para o metal cromo. Ambos os padrões estão de certa forma inter-relacionados, uma vez que o real objetivo de ambos é a preservação da qualidade do corpo d'água. Esta inter-relação entre os dois padrões se dá no sentido de que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve proporcionar condições tais no corpo receptor, de tal forma que a qualidade do mesmo se enquadre dentro dos padrões estabelecidos para sua classe.

Os estados deliberam sobre os padrões de lançamento de efluentes líquidos, tendo em vista as características regionais e locais e os usos preponderantes ou classe do corpo receptor. Normalmente são adotados os padrões de lançamento fixados pela Resolução n° 397/2008 e, adicionalmente, fixam-se valores para a carga orgânica (DBO₅ e DQO) ou para outros parâmetros eventualmente.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

O aterro sanitário do município de Paranavaí foi construído segundo as normas de engenharia e critérios operacionais específicas, há sistema de drenagem periférica e superficial para afastar a água da chuva e drenagem de fundo para coleta de lixiviado. Localiza-se na Rodovia PR-158, KM 112,5X, com uma área de 121.000 m². Foi construído através do convênio nº 84/99 (SUDERHSA), celebrado entre o município de Paranavaí e a Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e de Saneamento Ambiental (SUDERHSA) vinculada à Secretaria de Meio Ambiente (SEMA). No convênio ficou firmado o valor de R\$350.000,00 (trezentos e cinquenta mil reais), que foi administrado diretamente pela SUDERHSA, para execução, sendo que R\$262.500,00 (duzentos e sessenta e dois mil e quinhentos reais) foram provenientes de Caixa Econômica Federal e R\$87.500,00 (oitenta e sete mil e quinhentos reais) foram aportados pelo Município. O convênio ainda estabeleceu que competia ao Município, após a implementação a responsabilidade pela operação do aterro sanitário, dentro das normas vigentes, assumindo o compromisso de, após a conclusão das obras, mantê-lo em perfeitas condições de conservação e funcionamento.

No entanto, devido à ausência de políticas permanentes de saneamento por parte da Prefeitura do Município, o aterro foi operado de forma deficitária, transformando-se num depósito de lixo a céu aberto, com potencial poluidor para a atmosfera com a geração de biogás e particulados, e também com o surgimento e proliferação inadequada de animais, potenciais vetores de transmissão de doenças. Este quadro só começou a ser revertido em 2005, quando o órgão público municipal decidiu assumir a responsabilidade de recuperar a área degradada pela disposição de resíduos, garantindo a operação regular do aterro, em conformidade com as normas técnicas e a legislação vigente. Em princípio de 2005, uma empresa foi contratada para efetivar a readequação do projeto original do aterro sanitário, visando à reorganização das células para a perfeita disposição dos resíduos.

Para o tratamento de líquidos percolados foi implantado um sistema integrado e sequencial de estabilização do tipo australiano, baseado na digestão anaeróbia e facultativa, com polimento a nível terciário para remoção dos subprodutos inorgânicos, constituindo-se, assim, numa sequência de três lagoas.

À medida que os veículos descarregam os resíduos domiciliares, o trator de esteiras efetua a compactação do material e em seguida processa-se o recobrimento com a terra impedindo que os resíduos leves como plásticos e papéis sejam conduzidos pelo vento por uma longa distância. O biogás gerado é queimado permanentemente para mitigação dos efeitos causados pelo seu lançamento na atmosfera, notadamente no que concerne a potencialização do efeito estufa.

O aterro sanitário conta com a seguinte infra-estrutura: portaria/guarita, prédio administrativo, galpão de apoio, sanitários, totalmente cercado e servido de abastecimento de luz e água, balança para a pesagem dos veículos (com carga e sem carga). O abastecimento de água é efetuado por meio de um poço artesiano localizado a montante do aterro sanitário e o fornecimento de energia está a cargo da COPEL.

3.2. COLETA DO LIXIVIADO E ANÁLISES

A pesquisa foi efetuada em etapas, assim definidas:

Primeira etapa: monitoramento da qualidade do lixiviado gerado no aterro sanitário de Paranavaí, onde as amostras foram coletadas mensalmente, a partir de setembro de 2006 a agosto de 2007, visando abranger as diversas configurações climáticas em pontos distintos nas lagoas de tratamento (Tabela 3.1) e (Figura 3.1) e acondicionadas em recipientes plásticos previamente lavados com solução de HCl 10% e água destilada. As análises foram efetuadas no Laboratório de Controle de Poluição Ambiental (Departamento de Engenharia Química) da Universidade Estadual de Maringá.

Tabela 3.1. Pontos de amostragens e sua localização

Pontos de amostragens	Localização
P ₁ (primeira lagoa)	• Tubulação na entrada da lagoa anaeróbia (lixiviado bruto)
P ₂ (segunda lagoa)	• Tubulação na entrada da lagoa facultativa
P ₃ (terceira lagoa)	• Tubulação na entrada da lagoa de polimento
P ₄ (terceira lagoa)	• Tubulação na saída da lagoa de polimento (ponto de lançamento)

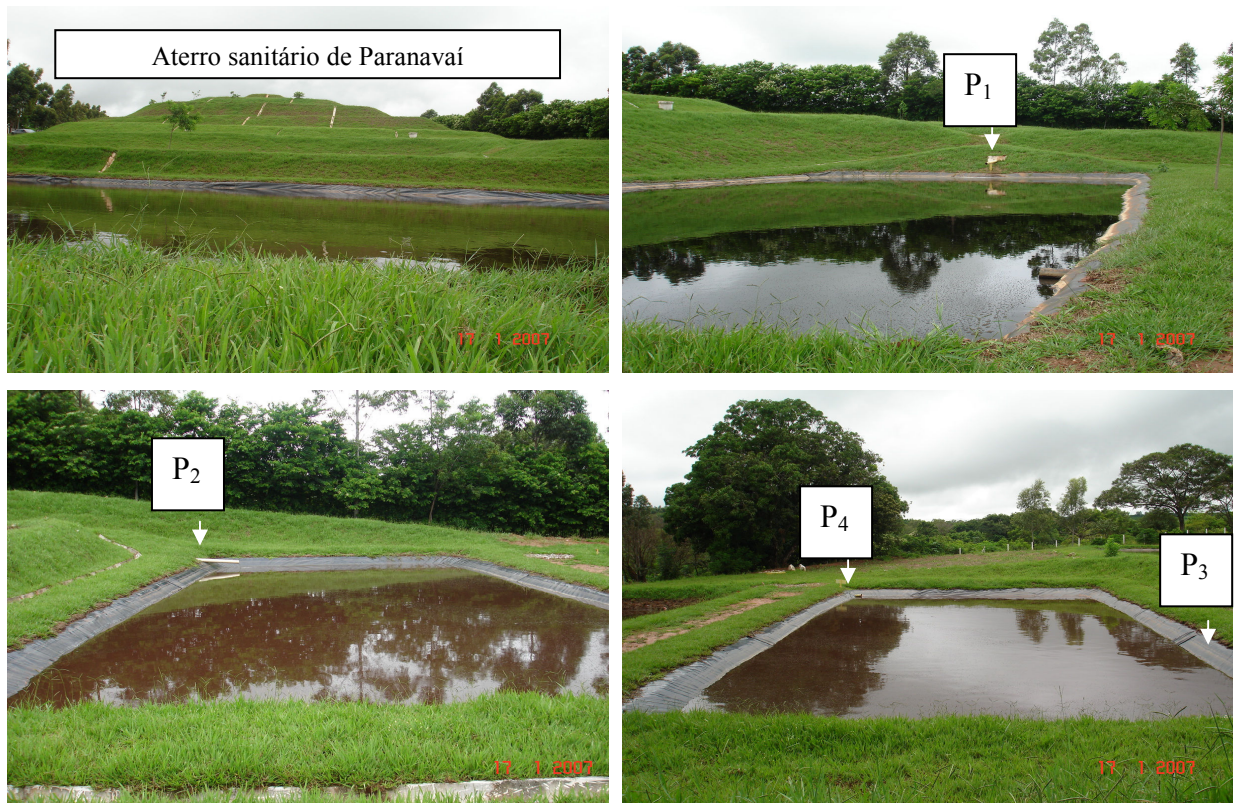


Figura 3.1. Pontos de coleta das amostras

Foram analisados os seguintes parâmetros: Alcalinidade total, Cor aparente e verdadeira, Cloreto total, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Demanda Química de Oxigênio, Fósforo total, Nitrogênio amoniacal, Nitrogênio orgânico, Nitrato, Nitrito, pH, Sólidos suspensos e dissolvidos, Sulfeto, Temperatura, Turbidez e Metais-traço (Al total, Ba total, Cd total, Co total, Cr total, Cu dissolvido, Fe dissolvido, Mn dissolvido, Ni total, Pb total e Zn total). Os dados obtidos de cada parâmetro foram avaliados por indicadores estabelecidos na Resolução nº 397/2008 (CONAMA), para lançamento de efluentes.

Para determinar as associações positivas e negativas entre os parâmetros analisados no lixiviado foi efetuada a análise de correlação de Spearman (ρ), por meio do programa Statistic Agar 40 (Statistic versão 7.1), atribuindo a seguinte descrição para a faixa de associação para os valores significativos, ao nível de significância de 5%.

Fraca: $\pm 0,51$ a $\pm 0,71$

Moderada: $\pm 0,72$ a $\pm 0,81$

Boa: $\pm 0,82$ a $\pm 0,91$

Ótima: $\pm 0,92$ a $1,00$

Efetuu-se também a análise de Kruskal-Wallis para avaliar a diferença significativa entre os pontos amostrados para cada parâmetro analisado.

Os dados pluviométricos do período do monitoramento foram fornecidos pelo Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR, 2008), da cidade de Londrina (PR).

Segunda etapa: tratamento do lixiviado através do processo Fenton e coagulante à base de tanino empregando o produto comercial Tanfloc SG[®], no período de setembro de 2007 a novembro de 2008. Todos os estudos envolveram amostras de lixiviados provenientes do aterro sanitário de Paranaíba, onde o efluente bruto foi coletado na tubulação na entrada da lagoa anaeróbia (P₁) e armazenado em frasco de polietileno sob refrigeração a 4°C. Os efluentes foram coletados em períodos diferentes, sendo uma amostra para o tratamento com Reagente Fenton e uma outra para o tratamento com coagulante à base de tanino. Para serem empregadas nos estudos de caracterização e tratamento, sempre foram aclimatadas ao ambiente. Para caracterização do efluente a ser tratado foram pesquisados os seguintes parâmetros: Cor aparente, Cloreto total, Demanda Química de Oxigênio, Sulfeto total, Sulfato total, pH, Turbidez e Metais-traço (Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn).

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

As metodologias analíticas utilizadas neste trabalho seguiram as recomendações descritas por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998). As análises foram efetuadas em duplicata e descritas a seguir:

3.3.1. ALCALINIDADE TOTAL

A alcalinidade total foi determinada pelo método de titulação potenciométrica (métodos 2310 B) descritos pelo American Public Health Association (APHA), com o instrumento da marca DIGIMED.

3.3.2. COR APARENTE E VERDADEIRA

Determinou-se a cor de acordo com o método padrão Platinum-Cobalt (método 2120C – APHA), onde se baseia na determinação da absorvância de uma solução e sua correlação com a absorvância de uma solução padrão de platina e cobalto. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro da marca HATCH, modelo DR2010, fazendo-se a leitura de absorvância, no comprimento de onda de 455 nm. No caso da determinação da cor real, as amostras foram filtradas previamente através da membrana Milipore[®] com diâmetro de poro igual a 0,45µm.

3.3.3. CLORETO

O teor de cloreto foi determinado empregando-se o método de Mohr o qual consiste na titulação do íon Cl^- a partir de uma solução de AgNO_3 (Synth[®]) que, na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4 - Synth[®]), forma cloreto de prata (AgCl) e cromato de prata (Ag_2CrO_4), de cor avermelhada.

3.3.4. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO_5)

As análises de DBO_5 foram determinadas pelo método eletrométrico com membrana (método 5210B), descrito por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (Anexo I), com auxílio do oxímetro de marca DIGIMED.

3.3.5. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A DQO foi determinada segundo a metodologia 5220 D9 (método colorimétrico) descrito por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998) – Anexo II. Os equipamentos utilizados foram um reator de DQO marca HACH, modelo 45600, para a digestão das amostras e um espectrofotômetro marca HACH, modelo DR/2010 para as leituras.

Para as amostras provenientes do tratamento com o reagente Fenton, a DQO foi determinada empregando-se um fator de conversão, pois o H_2O_2 residual interfere na leitura do DQO. Empregou-se a equação proposta por TALINI & ANDERSON (1992) descrita a seguir:

$$\text{DQO} = \text{DQO}_m - (d \cdot f) \quad (\text{equação 3.1})$$

em que: $d = \text{H}_2\text{O}_2$ residual da amostra (mg/L),

$f =$ fator de conversão igual a 0,25;

$\text{DQO}_m =$ DQO medida (mg O_2 /L).

3.3.6. FÓSFORO TOTAL

A análise do fósforo total foi realizada pelo método do ácido ascórbico após a digestão com persulfato de potássio (4500-P B.5) descrito por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA. A medida da absorbância foi efetuada com auxílio do espectrofotômetro HACH DR-2010 no comprimento de onda de 880 nm, por meio da curva de calibração determinou-se a concentração do fósforo total (Anexo III).

3.3.7. SÉRIE DE NITROGÊNIO

Determinou-se o nitrogênio orgânico pelo método titulométrico após a digestão no bloco digestor micro-Kjeldahl e a pré-destilação da amônia no destilador TECNAL, segundo as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA e VOGEL (2002), conforme o procedimento descrito no Anexo IV. O nitrato foi determinado pelo método da redução do cádmio empregando o reagente NitraVer5, segundo as orientações do HACH (2000) e a leitura colorimétrica foi efetuada pelo espectrofotômetro HACH – DR2010, numa faixa de leitura de 0 a 30 mg/L de NO_3^- .

O método do sulfato ferroso com o reagente NitroVer2 foi empregado para determinar o teor de nitrito seguindo as orientações do HACH (2000). Efetuou-se a leitura colorimétrica no espectrofotômetro HACH – DR2010, com limites de detecção de 0 a 150 mg/L de NO_2^- .

3.3.8. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO - pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH, marca DIGIMED DMPH-2, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

3.3.9. SÓLIDOS

As determinações dos sólidos totais, dissolvidos e suspensos foram executadas pelo método gravimétrico recomendados por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (2540 D e 2540 E), descritos no Anexo V.

3.3.10. SULFETO E SULFATO TOTAL

O sulfeto e o sulfato foram determinados pelos métodos 8131 e 8051, respectivamente, segundo as recomendações do aparelho HACH (2000). O sulfeto foi determinado pelo método de azul de metileno com os reagentes Sulfite 1 e Sulfite 2, ambos da HACH e efetuada a leitura colorimétrica através do espectrofotômetro HACH – DR2010, com nível de detecção de 0 a 0,600 mg/L de S^{2-} . Para determinar o sulfato foi empregado o reagente Sulfa Ver4 Sulfate e a avaliação colorimétrica efetuada através do espectrofotômetro HACH – DR2010, numa faixa de leitura de 0 a 70 mg/L de SO_4^{2-} .

3.3.11. TEMPERATURA

A leitura da temperatura do lixiviado e do ambiente foi efetuada com termômetro de haste de mercúrio durante a coleta das amostras no período de monitoramento. Durante o tratamento do lixiviado tal determinação foi realizada juntamente com a determinação do pH, no aparelho da marca DIGIMED DMPH-2.

3.3.12. TURBIDEZ

A turbidez foi determinada a partir de um turbidímetro da marca POLICONTROL, modelo AP 2000, cuja medida é realizada pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Utilizando soluções padrões os resultados são expressos em NTU (Nephelometric Turbidity Unity).

3.3.13. CONCENTRAÇÃO DE Fe⁺² (Reagente Fenton)

A determinação da concentração do Fe⁺² nas soluções de FeSO₄.7H₂O (Nuclear[®]) foi efetuada pelo método tritométrico com uma solução de dicromato de potássio - K₂Cr₂O₇ (Synth[®]) descrita por PAVAN *et al.* (1992). À 10 mL de solução de K₂Cr₂O₇ 0,1N adicionam-se 50 mL de água destilada, 3 mL de ácido ortofosfórico (Nuclear[®]) e 3 gotas de solução de difenilamina 1%, titulando-se com solução de cloreto ou sulfato ferroso 1N (Nuclear[®]) até atingir o ponto de viragem detectada pela mudança da cor azul escuro para o verde. A concentração do Fe⁺² foi determinada pela equação:

$$C_{\text{Fe}^{+2}} = \frac{N \times V \times 55,847 \times 1000}{v} \quad (\text{equação 3.2})$$

em que,

N = normalidade da solução padrão de K₂Cr₂O₇,

V = volume de K₂Cr₂O₇ empregado (mL),

v = volume de solução gasto na titulação (mL);

$C_{\text{Fe}^{+2}}$ = concentração do íon ferroso (mg/L).

3.3.14. CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (Reagente Fenton)

Determinou-se a concentração do H₂O₂ residual e na solução estoque pelo método iodométrico, descrito por US PEROXIDE (2005), na qual à 25 mL de solução do H₂O₂ residual são adicionados 50 mL de água deionizada, 10 mL de solução de H₂SO₄ 1:5 (Nuclear[®]), 10 mL de KI 1% m/v (Synth[®]), 2 gotas de solução de (NH₄)₂MoO₄ (Synth[®]) e 2 ml de solução de amido. Titulou-se com solução de Na₂S₂O₃.5H₂O 0,1N (Synth[®]), padronizada segundo a metodologia descrita por MORITA & ASSUMPCÃO (1976), até atingir o ponto de viragem indicada pela mudança da cor, de amarelo escuro para azul. A concentração de H₂O₂ foi determinada mediante a equação 3.3.

$$C_{H_2O_2} = \frac{(V_a - V_b) \times N_T \times 17 \times 1000}{v} \quad (\text{equação 3.3})$$

em que:

$C_{H_2O_2}$ = concentração do H_2O_2 (mg/L),

V_a = volume de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ gasto na titulação da amostra (mL),

V_b = volume de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ gasto na titulação do branco (mL),

N_T = normalidade da solução padrão de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$,

v = volume de solução ou de amostra empregado (mL).

Como a metodologia descrita é indicada para soluções contendo aproximadamente 0,1 a 6% de H_2O_2 , determinou-se primeiramente a concentração do H_2O_2 na solução titulada e posteriormente na solução original, considerando a diluição inicial (F), descrita pela equação 3.4 (BENATTI, 2005).

$$C_{H_2O_2} \text{ no produto original} = C_{H_2O_2} \text{ na titulação} \times F \quad (\text{equação 3.4})$$

3.3.15. METAIS

a. *Determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama:*

Para a determinação dos metais (Ag, Al, As, Ba, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn), as amostras foram aciduladas com HNO_3 para $pH < 2$, porém para os metais dissolvidos a acidificação foi precedida de filtragem (filtro Milipore[®] de 0,45 μm) e mantidos sobre refrigeração a 4°C. Em seguida as amostras foram digeridas com HNO_3 concentrado (Nuclear[®]) e pré-concentradas, através do aquecimento em chapa elétrica, à temperatura de 60°C, a fim de assegurar uma concentração metálica suficiente para a determinação, em função do limite de detecção imposto pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Os ensaios foram executados de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998).

As dosagens dos metais foram efetuadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (EAA) da marca VARIAN SPECTRA 50B. As condições de operação variaram para cada metal pesquisado (Tabela 3.2). As condições ótimas para determinação dos múltiplos elementos foram estabelecidas conforme as recomendações do fabricante.

Reagentes químicos

Todos os reagentes empregados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico e água de elevada pureza (desionizada). As soluções extrato foram preparadas com HNO₃ (Nuclear[®]) e estocadas em frascos lavados com HCl 10%. Um branco foi preparado e estocado nas mesmas condições.

Tabela 3.2. Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica de chama

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Gás
Ag	338,3	Ar - C ₂ H ₂
Al	236,7	Ar - C ₂ H ₂
As	193,7	Ar - N ₂ O
Ba	249,7	Ar - C ₂ H ₂
Cd	228,8	Ar - C ₂ H ₂
Ca	239,9	Ar - N ₂ O
Co	240,7	Ar - C ₂ H ₂
Cr	357,9	Ar - N ₂ O
Cu	324,7	Ar - C ₂ H ₂
Fe	372,0	Ar - C ₂ H ₂
Hg	253,7	Ar - N ₂ O
Mn	279,5	Ar - C ₂ H ₂
Na	330,2	Ar - C ₂ H ₂
Ni	232,0	Ar - C ₂ H ₂
Pb	217,0	Ar - C ₂ H ₂
Se	196,0	Ar - N ₂ O
Zn	213,0	Ar - C ₂ H ₂

b. *Determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica pela geração de vapores a frio:*

O mercúrio foi determinado por espectrofotometria de Absorção Atômica pela geração de vapores a frio, em função de sua característica de não reagir com o oxigênio atmosférico, por apresentar uma pressão de vapor considerável à temperatura ambiente (BORGES, 2006). A técnica empregada foi a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) duplo feixe AA 7000 ABC de marca CG acoplado ao gerador de hidreto GH 900 CG. Para determinação do Hg fez uso da metodologia de OMANG (1971) adaptada (BORGES, 2006) e *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998), no laboratório de Agroquímica da Universidade Estadual de Maringá, cuja metodologia está descrita no Anexo VI.

3.3.16. COLIFORMES

O método 3M Petrifilm Placa foi utilizada para a contagem de *E. coli* e Coliformes totais (Anexo VII)

3.4. TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O diagrama apresentado na Figura 3.2 ilustra de uma forma resumida, os procedimentos experimentais no tratamento do lixiviado, cuja amostra foi coletada no ponto P₁.

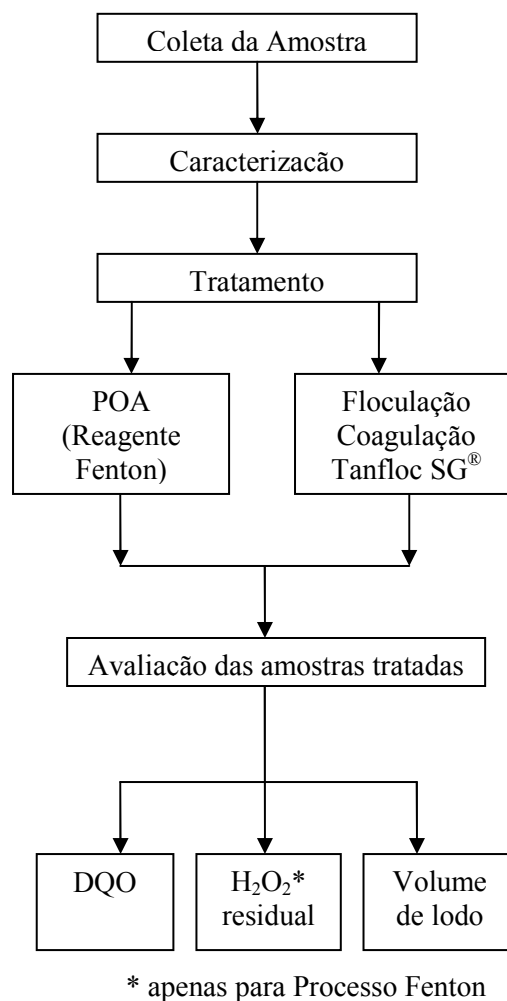


Figura 3.2. Representação esquemática do procedimento experimental adotado para o tratamento do lixiviado.

3.4.1. OXIDAÇÃO COM REAGENTE FENTON

O tratamento preliminar foi realizado com auxílio do equipamento de Jar-Test, em um bécher de vidro de 250 mL com volume útil de 150 mL, a temperatura ambiente ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$), sob agitação constante de 100 rpm, para avaliar o processo de coagulação/floculação/sedimentação.

A adequação do pH foi realizada com adição de H₂SO₄ (Nuclear[®]), segundo as condições estabelecidas na combinação dos níveis de variáveis consideradas no planejamento, representadas na Tabela 3.3. A seguir as amostras foram centrifugadas por 5 minutos e determinados os níveis de DQO, cujo valores foram os parâmetros para a dosagem dos demais reagentes, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Fatores e níveis testados

níveis	Fatores			
	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH	tempo (min)
-1	1 : 3	3 : 1	3	60
0	1 : 6,5	6,5 : 1	4	90
+1	1 : 10	10 : 1	5	180

Primeiramente adicionou-se uma quantidade de ferro (FeSO₄.4H₂O – Nuclear[®]) à amostra a ser oxidada, sendo a solução recém preparada e padronizada. A seguir foi adicionado peróxido de hidrogênio (H₂O₂ ~33% m/m) (Synth[®]) em intervalos de 20 minutos, “dividindo-se o volume total a ser adicionado em três partes iguais a fim de moderar o aumento de temperatura que ocorre com a sequência da reação e minimizar a competição pelo ‘OH’ (BENATTI, 2005), iniciando assim, a oxidação pelo processo Fenton.

Para ajuste do pH foram usadas soluções 0,1N de NaOH (Synth[®]) e H₂SO₄ (Nuclear[®]) a 25% ao longo do experimento (DE JULIO *et al.*, 2006). Decorrido o tempo de reação, o pH foi elevado para 8,0 para propiciar a ocorrência de coagulação/floculação (BIGDA, 1995 apud LANGE *et al.*, 2006; SCHRANK, 2003).

Ao final de reação, os agitadores foram removidos e as amostras permaneceram em repouso por 15 horas (aproximadamente), tempo utilizado no processo de sedimentação dos flocos formados. O sobrenadante da solução foi então analisado em relação à remoção de DQO e H₂O₂ residual, sempre em duplicata.

A eficiência da remoção (η) dos parâmetros avaliados foi determinada de acordo com a equação 3.5.

$$\eta (\%) = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100 \quad (\text{equação 3.5})$$

onde,

η = porcentual de remoção dos parâmetros avaliados;

C_o = concentração do parâmetro no efluente bruto (sem tratamento prévio);

C_e = concentração do parâmetro no efluente tratado, em cada condição estabelecida.

O volume do lodo gerado após o tratamento foi também determinado.

3.4.1.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO PELO REAGENTE FENTON

O processo oxidativo pelo reagente Fenton foi otimizado com auxílio da metodologia de superfície de respostas descrita por WERKEMA & AGUIAR (1996) apud BENATTI (2005) e ARAÚJO (2008). Tal metodologia consiste em uma técnica empregada para a modelagem e análise de problemas no qual uma resposta de interesse é influenciada por inúmeras variáveis com o objetivo de otimizar esta resposta (MONTGOMERY, 2001 apud BENATTI, 2005).

O método de superfície de respostas permite avaliar qual é a condição de operação do processo que levará à obtenção de um valor ótimo para a variável resposta. É importante destacar que o método de superfície de resposta é um procedimento sequencial, que inclui as seguintes etapas (WERKEMA & AGUIAR, 1996 apud ARAÚJO, 2008):

1. relacionar os fatores que possam exercer efeitos significativos sobre a variável resposta de interesse.
2. planejar um experimento que permita a identificação dos fatores influentes dentre aqueles relacionados no item anterior.
3. eliminar os fatores detectados como não influentes na etapa anterior e avaliar a necessidade de inclusão de novos fatores na pesquisa.
4. efetuar um experimento mais detalhado, envolvendo apenas os fatores que exercem efeitos significativos sobre a variável resposta.
5. realizar a análise que permitirá a determinação da condição ótima de operação do processo, a partir do modelo ajustado no item anterior.
6. caminhar sequencialmente para as proximidades do ótimo.
7. ajustar um modelo de ordem mais elevada nas proximidades do ótimo que determinará as condições ótimas de operação do processo.

Para a otimização do processo, quatro variáveis foram escolhidas como os fatores de controle a serem otimizados. Tais fatores foram: [DQO]:[H₂O₂] (m/m); [H₂O₂]: [Fe⁺²] (m/m); pH e tempo de reação, baseados em um fatorial 2⁴, cujos experimentos foram efetuados aleatoriamente com três réplicas (cada ensaio), com quatro repetições no ponto central. A Tabela 3.4 apresenta o planejamento completo, e para facilidade de notação, as variáveis

operacionais foram codificadas (X_i) e cada variável oscilou entre -1 e +1, os níveis mais baixo e elevado, respectivamente.

Tabela 3.4. Matriz dos experimentos efetuados (fatorial 2^4)

Ensaio nº.	Variável natural				Variável codificada			
	[DQO]: [H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH	tempo (h)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	1:3	3:1	3	1	-1	-1	-1	-1
2	1:10	3:1	3	1	+1	-1	-1	-1
3	1:3	10:1	3	1	-1	+1	-1	-1
4	1:10	10:1	3	1	+1	+1	-1	-1
5	1:3	3:1	5	1	-1	-1	+1	-1
6	1:10	3:1	5	1	+1	-1	+1	-1
7	1:3	10:1	5	1	-1	+1	+1	-1
8	1:10	10:1	5	1	+1	+1	+1	-1
9	1:3	3:1	3	2	-1	-1	-1	+1
10	1:10	3:1	3	2	+1	-1	-1	+1
11	1:3	10:1	3	2	-1	+1	-1	+1
12	1:10	10:1	3	2	+1	+1	-1	+1
13	1:3	3:1	5	2	-1	-1	+1	+1
14	1:10	3:1	5	2	+1	-1	+1	+1
15	1:3	10:1	5	2	-1	+1	+1	+1
16	1:10	10:1	5	2	+1	+1	+1	+1
17	1:6,5	6,5:1	4	1,5	0	0	0	0
18	1:6,5	6,5:1	4	1,5	0	0	0	0
19	1:6,5	6,5:1	4	1,5	0	0	0	0
20	1:6,5	6,5:1	4	1,5	0	0	0	0

A eficiência do processo Fenton depende principalmente da concentração de H₂O₂, uma vez que a sua decomposição gera radical hidroxilo, que são os principais responsáveis pelo processo de degradação (VILLA *et al.*, 2008). Os autores ainda afirmam que não há consenso na razão [H₂O₂]:[Fe⁺²] que proporcione melhores resultados. Assim, o planejamento foi centrado na condição ótima para o processo de degradação pelo reagente Fenton indicada na literatura: de 3 a 5 para pH, segundo LIN & LO (1997) apud BENATTI, 2005; DANTAS *et al.* (2004), razão [H₂O₂]:[Fe⁺²] = 25:5 m/m a 50:5 m/m, segundo TAMBOSI *et al.*, (2006) e o tempo de reação de 2,0 a 2,5 horas (DANTAS *et al.*, 2004).

A partir da análise dos resultados obtidos foi possível a identificação dos fatores influentes e não influentes sobre as variáveis respostas e, em seguida ajustou-se um modelo que representasse a relação entre os fatores significativos e as variáveis respostas. Tal modelo permitiu a determinação da condição ótima de operação do processo em análise.

De posse dos resultados observados realizou-se “uma análise de variância com base no modelo fatorial, análise dos resíduos para verificar as suposições de normalidade, homogeneidade de variâncias necessárias” e independência dos erros experimentais para a validação do modelo obtido (ARAÚJO, 2008). A análise de variância permite verificar se os efeitos principais dos fatores e os efeitos das interações são de fato significativos. Assim, para os fatores considerados significativos na análise de variância, testes de comparação múltipla foram realizados para relacionar as médias e determinar qual o nível mais significativo dos fatores. Para validar os resultados obtidos por meio da análise de variância e a análise dos resíduos, utilizou-se o modelo de regressão apresentado na equação 3.6.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{equação 3.6})$$

onde:

x_i e x_j representam as variáveis (fatores)

β_i e β_j são os coeficientes de regressão

ε é o erro aleatório

Os resultados das variáveis respostas foram analisados por meio do programa para análise estatística do SAS Institute, Inc., Cary, N.C., USA, versão 9.1 tendo como finalidade a adequação dos resultados ao modelo matemático de regressão.

3.4.2. TRATAMENTO COM COAGULANTE ORGÂNICO DERIVADO DO TANINO

Para a realização desta etapa de trabalho, o lixiviado foi também coletado no aterro sanitário de Paranavaí, no ponto P₁. Os testes de coagulação/floculação foram efetuados em aparelho de Jar-Test em um bécher de vidro de 250 mL com volume útil de 150 mL, à temperatura ambiente (25±2°C), segundo a metodologia proposta por MÁXIMO (2007), para tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Florianópolis, que pesquisou o melhor tempo de floculação/coagulação, e também, melhor gradiente de velocidade. Foram empregados os reagentes hidróxido de sódio (NaOH - Nuclear[®]) e ácido clorídrico (HCl - Biotec[®]) para ajuste do pH e tanino catiônico Tanfloc SG[®], fornecido pela empresa TANAC S.A, como agente coagulante.

3.4.2.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM TANFLOC SG[®]

A otimização do processo com o Tanfloc SG[®] (concentração de 10%) foi realizada sob as seguintes condições: tempo de mistura rápida de 20 segundos a 120 rpm, tempo de mistura lenta de 20 minutos a 45 rpm e tempo de sedimentação de 30 minutos, condições consideradas ideais, segundo MÁXIMO (2007), e apenas duas variáveis foram escolhidas como os fatores de controle a serem otimizados: pH e concentração do coagulante. Segundo a autora, a etapa de coagulação é determinada pela mistura rápida do coagulante no lixiviado, caracterizada ainda pelo tempo de mistura rápida (TMR) e gradiente de velocidade da mistura rápida (GMR) e as condições de floculação, por sua vez, são determinadas pelo tempo de mistura lenta (TML) e gradiente de velocidade de mistura lenta (GML).

De acordo com a literatura pesquisada, as dosagens dos coagulantes para o tratamento do lixiviado variam de 500 a 3000 mg/L (BILA, 2000); 500 a 2300 mg/L (MÁXIMO, 2007); 100 a 166 mg/L empregada simultaneamente com polímero catiônico (CRUZ *et al.*, 2005). O pH, segundo a empresa fornecedora do produto Tanfloc SG[®] é efetivo em uma faixa de 4,5 a 8,0 e na literatura encontram os seguintes valores: 5,0 a 6,4 para tratamento de efluentes oriundo de abatedouro de aves (MATOS, 2005); 7,0 a 8,7 para tratamento do efluente do esgoto da FIOCRUZ (SILVA, 1999).

Os estudos de otimização para o emprego do Tanfloc SG[®] foram efetuados conforme as condições determinadas pela combinação dos níveis de variáveis consideradas no planejamento, apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Fatores e níveis testados

Fatores		
Níveis	[Tanfloc SG [®]] (mg/L)	pH
-1	500	4,0
0	2250	6,5
+1	4000	9,0

Experimentos para observar a influência do pH e concentração do Tanfloc SG[®] foram efetuados aleatoriamente, conforme o planejamento fatorial 2², acrescido de 4 experimentos nos níveis centrais das variáveis de entrada. A Tabela 3.6 apresenta os fatores e os seus respectivos níveis utilizados nos ensaios. A porcentagem de remoção de DQO e o volume de

lodo gerado foram as variáveis respostas observadas. A eficiência da remoção de DQO foi determinada pela equação 3.5.

Tabela 3.6. Matriz dos experimentos efetuados (fatorial 2^2)

Ensaio n°	Variável natural		Variável codificada	
	[Tanfloc SG®] (mg/L)	pH	X ₁	X ₂
1	500	4	-1	-1
2	4000	4	+1	-1
3	500	9	-1	+1
4	4000	9	+1	+1
5	2250	6,5	0	0
6	2250	6,5	0	0
7	2250	6,5	0	0
8	2250	6,5	0	0

Tal como foi efetuado para o processo Fenton, a análise dos resultados obtidos permitiu identificar os fatores influentes sobre as variáveis respostas, e ajustar um modelo que representasse a relação entre os fatores significativos e as variáveis respostas. Com os resultados observados realizou-se a análise de variância com base no modelo fatorial, a análise dos resíduos para verificar a suposição de normalidade e homogeneidade de variâncias necessárias para tornar válido o modelo obtido. A equação 3.6 representa o modelo de regressão ajustada para os fatores influentes. Também foi realizada a análise de variância, por meio da equação 3.6, para verificar a hipótese de que os fatores e interações são significantes no modelo.

A análise de remoção do DQO foi também efetuada por meio do programa para análise estatística do SAS Institute, Inc., Cary, N.C., USA, versão 9.1.

3.4.3. ANÁLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS NOS TRATAMENTOS

Nesta etapa do trabalho analisou-se a estabilidade do lodo originário da oxidação do lixiviado pelo reagente Fenton, e também o lodo gerado no tratamento com o coagulante à base de tanino, por meio do estudo da solubilização, da lixiviação e do fracionamento químico, também conhecido como extração sequencial.

Os experimentos de oxidação pelo reagente Fenton e com os coagulantes à base de tanino foram conduzidos nas condições ótimas de operação, obtidas pela metodologia de superfície de respostas. Os resíduos sólidos assim obtidos foram divididos em três partes

(Figura 3.3): as duas primeiras porções foram transferidas para frascos âmbar e preservadas a 4°C para os testes de lixiviação e solubilização. A terceira porção foi filtrada a vácuo, lavada com água deionizada para eliminar o excesso de NaOH e então, secada a 105°C. Após esta etapa os sólidos foram removidos do filtro, moídos e homogeneizados, e armazenados para fracionamento químico e análises de difração de Raio-X.

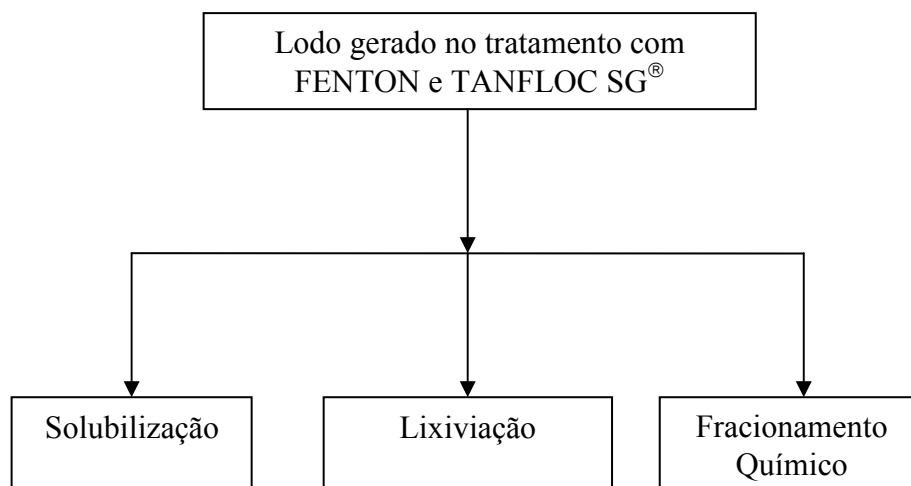


Figura 3.3. Esquema da caracterização do resíduo sólido

3.4.3.1. TESTES DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Os testes de lixiviação seguiram a metodologia da norma ABNT NBR 10.005/2004, que trata dos *procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*, e os ensaios de solubilização foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 10.006/2004, *procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Os extratos lixiviados e solubilizados foram então armazenados em frascos de vidro âmbar para a determinação dos metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, Pb, Se e Zn. Os resíduos foram classificados com relação aos limites máximos de metais obtidos nos extratos de acordo com a norma ABNT NBR 10.004/2004.

3.4.3.2. FRACIONAMENTO QUÍMICO

Os métodos de extração sequencial, apesar de serem complexos, mostram as variações temporais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada metal nas mesmas (PICKERING, 1981 apud AMARAL SOBRINHO, 1997). Trata-se de uma importante ferramenta para estimar a distribuição de metais na fase sólida e prever os possíveis efeitos tóxicos no ambiente (SHANNON & WHITE, 1991 apud ARAÚJO, 2008).

Como foi ressaltado por CHLOPECKA *et al.* (1996), os procedimentos de extração não são padronizados e várias modificações são efetuadas para adaptar a metodologia às situações específicas. O método de extração sequencial empregado consiste na partição dos metais em quatro frações: trocável, óxido amorfo, óxido cristalino e residual, conforme a metodologia descrita e apresentado na Figura 3.4.

(a) *Trocável* - 1g de amostra (lodo) foi submetida à extração com 8 mL de $MgCl_2$ (Nuclear[®]) 1M, em pH 7, durante uma hora e com agitação contínua, em temperatura ambiente, segundo a metodologia proposta por TESSIER *et al.* (1979).

(b) *Óxido amorfo* - 0,5 g de amostra foi extraída com 100 mL de reagente de Tamm: 32,5g de ácido oxálico - $[(COOH)_2 \cdot 2H_2O - Nuclear^{\text{®}}]$ - e 62,1 g de oxalato de amônio $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O - Nuclear^{\text{®}}]$ em 2,5 L de água deionizada; em pH 3,0 ajustada com HCl concentrado (Nuclear[®]) por 4 horas sob agitação constante, ao abrigo da luz e temperatura ambiente, de acordo com a metodologia proposta por CAMARGO *et al.* (1986).

(c) *Óxido cristalino* - 0,5 g de amostra foi adicionada a 40 mL de citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O - Nuclear^{\text{®}}$) 0,3M e 5 mL de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3 - Nuclear^{\text{®}}$) 1M sob agitação e aquecimento até atingir a faixa de 75 – 80°C em banho-maria. Continuar o aquecimento por 1 hora com agitação esporádica. Repetir o tratamento com ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4 - Nuclear^{\text{®}}$), esperando por mais trinta minutos, conforme a metodologia descrita por MEHRA & JACKSON (1960).

(d) *Residual* - 0,3 a 0,5 g de resíduo foi digerido numa mistura de ácido perclórico ($HClO_4 - Symith^{\text{®}}$) e ácido nítrico ($HNO_3 - Symith^{\text{®}}$) na proporção de 1:2.

Nos extratos obtidos pelo método de extração sequencial foram efetuadas as determinações dos metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, P, Se e Zn pela Espectrofotometria de Absorção Atômica.

As três primeiras etapas das extrações seletivas foram conduzidas em erlenmeyers de vidro de 250 mL e a agitação realizada com agitador magnético. A última etapa da extração foi efetivada em tubo Kjeldahl para minimizar perdas de material. Entre as extrações sucessivas, lavaram-se os resíduos com respectiva solução extratora, separando-os dos sobrenadantes através da filtração a vácuo em membrana de éster de celulose (Milipore[®] de 0,45 μm). As soluções foram transferidas em balão volumétrico de 25 mL e seus volumes completados com água deionizada. A seguir, os extratos foram transferidos para vidros âmbar, acidificados para um pH < 2 com ácido nítrico PA ($HNO_3 - Symith^{\text{®}}$) e preservados a 4°C para a determinação dos metais.

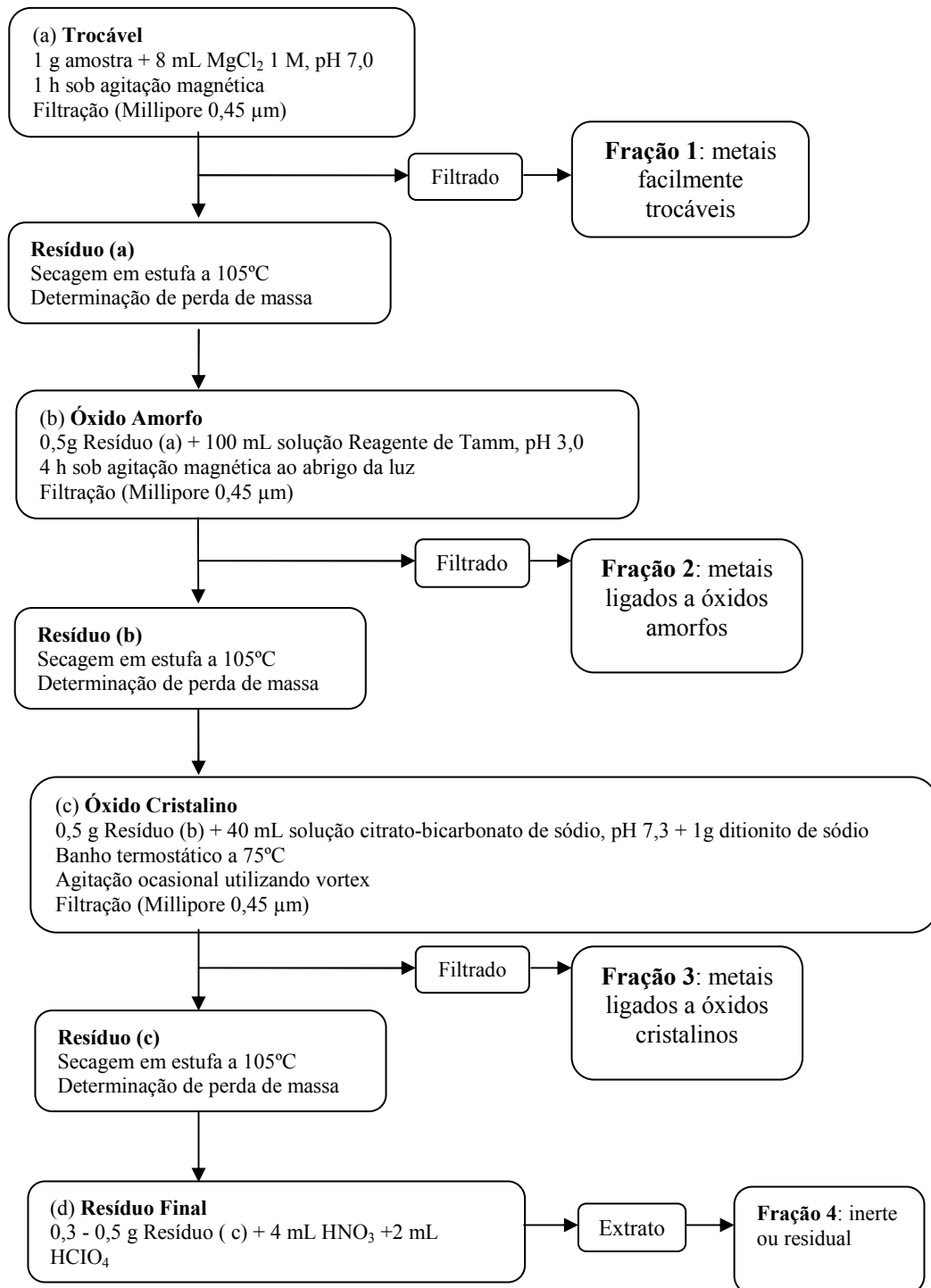


Figura 3.4. Esquema do método de extração sequencial aplicado aos resíduos obtidos pelo processo Fenton e com coagulante tanino (Fonte: BENATTI, 2005).

Os resíduos secos a 110°C em estufa por 12 horas foram resfriados em dessecador para a determinação da perda de massa. A seguir, os resíduos foram moídos e homogeneizados

manualmente, novamente secos a 105°C para a remoção da umidade, resfriados novamente em dessecador e encaminhados para análise em difração de Raio-X (BENATTI, 2005; ARAÚJO, 2008).

3.4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X

As análises de difração de Raio-X (DR-X) das amostras foram efetuadas em aparelho SHIMADZU D6000, no laboratório do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,54178\text{\AA}$, tensão = 40kV, corrente = 40 mA, varredura $2\theta = 5-70^\circ$, tamanho do passo = 0,020, tempo do passo = 1s, velocidade de varredura = 0,020°/s. A identificação das fases minerais nos difratogramas gerados foi efetuada a partir da posição e intensidades dos planos de difração (ARAÚJO, 2008). Os difratogramas da fase amorfa foram realizados por intermédio do difratometria diferencial de Raio-X (DDRX), a partir da subtração das intensidades dos difratogramas das amostras originais e dos resíduos obtidos após a extração da fase amorfa (BENATTI, 2005).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO LIXIVIADO

A seguir discute-se as características do lixiviado gerado no aterro sanitário de Paranavaí durante o período de monitoramento. Primeiramente foram relatados os índices de precipitação pluviométrica, que entre outros fatores, alteram as características do lixiviado. A seguir, cada parâmetro é discutido separadamente e ao final efetuou-se descrição sobre as características do lixiviado submetido ao tratamento de natureza biológica.

4.1.1. PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA

A precipitação pluviométrica é um elemento climático que pode alterar as características do lixiviado, uma vez que a chuva escoar e infiltra pelas células carregando materiais suspensos e dissolvidos. Além disso, os eventos chuvosos são reconhecidos como agentes causadores de distúrbios nas lagoas de tratamento, em função da possibilidade de diluição ou concentração de determinadas substâncias nos lixiviados (BORGES, 2006).

Durante o período do monitoramento da qualidade do lixiviado observou-se que a distribuição das chuvas foi bastante irregular, destacando-se que o período seco se estendeu de abril a setembro/2007. O período de maior precipitação correspondeu aos meses de dezembro (269,8 mm), janeiro (160,4mm) e fevereiro (198,4 mm), salientando também que os maiores índices de chuva, sete dias antes da coleta, correspondem aos meses de março, janeiro, dezembro e fevereiro, quando as precipitações atingiram os seguintes valores, respectivamente: 85,6 mm; 65,2 mm; 57,1 mm e 39,8 mm (Figura 4.1). Os dados apresentados representam a precipitação pluviométrica no município de Paranavaí, no período de setembro/2006 a agosto de 2007. A precipitação pluviométrica na data da coleta foi observada somente no mês de novembro.

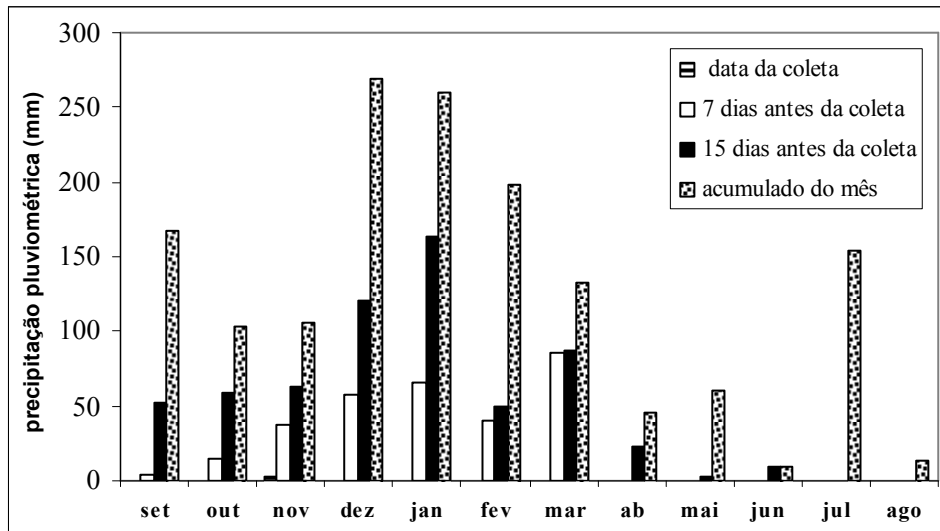


Figura 4.1. Variação do nível de precipitação pluviométrica no período de amostragem

4.1.2. LIXIVIADO GERADO NO ATERRO SANITÁRIO

4.1.2.1. ALCALINIDADE

Alcalinidade representa a capacidade que um sistema aquoso tem para neutralizar ácidos sem perturbar de forma extrema as atividades biológicas que dele decorrem (efeito tampão natural da água).

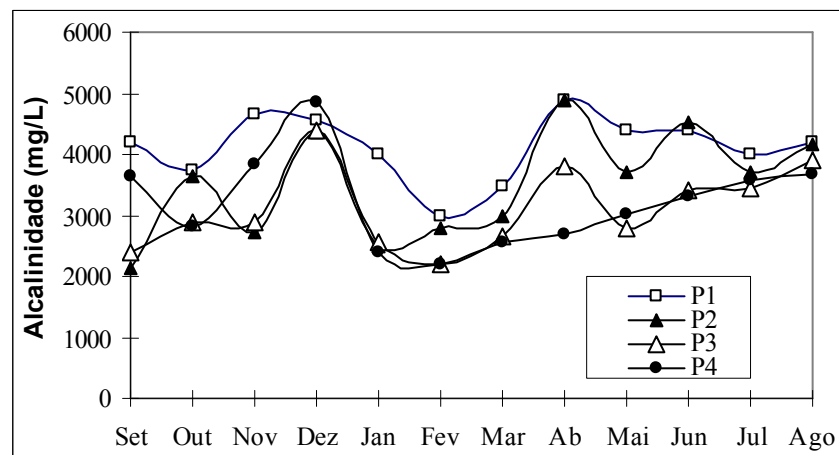


Figura 4.2. Variação temporal da alcalinidade

Ao longo do período da análise (Figura 4.2) a alcalinidade não se manteve estável, apresentando variações em todos os pontos. No ponto P₁ ocorreu uma oscilação de 2975,00 a 4890,00 mg CaCO₃/L (Apêndice IX), em P₂ de 2134,00 a 4900,00 mg CaCO₃/L (Apêndice X), no ponto P₃ a variação foi de 2189,00 a 4400,00 mg CaCO₃/L (Apêndice XI) e no ponto de lançamento (P₄) foi de 2191,00 a 4850,00 mg CaCO₃/L (Apêndice XII). Seus valores

médios foram: 4123,92; 3507,17; 3108,08 e 3216,65 mg CaCO₃/L nos pontos P₁, P₂, P₃ e P₄, respectivamente. BORGES (2006), em seus estudos de caracterização do percolado do aterro controlado da cidade de Maringá, encontrou as seguintes variações: 2264 a 4343 mg CaCO₃/L para o lixiviado bruto; 1130 a 2099 mg CaCO₃/L na lagoa artificial e 5658 a 15483 mg CaCO₃/L no Ribeirão Borba Gato. SEGATO & SILVA (2000) durante o monitoramento do lixiviado gerado no aterro de Bauru, no período de junho/1999 a julho/2000, observaram que o nível de alcalinidade oscilou de 8500 mg/L a 13.500 mg/L, valores bem elevados quando comparados com os resultados da presente pesquisa. SOUTO & POVINELLI (2007), ao elaborarem uma caracterização do lixiviado de 25 aterros no Brasil, observaram que 69% apresentaram alcalinidade abaixo de 7100 mg CaCO₃/L, encontrando o valor mínimo de 767mg CaCO₃/L e o máximo de 11400mg CaCO₃/L (Tabela 2.4). Assim, pode-se constatar que os valores obtidos na presente pesquisa estão dentro dos parâmetros da maioria dos aterros pesquisados por SOUTO & POVINELLI (2007).

A análise de variância da alcalinidade (Apêndice XIII) evidenciou que os níveis de alcalinidade diferem significativamente nos pontos P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄. Apresentou uma associação negativa (baixa) com as temperaturas do lixiviado ($\rho = -0,603$) e do ambiente ($\rho = -0,684$) no ponto P₁ (Apêndice I). No ponto P₂ foi observada uma correlação positiva com os parâmetros DQO ($\rho = 0,782$), ST ($\rho = 0,855$), Turbidez ($\rho = 0,627$), constante no Apêndice III.

4.1.2.2. COR APARENTE E COR VERDADEIRA

A cor é um parâmetro importante no monitoramento de lagoas de estabilização no tratamento do lixiviado. Está associada ao grau de diminuição de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética, devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. Quando a cor se eleva, reduz a absorção da luz no meio aquoso, inibindo processos metabólicos tais como a fotossíntese.

Pela Figura 4.3 observou-se no mês de janeiro uma variação acentuada na cor aparente do lixiviado bruto (P₁), provavelmente ocasionada pelo aumento na precipitação pluviométrica (260,4 mm), que acrescenta sólidos ao lixiviado, principalmente materiais em estado coloidal orgânico e inorgânico. Este fato é evidenciado pela correlação significativa com a precipitação pluviométrica ($\rho = 0,922$). Suas concentrações médias foram: 6938,50 mg/L Pt (lixiviado bruto – P₁ – Apêndice IX); 5322,25 mg/L Pt (P₂ – Apêndice X); 2958,42

mg/L Pt (P₃ – Apêndice XI) e 2927,25 mg/L (P₄ – Apêndice XII), e assim, observou-se 58% de remoção (média) da cor no ponto de lançamento. Apresentou uma correlação também com a DBO₅ ($\rho = 0,818$), DQO ($\rho = 0,727$), ST ($\rho = 0,797$), SD ($\rho = 0,783$) no ponto P₁ (Apêndice I), com DQO ($\rho = 0,745$) e Turbidez ($\rho = 0,779$) no ponto P₂ (Apêndice III) e com ST ($\rho = 0,745$) e SD ($\rho = 0,745$) no ponto P₃ (Apêndice V).

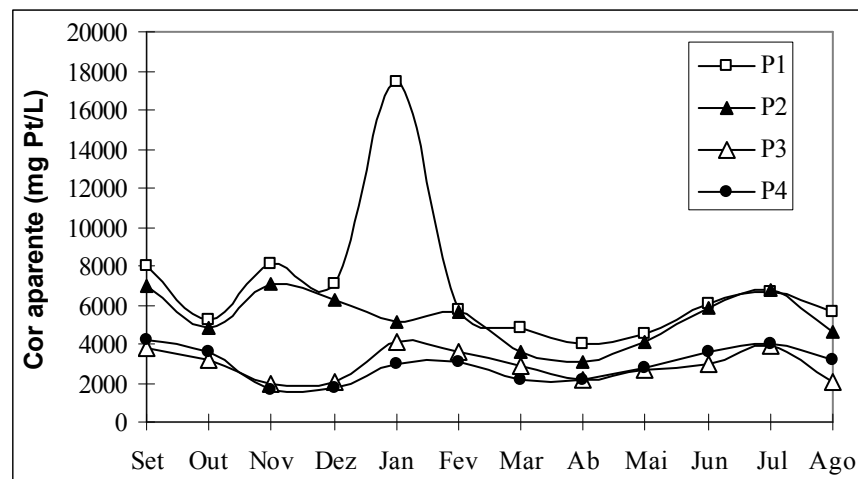


Figura 4.3. Variação temporal da cor aparente

Pela análise da variância (Apêndice XIII) observou-se que os valores diferem significativamente nos pontos P₁ x P₂ e P₂ x P₃.

A Figura 4.4 ilustra a variação da cor verdadeira. Tal como foi observada na cor aparente, a maior variação da cor verdadeira no ponto P₁ corresponde ao mês de janeiro, seguida imediatamente pelos resultados obtidos no mês de março, novembro, dezembro e julho. Já no ponto P₂, os maiores valores foram observados nos meses de novembro, março e julho. Nos pontos P₃ e P₄, o maior nível correspondeu ao mês de março. Assim, pode-se observar que os maiores valores foram registrados durante o período chuvoso. Os valores médios detectados foram: 5830,67 mg Pt/L (P₁); 3329,83 mg Pt/L (P₂); 1106,75 mg Pt/L (P₃) e 948,25 mg Pt/L (P₄), apresentados nos Apêndices IX, X, XI e XII, respectivamente. Assim, a eficiência na remoção da cor atingiu os seguintes valores: 43,0% do ponto P₁ ao P₂; 67,0% de P₂ ao P₃ e 14,50% do P₃ ao P₄ (ponto de lançamento). Porém, ao analisar a eficiência de remoção da cor verdadeira do lixiviado bruto ao ponto de lançamento, chegou-se ao patamar de 83,75%.

NÓBREGA *et al.* (2007) ao caracterizarem o lixiviado bruto gerado no lixão de Maceió (AL) observaram a variação de 1825 mg/L a 3050 mg/L e o valor médio de 2635

mg/L, evidenciando que os valores obtidos na presente pesquisa são superiores aos dos pesquisadores.

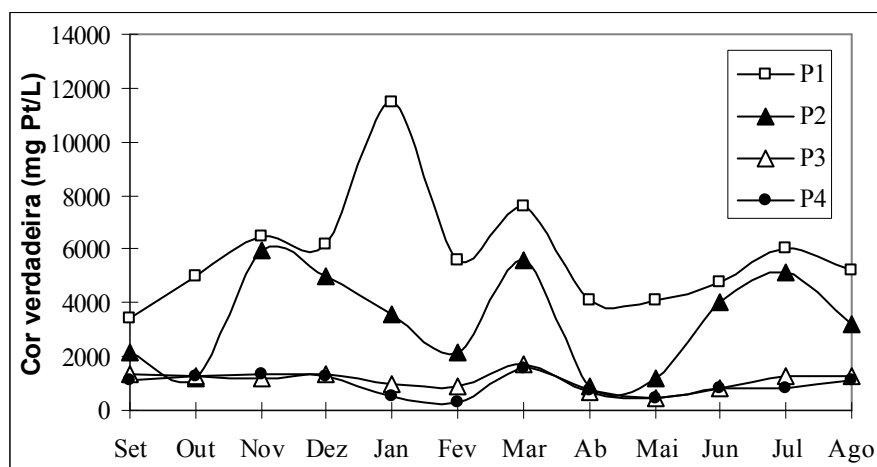


Figura 4.4. Variação temporal da cor verdadeira

Observou-se que a cor verdadeira no ponto P₁ está fortemente correlacionada com a precipitação pluviométrica ($\rho = 0,992$), com DBO₅ ($\rho = 0,643$) e DQO ($\rho = 0,580$), ilustrados no Apêndice I. No ponto P₂ (Apêndice III) houve uma associação moderada com as temperaturas do lixiviado ($\rho = 0,738$) e do ambiente ($\rho = 0,800$), e no ponto P₃ a associação foi com precipitação pluviométrica ($\rho = 0,615$), que pode ser observada no Apêndice V. A elevação do nível de precipitação pluviométrica eleva o teor de sólidos no lixiviado que influenciará a cor do lixiviado e também o nível do DBO₅ e DQO.

4.1.2.3. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅)

A DBO retrata indiretamente o teor de matéria orgânica nos esgotos, nas lagoas de tratamentos ou no corpo d'água, sendo, portanto uma indicação do consumo de oxigênio dissolvido. Conforme se observa na Figura 4.5, a DBO₅ apresentou uma grande oscilação em quase todos os meses da pesquisa, principalmente para os pontos P₁ e P₂. Dos meses de abril a junho verificou-se uma pequena estabilidade, porém, no mês seguinte foi observado um acréscimo em todos os pontos. Seus valores médios foram: 929,50 mg/L O₂ (P₁); 652,92 mg/L O₂ (P₂); 266,98 mg/L O₂ (P₃) e 208,93 mg/L O₂ (P₄), apresentados nos Apêndices IX, X, XI e XII, respectivamente. Somente nos meses de maio e junho, as medidas de DBO₅ (no ponto de lançamento do efluente - P₄) encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná que determina o valor máximo de 100 mg/L O₂. BORGES (2006), ao estudar a variação do percolado no aterro de Maringá observou uma oscilação de 103,96 a 18.271,37 mg/L O₂, valores bastante elevados em relação a presente pesquisa. NÓBREGA *et al.* (2007) citam que observaram variações de DBO₅ de 1825 mg/L a 3050

mg/L no lixiviado bruto gerado no lixão de Maceió (AL) e o valor médio observado foi de 2635 mg/L, valores bem superiores ao da presente pesquisa. Segundo SOUTO & POVINELLI (2007), ao analisar os valores de DBO₅ do percolado de 25 aterros localizados em nove estados brasileiros observaram que em 75% das observações seu valor era inferior a 8600 mg/L, sendo de 20 mg/L e 30000 mg/L, os valores mínimo e máximo, respectivamente (Tabela 2.4).

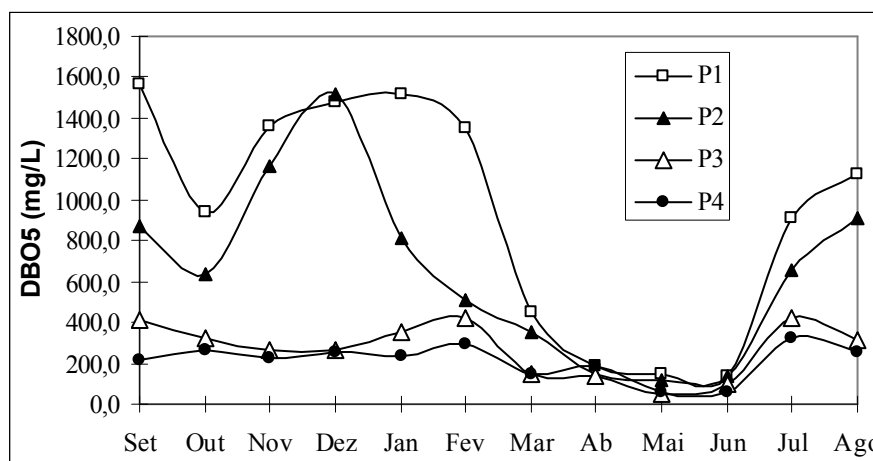


Figura 4.5. Variação temporal da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A presença de algas (fator positivo na produção de oxigênio) detectadas nas lagoas de tratamento tende a aumentar o teor de matéria orgânica, uma vez que estas são sintetizadas a partir de compostos minerais. Além de formarem novas células, reproduzindo-se ou crescendo, secretam também para o meio aquático substâncias orgânicas por elas sintetizadas, as quais se dissolvem no mesmo meio. Este material secretado, bem como o das próprias algas, quando morrem podem constituir fonte nutritiva das bactérias, ou seja, constitui o fator de DBO₅ (LINS *et al.*, 2005).

A DBO₅ apresentou associação positiva, de moderada a alta, com precipitação pluviométrica ($\rho = 0,825$) e *Ec* ($\rho = 0,961$) em P₁ (Apêndice I). Observou-se uma correlação moderada com a temperatura do ambiente ($\rho = 0,749$), precipitação pluviométrica ($\rho = 0,745$) no ponto P₂ (Apêndice III). No ponto P₃ há uma correlação moderada (Apêndice V) com a chuva ($\rho = 0,776$) e no ponto P₄, ocorreu uma associação com P-total ($\rho = 0,755$) e temperatura do ambiente ($\rho = 0,841$) (Apêndice VII). A contaminação pode estar associada aos excrementos de animais, uma vez que o aterro sanitário faz fronteira com uma fazenda de criação de animais e também, com a citricultura que faz uso de fertilizantes, que são carregados pela ação das chuvas.

A análise de variância evidenciou que os níveis de DBO_5 diferem significativamente nos pontos P_1 x P_2 ; P_2 x P_3 e P_3 x P_4 (Apêndice XIII).

4.1.2.4. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de lixiviados. É muito útil quando utilizada juntamente com a DBO_5 para observar a biodegradabilidade de despejos. A Figura 4.6 ilustra a variação do DQO durante o período da pesquisa.

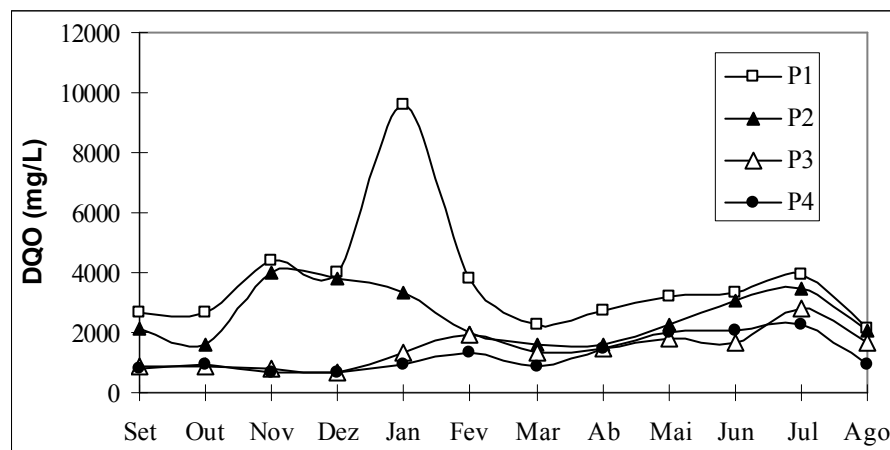


Figura 4.6. Variação temporal da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os níveis de DQO apresentaram grandes oscilações, principalmente no ponto P_1 , e os maiores valores foram registrados durante o período chuvoso (novembro, dezembro, janeiro e fevereiro). Nos meses de déficit hídrico, também se observa um pequeno incremento no nível do DQO (mês de julho).

Os valores de DQO oscilaram entre 651,50 mg/L a 9622,40 mg/L O_2 e os valores médios nos pontos P_1 , P_2 , P_3 e P_4 foram, respectivamente 3731,09 mg/L (Apêndice IX); 2571,93 mg/L (Apêndice X); 1425,71 mg/L (Apêndice XI) e 1238,13 mg/L (Apêndice XII), o que sugere que a eficiência na remoção foi de 66,82%.

Observou-se que no período de déficit hídrico que a relação DBO_5/DQO do material bruto ficou abaixo de 0,20, indicando a recalcitrância do material, o que compromete os processos bioquímicos, nos quais os microrganismos que são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, apresentam incapacidade de transformar as substâncias (VON SPERLING, 1996; LINS *et al.*, 2005). Tais características foram, também, observadas no lixiviado gerado no aterro sanitário de Maceió, no período de

dezembro/2003 a fevereiro/2007, cujas relações oscilaram de 0,05 a 0,24, indicando a recalitrância do material (NÓBREGA *et al.*, 2007).

Comparando o valor obtido para a relação DBO_5/DQO do material bruto (P_1) e do efluente no ponto de lançamento (P_4) houve uma redução média de 0,25 para 0,18. Além da recalitrância, também, essa relação pode estar mascarada por alguns fatores que interferem na medição de DBO_5 . Por exemplo, a presença de metais pesados no lixiviado bruto pode estar inibindo o processo metabólico dos microrganismos, ou estes microrganismos podem não estar adaptados às condições do ambiente (SILVA *et al.*, 2005). Também a reação de nitrificação pode interferir na medida de DBO_5 , ou seja, a presença de nitrogênio, em meio aeróbio favorece a ação dos *nitrosomonas*, as quais convertem a amônia a nitrito, e das *Nitrobacter*, que convertem nitrito a nitrato (SILVA *et al.*, 2005). Por outro lado, a DQO envolve a oxidação tanto de matéria biodegradável quanto da inerte, presentes no lixiviado. Dependendo da matéria presente na amostra pode ocorrer uma superestimativa do oxigênio requerido no afluente, quando ocorre também a oxidação da matéria inorgânica (METCALF & EDDY, 1991).

A DQO apresentou uma pequena associação positiva com as cores aparente ($\rho = 0,727$) e verdadeira ($\rho = 0,580$) no ponto P_1 (Apêndice I). Há uma correlação positiva e moderada com ST ($\rho = 0,764$) e alcalinidade ($\rho = 0,782$) no ponto P_2 (Apêndice III) e ainda, mostrou-se correlacionada negativamente com $N-NO_2^-$ tanto no ponto P_3 ($\rho = -0,734$) como em P_4 ($\rho = -0,752$), apresentados nos Apêndices V e VII, respectivamente.

A análise da variância (Apêndice XIII) evidenciou que os níveis de DQO diferem significativamente entre os pontos P_1 x P_2 ; entre P_2 x P_3 e também, entre P_3 x P_4 .

4.1.2.5. FÓSFORO TOTAL

O fósforo tal como o nitrogênio é um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos macro-nutrientes exigidos em grandes quantidades pelas células. A presença de P-total no lixiviado pode estar associada à presença de resíduos ricos em proteínas, detergentes e fertilizantes que foram aterrados, mostrando uma correlação positiva e fraca, no ponto P_1 (Apêndice I), com $N-NO_2^-$ ($\rho = 0,651$) e pH ($\rho = 0,585$). No ponto P_2 (Apêndice III) há uma correlação moderada e negativa com S^{-2} ($\rho = -0,779$) e fraca com SST ($\rho = 0,606$), turbidez ($\rho = 0,633$), cor aparente ($\rho = 0,624$) e DBO_5 ($\rho = 0,610$). No P_4 (Apêndice VII) apareceram as seguintes associações: $N-NH_3$ ($\rho = 0,729$), S^{-2} ($\rho = -0,742$), DBO_5 ($\rho = 0,755$) e pH ($\rho = -0,609$).

A Figura 4.7 mostra todo o comportamento do fósforo total no afluente e nos efluentes do sistema de tratamento, no período de estudo. Ao longo do tratamento a concentração do fósforo total foi reduzindo e atingiu o valor mínimo no mês de junho/2007 (para as amostras do P₃ e P₄). A concentração média do chorume bruto (P₁) foi de 10,18 mg/L (Apêndice IX), alcançando o teor máximo no mês de fevereiro/2007 e mínimo em abril/2007. Para os pontos P₂, P₃ e P₄, as concentrações médias atingiram os seguintes valores, respectivamente: 5,03 mg/L (Apêndice X); 1,62 mg/L (Apêndice XI); 1,70 mg/L (Apêndice XII), observando assim, uma eficiência de remoção de 83,30% em relação ao lixiviado bruto. Em pesquisas efetuadas por SOUTO & POVINELLI (2007), há relatos de que a maioria dos lixiviados dos aterros brasileiros apresenta uma concentração de fósforo total variando de 0,1 mg/L a 40,0 mg/L (Tabela 2.4), valores semelhantes ao da presente pesquisa. Porém, há outros estudos observando que a concentração do chorume bruto do aterro de Maringá variou de 13,0 mg/L a 183,0 mg/L (BORGES, 2006). TATSI *et al.* (2003) citam o caso do chorume coletado na base do aterro sanitário de Tessaloniki (Grécia) que apresentou o teor de fósforo total variando de 1,60 mg/L a 655,0 mg/L, concentrações bastante elevadas em relação aos resultados encontrados nesta pesquisa.

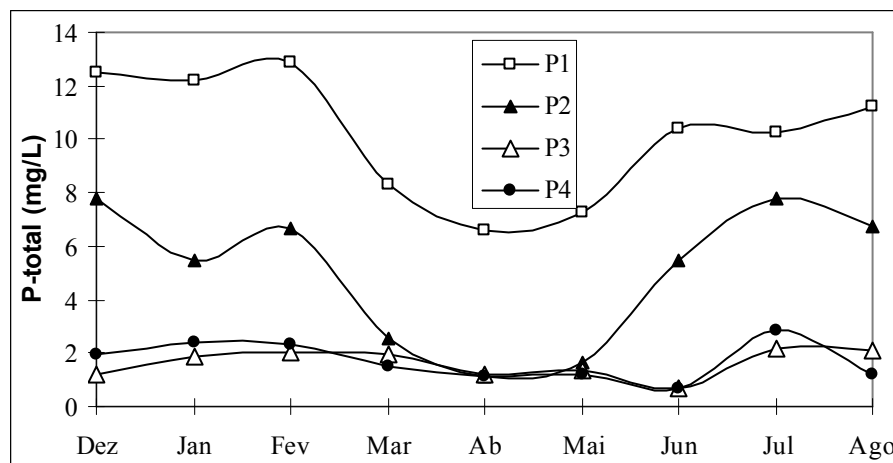


Figura 4.7 Variação temporal do fósforo total

A análise de variância apresentada no Apêndice XIII identificou que as concentrações do P-total diferem significativamente em P₁ x P₂ e P₂ x P₃. Mostrou uma correlação com NO₂⁻ ($\rho = 0,651$) e com pH ($\rho = 0,585$) no ponto P₁ (Apêndice I). No ponto P₂ (Apêndice III) observa-se uma correlação positiva com a cor ($\rho = 0,624$) e DBO₅ ($\rho = 0,610$) e negativa com S⁻² ($\rho = -0,779$) e em P₄ (Apêndice VII) ocorreram as seguintes associações: DBO₅ ($\rho = 0,755$), N-NH₃ ($\rho = 0,729$), N-NO₃⁻ ($\rho = 0,615$) e S⁻² ($\rho = -0,742$).

4.1.2.6. SÉRIE DE NITROGÊNIO

O nitrogênio pode ser encontrado nos efluentes nas formas de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito. As duas primeiras chamam-se formas reduzidas e as duas últimas, formas oxidadas. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram o comportamento das formas de nitrogênio amoniacal e orgânico, respectivamente, nos pontos amostrados.

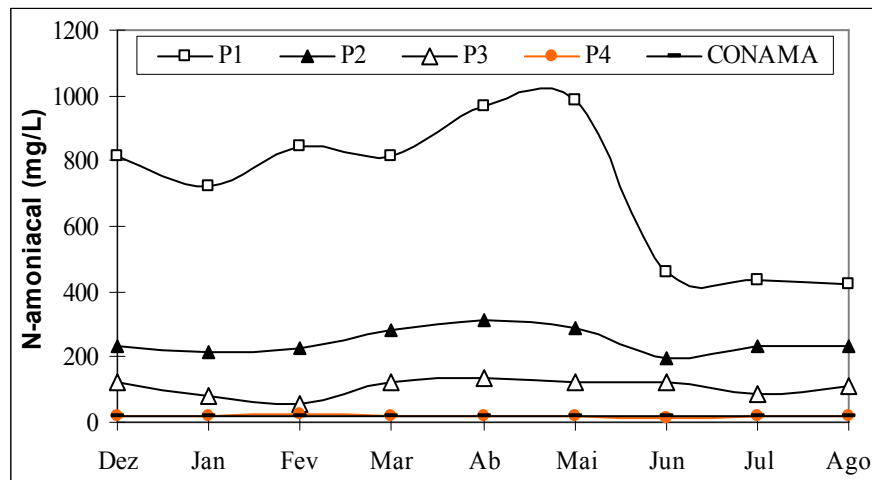


Figura 4.8. Variação temporal do nitrogênio amoniacal

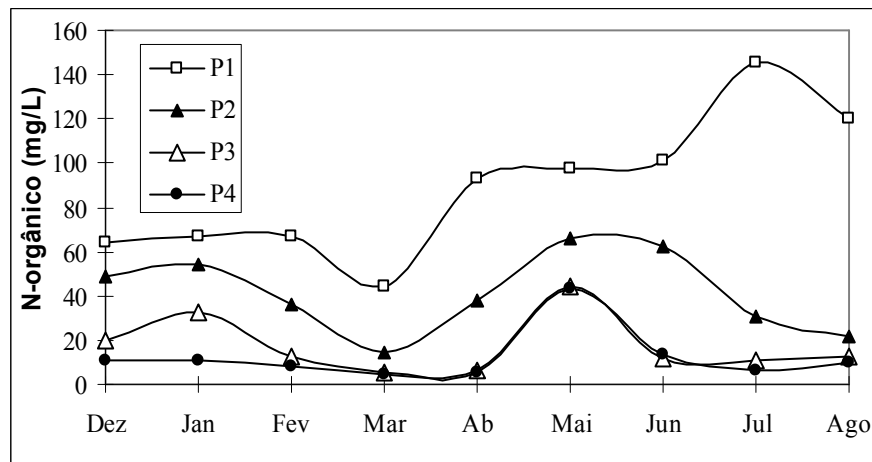


Figura 4.9. Variação temporal do nitrogênio orgânico

Nos lixiviados brutos (P_1), as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e amoniacal. Estas formas de nitrogênio foram detectadas em todos os pontos, cujas variações para o nitrogênio amoniacal foram: 412,1 mg/L a 987,43 mg/L em P_1 (Apêndice IX); 198,09 mg/L a 310,46 mg/L em P_2 (Apêndice X); 53,90 mg/L a 132,90 mg/L em P_3 (Apêndice XI) e 15,27 mg/L a 22,86 mg/L em P_4 (Apêndice XII). A variação do nitrogênio orgânico nos pontos P_1 , P_2 , P_3 e P_4 foram respectivamente: 44,63 mg/L a 145,21 mg/L (Apêndice IX);

14,88 mg/L a 66,42 mg/L (Apêndice X); 5,32 mg/L a 44,27 mg/L (Apêndice XI) e 4,25 mg/L a 43,04 mg/L (Apêndice XII).

O nitrogênio orgânico é formado por proteínas, aminoácidos e uréia e o nitrogênio amoniacal é composto principalmente por NH_3 e NH_4^+ (METCALF & EDDY, 2003). A amônia existe em solução tanto na forma de íon (NH_4^+) como na forma livre, não ionizada (NH_3). Segundo VON SPERLING (1996), a distribuição relativa assume as seguintes formas em função dos valores de pH: quando o pH é menor que 8,0, praticamente toda a amônia se encontra na forma de íon (NH_4^+); pH igual a 9,5, há aproximadamente 50% de NH_3 e 50% de NH_4^+ e pH sendo maior que 11, praticamente toda a amônia se encontra na forma de NH_3 .

Pelas Figuras 4.8 e 4.9 observa-se que há decréscimo na concentração do nitrogênio orgânico e amoniacal do P_1 (lixiviado bruto) a P_4 (ponto de lançamento) indicada pela degradação da matéria orgânica. Neste ponto a concentração do nitrogênio amoniacal está dentro dos padrões de lançamento, cujo valor limite é até 20 mg/L de N, segundo a Resolução 397/2008 do CONAMA.

BORGES (2006) citando ESTEVES (1998) afirma que altas concentrações de NH_4^+ podem apresentar implicações ecológicas, influenciando fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio aquático, uma vez que para oxidar 1,0 mg de NH_4^+ são necessários 4,0 mg de oxigênio e, além disso, em pH básico o NH_4^+ transforma-se em NH_3 e assim, gerando uma atmosfera tóxica para determinados tipos de peixes.

Observou-se, que o N-amoniacal no ponto P_1 apresentou associação negativa com a turbidez ($\rho = -0,834$) (Apêndice I). No ponto P_4 (Apêndice VII) há dependência do N-amoniacal com a precipitação pluviométrica ($\rho = 0,806$) e turbidez ($\rho = -0,665$).

O N-orgânico mostrou uma associação positiva com pH ($\rho = 0,676$) no ponto P_2 (Apêndice III) e uma correlação negativa com N-NO_3^- ($\rho = -0,764$) no ponto P_4 (Apêndice VII). Além disso, tanto o N-amoniacal como N-orgânico apresentaram uma associação com o NKT, uma vez que este corresponde à somatória do N-amoniacal total e orgânico, chamadas de forma reduzida do nitrogênio.

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os níveis de N-orgânico apresentaram diferença significativa em $P_1 \times P_2$; $P_2 \times P_3$ e $P_3 \times P_4$. Já os valores de N-amoniacal apresentam diferença significativa quando a comparação é efetuada entre $P_1 \times P_2$ e $P_2 \times P_3$.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam a variação do N-nitrato e N-nitrito que constituem a forma oxidada do nitrogênio. O nitrogênio, nos processos de conversão da amônia a nitrito e este a nitrato recebe o nome de nitrificação. É um processo onde há consumo de oxigênio e

alcalinidade e é afetado por inúmeros fatores ambientais, incluindo pH, toxicidade a uma extensa lista de compostos orgânicos e inorgânicos (METCALF & EDDY, 2003).

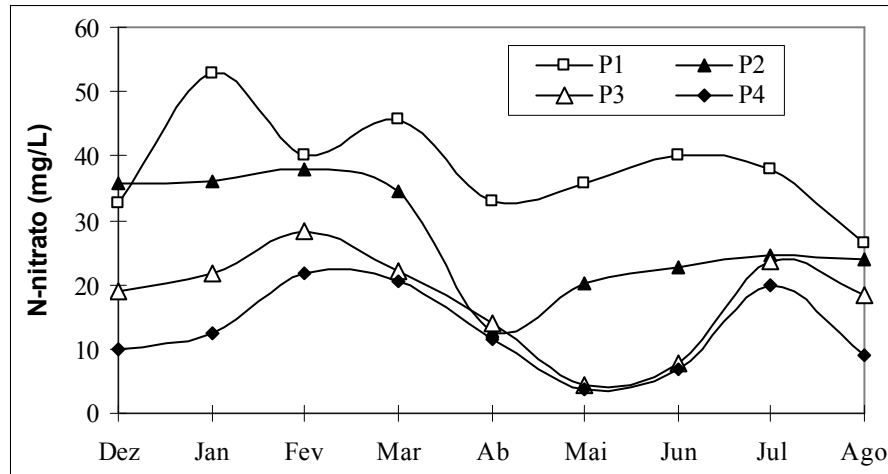


Figura 4.10. Variação temporal do nitrato

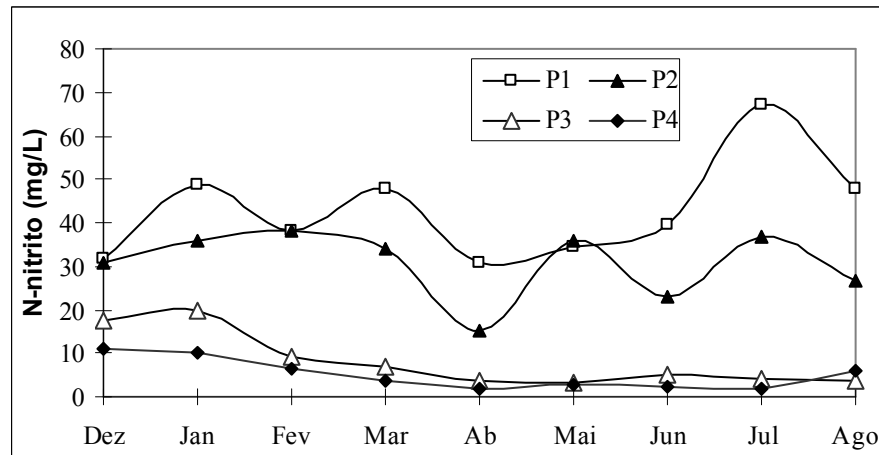


Figura 4.11. Variação temporal do nitrito

Nas Figuras 4.10 e 4.11 observa-se uma redução nas concentrações de nitrato e nitrito de P₁ a P₂ e destes para P₃ e P₄. As maiores variações nas concentrações de nitrato e nitrito foram observadas nos pontos P₃ e P₄ que correspondem às amostras provenientes da lagoa de polimento. No ponto de lançamento do efluente (P₄) há uma redução gradativa do nitrogênio na forma de nitrito, do mês de janeiro a julho, atingindo a menor concentração no mês de maio cujo valor foi de 3,0 mg/L. O mesmo se observou em relação ao nitrato no ponto P₄, porém a partir do mês de maio verificou-se que houve um acréscimo na sua concentração. Os níveis de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ oscilaram de 31,00 a 67,10 mg/L e de 26,34 a 52,95 mg/L, respectivamente, em P₁ (Apêndice IX). Já no ponto P₂ (Apêndice X) apresentaram as seguintes oscilações: 12,67 mg/L a 38,07 mg/L para N-NO₃⁻ e 15,02 a 38,11 mg/L para N-NO₂⁻. As variações de NO₂⁻ e NO₃⁻ no P₃ (Apêndice XI) foram: 3,0 a 19,89 mg/L e 4,20 a

28,33 mg/L, respectivamente e no P₄ (Apêndice XII) foram observadas as seguintes oscilações: 3,80 a 21,87mg/L para NO₃⁻ e 1,80 a 11,12 mg/L para NO₂⁻.

Observou-se que os níveis de N-NO₃⁻ detectados na presente pesquisa são mais elevados do que a maioria dos lixiviados brasileiros, relatados por SOUTO & POVINELLI (2007) e apresentados na Tabela 2.4.

No ponto P₁, o N-NO₃⁻ mostrou uma correlação negativa ($\rho = -0,834$) com turbidez (Apêndice I) e em P₂ mostrou-se dependente, positivamente com a precipitação pluviométrica ($\rho = 0,845$) apresentada no Apêndice III. No ponto P₃ (Apêndice V) aparecem as correlações do N-NO₂⁻ com as temperaturas do lixiviado ($\rho = 0,802$) e ambiente ($\rho = 0,843$). No ponto P₄ (Apêndice VII) observou-se as mesmas correlações do N-NO₂⁻ com as temperaturas do lixiviado ($\rho = 0,770$) e ambiente ($\rho = 0,770$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os níveis, tanto de N-NO₃⁻ como de N-NO₂⁻ apresentaram diferença significativa em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

4.1.2.7. POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo de saneamento ambiental. Muitas são as reações dependentes do pH: a precipitação de metais pesados ocorre em pH elevado, a redução do Cr⁺⁶ à forma Cr⁺³ se observa em pH baixo, a conversão da amônia à forma gasosa se dá mediante elevação de pH. Assim, o pH é um parâmetro importante no tratamento do material lixiviado. Constitui-se também em padrão de emissão de efluentes, estabelecendo o pH entre 5 e 9 como condição de lançamento de efluentes, segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA.

Na Figura 4.12 observa-se a variação do pH nos quatro pontos de coleta, sendo que os valores médios foram: 8,4 no P₁ (Apêndice IX); 8,7 no P₂ (Apêndice X); 8,8 no P₃ (Apêndice XI) e 8,8 no P₄ (Apêndice XII), revelando que o lixiviado é predominantemente alcalino. Estes valores são relatados por PALMISANO & BARLAZ (1996) como característicos de percolados em fase metanogênica de degradação. Na metanogênese ocorre “aumento nas concentrações de bactérias metanogênicas que degradam os ácidos graxos livres e de cadeias carbônicas curtas originados na acidogênese, promovendo a formação de metano e consequente elevação de pH e alcalinidade do percolado” (CHIAN & DEWALLE, 1977 apud OLIVEIRA & JUCÁ, 2004).

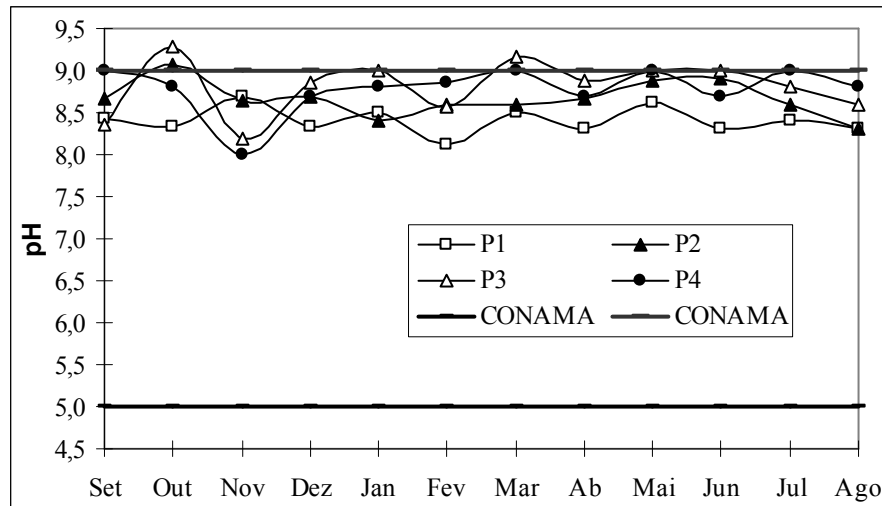


Figura 4.12. Variação temporal do Potencial Hidrogeniônico (pH)

No ponto de lançamento do efluente (P_4), os valores de pH estão dentro dos padrões permissíveis pela legislação ambiental, porém, algumas concentrações se encontram no limite como foi observado nos meses de março, maio e julho de 2007, cujos valores variaram de 8,1 a 9,0, de P_1 a P_4 . Segundo PESSIN *et al.* (2002) os valores de pH nessa faixa indicam forte tendência ao tamponamento do sistema, cujos principais responsáveis podem ser os equilíbrios carbonato/bicarbonato e amônia/íon amônio, os quais contribuem significativamente para a manutenção de uma elevada alcalinidade. Este tamponamento é benéfico ao desenvolvimento dos microrganismos, devido à intensa produção de gases, principalmente o metano. Já segundo CLEMENT & MERTIN (1995) apud BORGES (2006), o pH e a alcalinidade são parâmetros que devem ser controlados rigorosamente quando o lixiviado é lançado no corpo receptor, para evitar a formação de condições favoráveis para o aparecimento de amônia na forma tóxica.

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores de pH diferem significativamente em P_1 x P_2 . Foi observado que apresenta uma correlação negativa com precipitação pluviométrica ($\rho = -0,602$) em P_2 (Apêndice III) e com P-total ($\rho = -0,609$) em P_4 (Apêndice VII).

4.1.2.8. SÓLIDOS

Ao analisar a Figura 4.13 observa-se que houve uma remoção de aproximadamente 65% do sólido total ao comparar os níveis no ponto de lançamento (P_4) com os valores obtidos no ponto P_1 (lixiviado bruto).

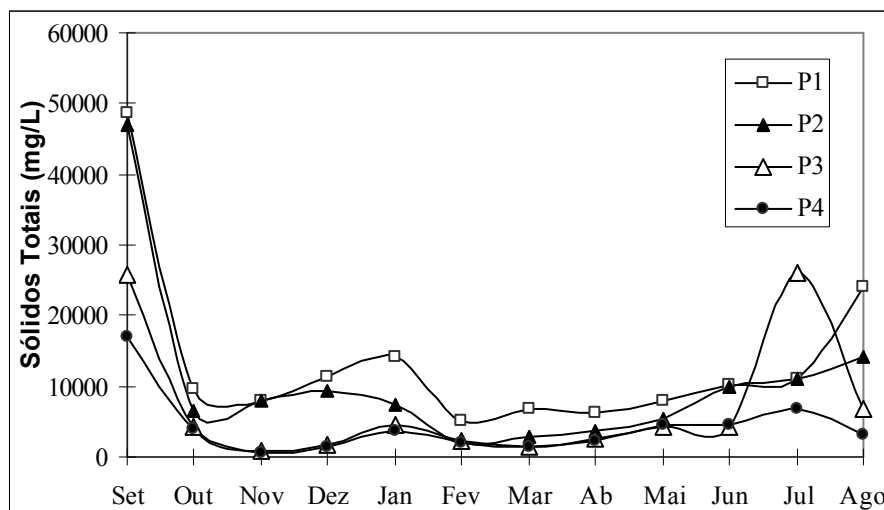


Figura 4.13. Variação temporal dos sólidos totais

A presença de sólidos totais, principais materiais em estado coloidal orgânico e inorgânico está associada a cor aparente do lixiviado, o que pode ser observado nas correlações dos sólidos totais com a cor aparente nos pontos P₁ e P₂, cujas associações são representadas, respectivamente, pelos seguintes valores: $\rho = 0,797$ (Apêndice I) e $\rho = 0,664$ (Apêndice III). Além disso, há uma correlação, de moderada para boa com a turbidez ($\rho = 0,764$), DQO ($\rho = 0,764$) e alcalinidade ($\rho = 0,855$) que pode ser observada no Apêndice III (ponto P₂).

4.1.2.9. SÓLIDOS SUSPENSOS E DISSOLVIDOS

As variações nas concentrações de sólidos suspensos nas amostras coletadas estão representadas na Figura 4.14. A concentração média de sólidos suspensos no lixiviado bruto (P₁) foi de 1698,56 g/mL (Apêndice IX) e atinge o valor de 1006,06 mg/L (Apêndice XII) no ponto de lançamento (P₄). Assim, a eficiência na remoção atingiu a média de 41,00%.

O estudo da correlação indicou que os sólidos suspensos apresentaram boa correlação positiva com turbidez ($\rho = 0,853$) e precipitação pluviométrica ($\rho = 0,873$) no ponto P₁ (Apêndice I) e também no ponto P₄ ($\rho = 0,718$ – Apêndice VII) e fracamente associada com cor aparente ($\rho = 0,664$) no ponto P₃ (Apêndice V), o que indica que a precipitação pluviométrica faz aumentar a quantidade de material em suspensão que, conseqüentemente eleva a turbidez e também a cor aparente do lixiviado.

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores SST diferem significativamente em P₁ x P₂.

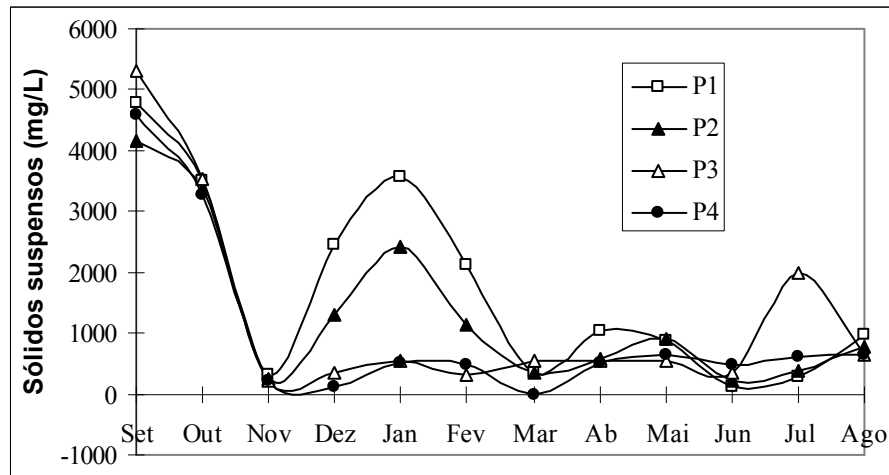


Figura 4.14. Variação temporal dos sólidos suspensos totais

As variações nas concentrações de sólidos dissolvidos nas amostras coletadas estão representadas na Figura 4.15. Os valores mais elevados nos níveis de sólidos dissolvidos totais foram observados nos meses de setembro/2006, principalmente para os pontos P₁ e P₂, seguidos imediatamente pelos resultados obtidos no mês de agosto/2007. A concentração média de sólidos dissolvidos no lixiviado bruto (P₁) foi de 11921,43 mg/L (Apêndice IX) e atinge o valor de 3183,70 mg/L (Apêndice XII) no ponto de lançamento (P₄). Assim, a eficiência na remoção atingiu a média de 73,30%.

Ao analisar a correlação, pode-se observar que os sólidos dissolvidos apresentaram correlação positiva com DBO₅ ($\rho = 0,629$) no ponto P₁ (Apêndice I), com DQO ($\rho = 0,655$) no ponto P₂ (Apêndice III) e cor aparente em todos os pontos estudados, indicando que a elevação do teor de matéria orgânica e inorgânica (DQO e DBO₅) fez aumentar o nível de sólidos em suspensão e também a cor do efluente.

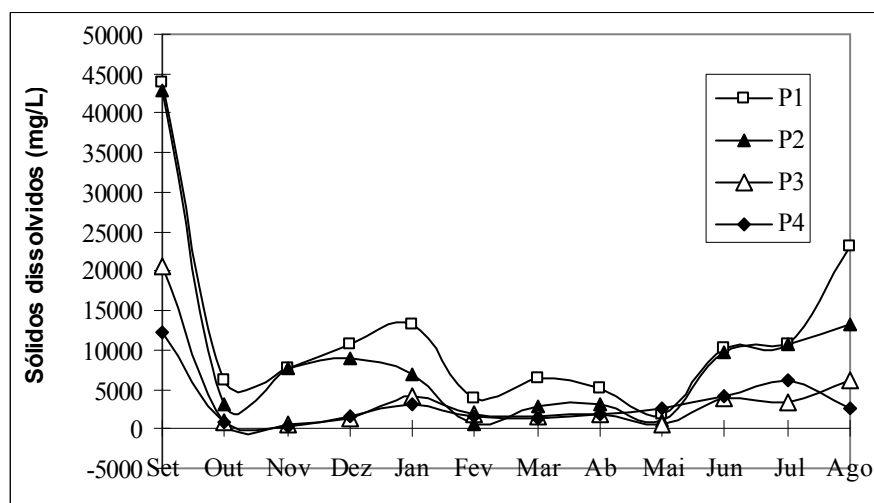


Figura 4.15. Variação temporal dos sólidos dissolvidos totais

4.1.2.10. SULFETO TOTAL

O enxofre pode estar presente no lixiviado principalmente nas formas de sulfatos, sulfetos e gás sulfídrico. Apesar de ser um dos elementos essenciais aos seres vivos, sua presença nos lixiviados especialmente na forma de gás sulfídrico, pode causar uma série de problemas, como o surgimento de odores desagradáveis, toxicidade aos organismos aquáticos em determinadas concentrações e exercer uma redução na quantidade de oxigênio dissolvido na massa líquida (2 mols de O_2 /mol de H_2S) (LEITE *et al.*, 2001).

O sulfeto total é constituído pelas porções de H_2S dissolvido, de HS^- dissolvido e de sulfetos metálicos do material em suspensão. O sulfeto é produzido principalmente através da redução dissimilatória do sulfato, particularmente em lagoas anaeróbias, que favorecem a liberação de odores, pois não apresentam a camada superficial aeróbia, além do pH variando de 7,0 a 8,0 (LEITE *et al.*, 2001).

Pela Figura 4.16 observa-se que há um decréscimo no nível do sulfeto através do tratamento. Os valores mais elevados correspondem aos meses de dezembro, janeiro e fevereiro em todos os pontos, meses de precipitação pluviométrica mais elevada (Figura 4.1). Os valores médios foram 3,71 mg/L (Apêndice IX); 2,82 mg/L (Apêndice X); 1,87 mg/L (Apêndice XI) e 1,00 mg/L (Anexo XII), respectivamente, para os pontos P₁, P₂, P₃ e P₄. Constatou-se que somente a partir do mês de março, os níveis de sulfeto atingem os padrões de lançamentos de efluentes (Resolução 397/2008), cujo limite determinado é de 1,0 mg/L de S.

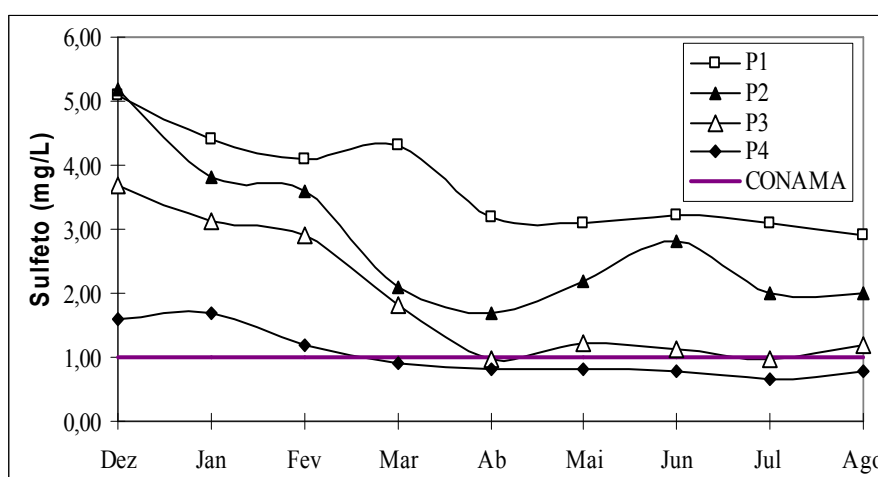


Figura 4.16. Variação temporal do sulfeto

SOUTO & POVINELLI (2007) ao elaborarem uma caracterização dos lixiviados gerados nos aterros sanitários brasileiros, reuniu dados disponíveis na literatura referentes aos lixiviados brasileiros (25 aterros) de nove estados, verificaram que a concentração do sulfeto

em 78% das observações foram inferiores a 10,0 mg/L para o lixiviado bruto, salientando também que o valor máximo encontrado foi de 34 mg/L (Tabela 2.4). BORGES (2006) caracterizando o lixiviado bruto do aterro controlado de Maringá, em operação desde 1970, observou que a concentração de sulfeto apresentou uma variação de 0,068mg/L a 0,750 mg/L para o lixiviado bruto, valores bastante inferiores aos dados da presente pesquisa.

Pode-se constatar que o acréscimo no nível do S^{-2} está correlacionado positivamente com a precipitação pluviométrica no ponto P_1 ($\rho = 0,810$ – Apêndice I) e no P_2 ($\rho = 0,864$ – Apêndice III) e também com o NKT ($\rho = 0,755$) e $N-NO_2^-$ ($\rho = 0,802$) no ponto P_4 (Apêndice VIII).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores de S^{-2} total diferem significativamente em $P_1 \times P_2$; $P_2 \times P_3$ e $P_3 \times P_4$.

4.1.2.11. TEMPERATURA

As variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos d' água apresentam variações sazonais e diurnas. Ela desempenha um papel principal no controle do meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos, tais como o aumento da solubilidade de materiais com a elevação da temperatura. A temperatura média do lixiviado observada nos pontos P_1 , P_2 , P_3 e P_4 foi 26,89°C; 25,40°C; 25,67°C e 25,17°C, respectivamente (Apêndices IX, X, XI e XII).

Pela Figura 4.17 observa-se que a temperatura do ambiente sofreu alterações em função da sazonalidade, em que as temperaturas mais reduzidas foram observadas nos meses de inverno. As temperaturas dos lixiviados também acompanharam a variação da temperatura ambiental, permanecendo abaixo de 40°C em todos os pontos, evidenciando que o parâmetro está de acordo com as condições estabelecidas para o lançamento de efluentes dispostos na Resolução 357/2005, do CONAMA.

A temperatura do lixiviado é dependente da temperatura do ambiente apresentando correlações positivas em todos os pontos. Além disso, o aumento na temperatura do ambiente e do lixiviado correlacionam-se positivamente com $N-NO_2^-$ e com DBO_5 nos pontos P_3 (Apêndice V) e P_4 (Apêndice VII).

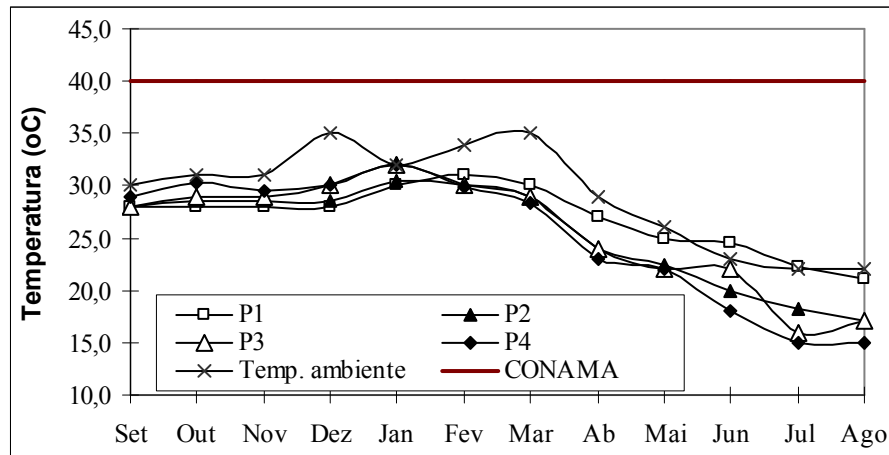


Figura 4.17. Variação temporal da temperatura dos efluentes e do ambiente

4.1.2.12. TURBIDEZ

A turbidez é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar um meio aquoso, devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias (CETESB, 2004).

A Figura 4.18 ilustra a variação da turbidez ao longo do estudo. Observa-se que a turbidez não se manteve estável e as maiores oscilações foram verificadas no período de abril a julho, principalmente para os pontos P₁ e P₂. Seus valores médios foram de 26,85 NTU (Apêndice IX); 27,55 NTU (Apêndice X); 25,22 NTU (Apêndice XI) e 25,42 NTU (Apêndice XII) para os pontos P₁, P₂, P₃ e P₄, respectivamente. Todas as medidas observadas de turbidez no ponto P₄ estão dentro dos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução 357/2005, cujo limite é de 100 NTU.

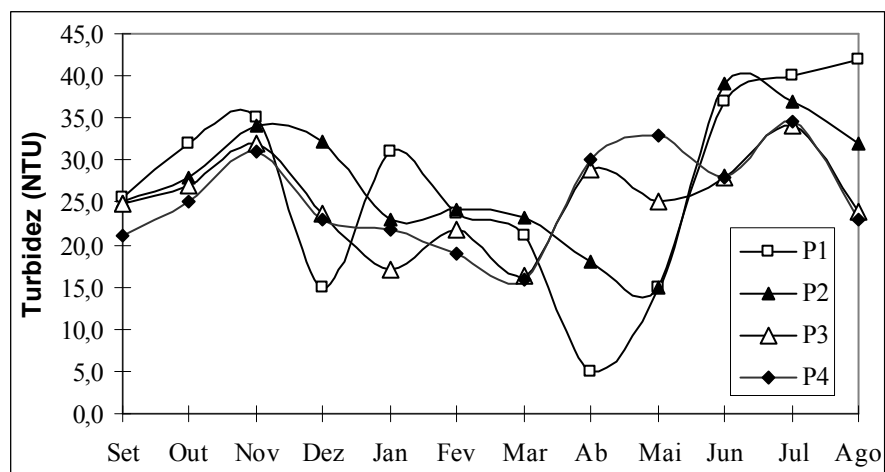


Figura 4.18. Variação temporal da turbidez (NTU)

Observou-se maior turbidez no mês de julho e o menor valor foi registrado no mês de abril no ponto P₁, em P₄ os níveis mais elevados correspondem aos meses de julho e maio e o menor valor foi observado no mês de março/2007.

A turbidez apresentou associação com a série nitrogenada NKT ($\rho = -0,827$), amoniacal total ($\rho = -0,834$), NO₃⁻ ($\rho = -0,834$) e NO₂⁻ ($\rho = 0,686$) e sólidos suspensos ($\rho = 0,853$) em P₁ (Apêndice I). No ponto P₂ (Apêndice III) foi observada uma baixa correlação com alcalinidade ($\rho = 0,627$), cor aparente ($\rho = 0,745$), P-total ($\rho = 0,633$) e ST ($\rho = 0,764$). Observou-se uma associação negativa, no ponto P₃ (Apêndice V) com a cor verdadeira ($\rho = -0,678$) e precipitação pluviométrica ($\rho = -0,636$).

4.1.2.13 METAIS PESADOS/METAIS-TRAÇO

Os metais pesados são elementos químicos (metais e alguns semi-metais) que apresentam densidade superior a 5 g/cm³, geralmente tóxicos aos organismos vivos sendo, portanto, considerados poluentes. Do ponto de vista químico, a denominação de metal pesado não é considerada muito apropriada, porque segundo BAIRD (2002), dada a reduzida concentração em meios ambientais são frequentemente conhecidos como metais traço ou elementos traço. Esses metais podem ser encontrados no lixiviado, como resultado do processo de decomposição microbiológica dos resíduos sólidos dispostos em aterros ou lixões, podendo atingir as coleções hídricas superficiais ou até mesmo infiltrar-se no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo a sua qualidade e potenciais usos (SISINNO & MOREIRA, 1996; BERTAZZOLLI & PELEGRINI, 2002; CELERE *et al.*, 2007).

Assim, na lista de metais pesados estão incluídos com maior frequência os seguintes elementos: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Al, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb. São classificados como essenciais: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn; como benéficos: Co, Ni, V e não essenciais sem função e/ou tóxicos: Al, Cd, Cr, Hg e Pb (BAIRD, 2002).

Os sedimentos sempre vão conter muitos dos íons de metais analisados, mas as concentrações irão variar em função da geologia local e principalmente devido as alterações antropogênicas. Os materiais galvanizados utilizados nas indústrias, produtos farmacêuticos, utensílios domésticos, cosméticos, ligas metálicas, fertilizantes, defensivos agrícolas, pilhas e baterias, porcelanas são algumas das fontes dos metais presentes no lixiviado.

• ALUMÍNIO

A Figura 4.19 ilustra a variação das concentrações de Al total ao longo do estudo. As concentrações médias do metal em P₁, P₂, P₃ e P₄ foram de 4,76 mg/L (Apêndice IX); 1,97 mg/L (Apêndice X); 1,16 mg/L (Apêndice XI) e 0,78 mg/L (Apêndice XII), respectivamente. Observou-se maior concentração de Al no mês de janeiro nos pontos P₁ e P₂ quando, também, a precipitação pluviométrica foi mais acentuada, e a partir de fevereiro verifica-se uma redução na concentração do metal em todos os pontos, acompanhando o declínio da precipitação pluviométrica. A remoção mais eficiente foi observada no mês de janeiro, em relação ao lixiviado bruto (P₁), atingindo um nível superior a 90%. O sistema apresentou uma remoção média de 84%, do P₁ (lixiviado bruto) até o ponto de lançamento do efluente (P₄).

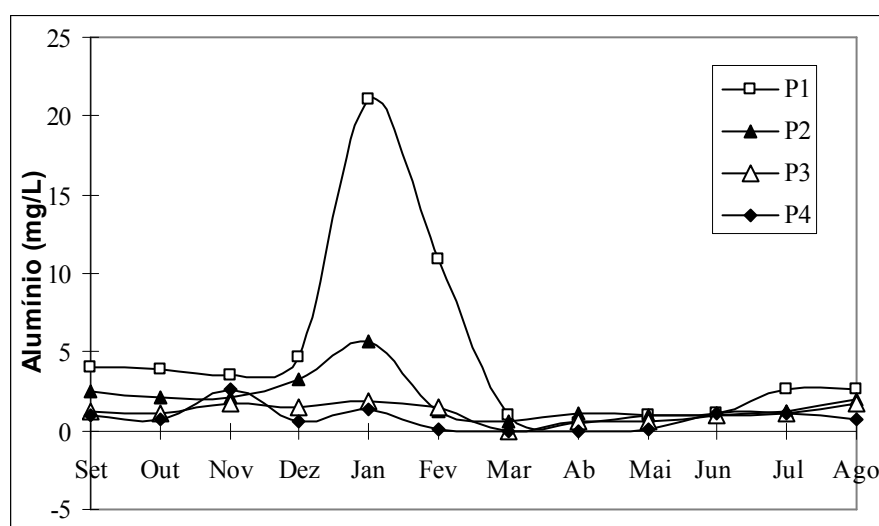


Figura 4.19. Variação temporal do alumínio total

Observou-se uma correlação positiva com Co ($\rho = 0,6573$), Cr ($\rho = 0,8042$), Fe ($\rho = 0,7133$), Mn ($\rho = 0,7413$), Zn ($\rho = 0,7692$), P-total ($\rho = 0,6084$), N-NO₂⁻ ($\rho = 0,5884$) e turbidez ($\rho = 0,6235$) no ponto P₁ (Apêndice II). No segundo ponto de amostragem P₂ (Anexo IV) o Al apresentou correlação (fraca a moderada) com Co ($\rho = 0,6545$), Cr ($\rho = 0,7818$), Fe ($\rho = 0,7091$), Mn ($\rho = 0,7364$), Ni ($\rho = 0,7455$), Zn ($\rho = 0,7455$), alcalinidade ($\rho = 0,6182$), cor aparente ($\rho = 0,6545$), DQO ($\rho = 0,6727$), ST ($\rho = 0,8545$), SDT ($\rho = 0,7091$) e turbidez ($\rho = 0,6364$). No terceiro ponto de amostragem P₃ (Apêndice VI) há uma fraca associação do Al com Cr ($\rho = 0,6084$) e Mn ($\rho = 0,6713$) e no ponto P₄ (Apêndice VII e VIII) observaram-se as seguintes correlações: com ST ($\rho = 0,6182$), SDT ($\rho = 0,7909$) e Mn ($\rho = 0,6091$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os níveis do metal Al diferem significativamente em P₁ x P₂ e P₂ x P₃.

• BÁRIO

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.20 pode-se observar que os teores de Ba total em todos os pontos amostrados estão abaixo do limite como lançamento de efluentes estabelecido pela Resolução 397/2008 – CONAMA. A concentração média do metal no lixiviado bruto (P₁) foi de 1,03 mg/L (Apêndice IX), e nos pontos P₂, P₃ e P₄ atingiram, respectivamente, os valores: 0,86 mg/L (Apêndice X); 0,68 mg/L (Apêndice XI) e 0,41 mg/L (Apêndice XII), exibindo uma eficiência na remoção total de 56% em relação ao lixiviado bruto. As menores concentrações de Ba total foram detectadas no mês de novembro/2006 e os valores máximos nos meses de março e junho de 2007, no ponto P₁.

PESSIN *et al.* (2002) ao examinar os dados obtidos no monitoramento dos líquidos percolados da célula de aterramento do aterro sanitário de São Giácomo (Caxias do Sul – RS), no período compreendido entre dezembro de 1994 a abril de 1997 observou que as concentrações mínima e máxima atingiram os seguintes valores: 0,1120 mg/L e 9,6960 mg/L, dados bastante elevados em relação a presente pesquisa. É possível que essa diferença tenha ocorrido em virtude da idade do aterro sanitário de Paranaíba ser bastante recente, uma vez que está em operação desde 2000.

A presença deste metal nas amostras do efluente pode estar associada à presença de tintas, vidros, lâmpadas fluorescentes, borrachas, venenos para ratos, que contém sais de bário em sua composição, principalmente na forma de sulfatos, carbonatos, nitratos, cloretos e sulfetos e são altamente reativos com água.

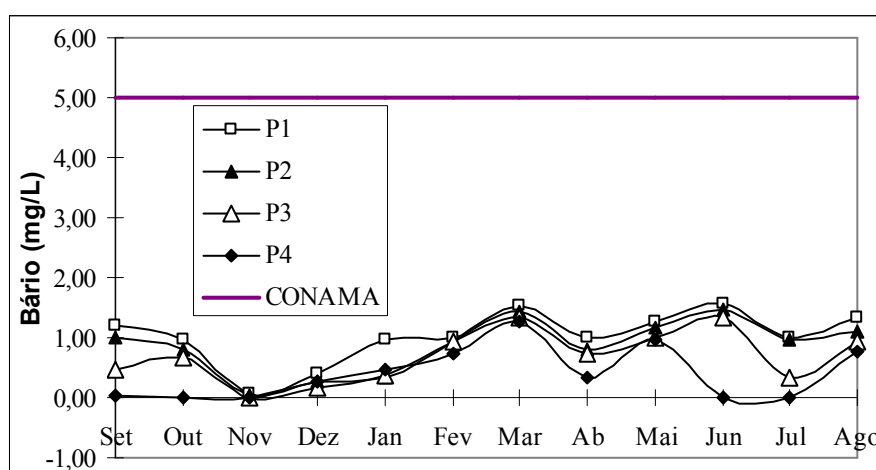


Figura 4.20. Variação temporal da concentração do bário total

Analisando a correlação observou-se que no ponto P₁ (Apêndice II), o Ba mostrou uma fraca correlação negativa com cor aparente ($\rho = -0,6103$), DBO₅ ($\rho = -0,7055$) e DQO ($\rho = -0,7125$). No segundo ponto P₂ (Apêndice IV), o Ba mostrou-se dependente negativamente de Pb ($\rho = -0,6636$), DBO₅ ($\rho = -0,7182$) e temperatura ambiente ($\rho = -0,8322$). Já no ponto P₃ (Apêndice VI) observou-se uma associação positiva com Cu ($\rho = 0,7342$) e pH ($\rho = 0,7070$) e negativa com DBO₅ ($\rho = -0,5779$) e precipitação pluviométrica ($\rho = -0,5814$). No ponto de lançamento P₄ (Apêndice VIII) o Ba correlacionou negativamente com Cr ($\rho = -0,6150$) e SDT ($\rho = -0,6455$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que as concentrações do metal diferem significativamente em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

- **CÁDMIO**

O metal Cd não foi detectado ao longo dos meses de estudo, o que configura que está de acordo com as condições estabelecidas pela Resolução 397/2008 do CONAMA que fixou a concentração de 0,2 mg/L de Cd como o valor máximo permissível como lançamento de efluentes. Trabalhos semelhantes efetuados pela BORGES (2006) na caracterização do chorume do aterro controlado de Maringá, SISINNO & MOREIRA (1996) no aterro controlado de Niterói e TARTARI (2003) no aterro sanitário de Novo Hamburgo (RS) encontraram as concentrações variando de 0,03 a 0,19 mg/L; 0,002 a 0,005 mg/L e 0,005 a 0,02 mg/L de Cd, respectivamente. O Cd não apresenta nenhuma qualidade, pelo menos conhecida até o presente, que o torne benéfico ou essencial para os seres vivos. É biocumulativo e persistente no meio ambiente, onde a sua meia vida ($t_{1/2}$) é de 10 a 30 anos (USPHS, 1999 apud LABUNSKA *et al.*, 2000; CARDOSO & CHASIN, 2001).

- **CHUMBO**

As variações nas concentrações do Pb total estão apresentadas na Figura 4.21. O teor de Pb total no ponto de lançamento (P₄) encontra-se acima das condições e padrões estabelecidas pela Resolução 397/2008 do CONAMA em vários meses: setembro a dezembro/2006 e março/2007. As maiores incidências ocorreram nos meses de novembro e dezembro em todos os pontos analisados e, no mês de janeiro atingiu a concentração máxima nos pontos P₁ e P₂, cujos teores foram 2,65 mg/L e 2,50 mg/L, respectivamente. A concentração média de Pb total foi de 1,48 mg/L em P₁ (Apêndice IX) e nos demais pontos atingiram os seguintes valores: 1,17 mg/L (Apêndice X); 0,84 mg/L (Apêndice XI) e 0,67 mg/L (Apêndice XII), para os pontos P₂, P₃ e P₄, respectivamente. A remoção máxima no teor

de Pb ocorreu no mês de janeiro (86,79%) e o sistema apresentou uma remoção média de 55,0%.

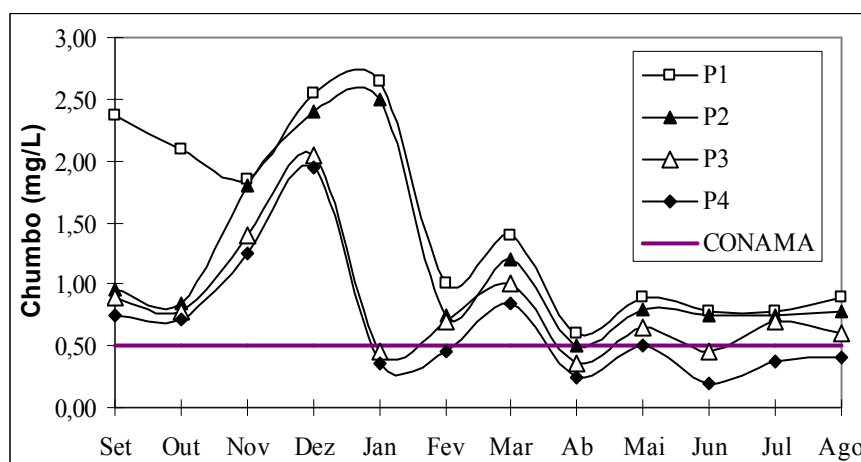


Figura 4.21. Variação temporal do chumbo total

SOUTO & POVINELLI (2007) verificou que em 64% dos casos de aterros analisados, a concentração do chumbo estava abaixo do limite exigido pela legislação do CONAMA, cujas variações citadas pelos autores foram de 0,01 a 2,8 mg/L (Tabela 2.4), o que evidencia que os resultados obtidos na presente pesquisa estão, também, próximos a estes limites, cujos valores oscilaram de 0,20 a 2,65 mg/L.

A presença de chumbo nas amostras coletadas pode estar associada à presença de pilhas e baterias, canos de antigos sistemas de distribuição de água, tintas, tabacos que foram dispostos no aterro sanitário. Os sais de chumbo formam a base de muitas tintas que fornece pigmento branco, amarelo, laranja, vermelho e verde. Assim, muitos países têm restringido seu uso, e as concentrações acima de 0,06% (Estados Unidos) e 0,5% (Nova Zelândia) não são permitidas em pinturas internas (WHO, 1998a apud PAOLIELLO & CHASIN, 2001). CLARK *et al.* (2006) relatam que 66% de amostras de pinturas novas da China, Índia e Malásia contêm 5000 ppm ou mais de Pb e que envenenaram crianças e provavelmente causarão danos semelhantes em outros países em desenvolvimento na Ásia. No Brasil, não há lei específica que estabeleça os limites para o chumbo em pigmentos (PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

A ação tóxica de muitos metais, principalmente Pb e Hg ocorre pela afinidade com o enxofre, causando a quebra da cadeia protéica e formando ligações com o enxofre em muitas enzimas, comprometendo a ação enzimática. O grupo carboxila ($-\text{CO}_2\text{H}$) e amina ($-\text{NH}_2$), presentes em proteínas é também atacado por muitos metais pesados (SILVA *et al.*, 2005).

O chumbo apresenta correlação com Zn ($\rho = 0,6014$), temperatura do lixiviado ($\rho = 0,8113$) e ambiente ($\rho = 0,8501$) no ponto P₁ (Apêndice II), com cor verdadeira ($\rho = 0,8182$), DBO₅ ($\rho = 0,6909$), temperatura do lixiviado ($\rho = 0,6970$) e ambiente ($\rho = 0,8138$) no ponto P₂ (Apêndice IV). As correlações encontradas no ponto P₃ (Apêndice VI) são: DQO ($\rho = -0,7832$), N-NO₂⁻ ($\rho = 0,6154$) e temperatura do ambiente ($\rho = 0,7372$). Pelo Apêndice VIII pode-se observar que o chumbo apresentou correlação positiva com cor verdadeira ($\rho = 0,6469$), N-NO₂⁻ ($\rho = 0,6826$) e negativa com Zn ($\rho = -0,7854$) e DQO ($\rho = -0,6651$). A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores dos níveis de chumbo diferem significativamente em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

• COBALTO

O cobalto é empregado na fabricação de aços de cobalto para magnetos permanentes, na fabricação de pigmentos e tintas, cerâmicas, em galvanoplastia e na fertilização de pastagens. As variações das concentrações de Co total medidas no lixiviado bruto e nos efluentes do sistema são ilustradas na Figura 4.22. A concentração média de Co total no ponto P₁ foi de 1,38 mg/L (Apêndice IX). Na lagoa anaeróbia (P₂) a concentração média diminuiu para 1,04 mg/L (Apêndice X), em P₃ e P₄ atingiram o teor de 0,65 mg/L (Apêndice XI) e 0,55 mg/L (Apêndice XII), respectivamente. As maiores remoções do Co no sistema ocorreram nos meses de novembro e dezembro, a remoção média durante o período de estudo atingiu 61%.

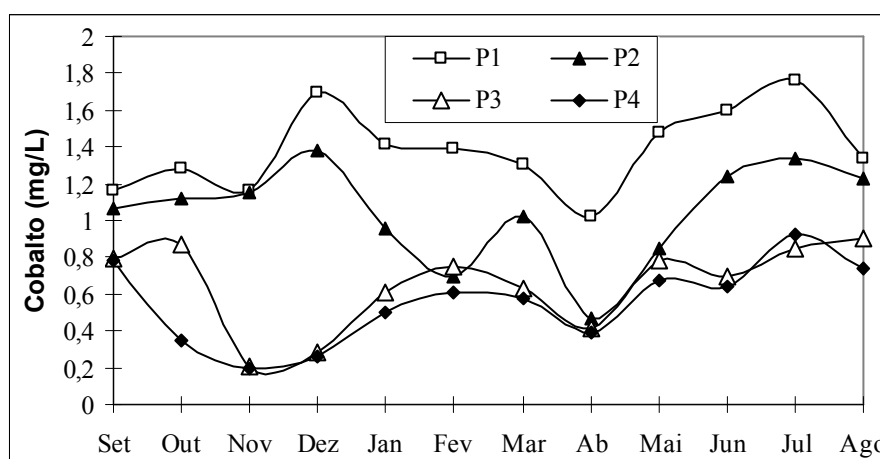


Figura 4.22. Variação temporal do cobalto total

O cobalto, segundo GUILHERME *et al.* (2005) é essencial para os mamíferos como co-fator em numerosas reações enzimáticas e este elemento não foi enquadrado na lista de

275 poluentes prioritários na classificação de risco à saúde humana provenientes de levantamentos de risco efetuado bianualmente por USEPA e ATSDR.

O Apêndice II mostra as correlações negativas do cobalto com N-NO_3^- ($\rho = -0,6503$), NKT ($\rho = -0,6364$) e N-NH_3 ($\rho = -0,6503$) e positiva com Cr ($\rho = 0,6783$) no lixiviado bruto (P_1). O Apêndice IV (P_2) mostra que as correlações mais expressivas do cobalto envolveram os parâmetros Cr ($\rho = 0,9455$), Ni ($\rho = 0,9364$), Zn ($\rho = 0,9364$), alcalinidade ($\rho = 0,8091$), ST ($\rho = 0,8455$) e turbidez ($\rho = 0,8727$). No ponto P_3 (Apêndice VI) o cobalto apresentou uma baixa associação com P-total ($\rho = 0,6084$) e no ponto P_4 (Apêndice VIII) verificou a dependência do Co com DQO ($\rho = 0,6182$), cor aparente ($\rho = 0,7198$) e temperaturas do lixiviado ($\rho = -0,6364$) e ambiente ($\rho = -0,7495$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores médios dos níveis de Co diferem significativamente em $P_1 \times P_2$; $P_2 \times P_3$ e $P_3 \times P_4$.

- **CROMO**

A Resolução 397/2008, publicada em abril de 2008, estabelece os limites e padrões de lançamento de efluentes para o Cr trivalente (1,0 mg/L) e hexavalente (0,1 mg/L). No entanto, como a pesquisa foi realizada anteriormente à publicação da referida resolução, determinou-se o Cr na forma total (estabelecida pela Resolução 357/2005), cuja variação pode ser observada na Figura 4.23. A partir de novembro até janeiro houve acréscimo no teor de Cr e de janeiro a maio constatou-se uma redução na concentração do metal em todos os pontos amostrados. A concentração média do metal no percolado bruto (P_1) foi de 1,32 mg/L (Apêndice IX), reduzindo ao longo da série. No ponto de lançamento (P_4) o teor médio de Cr atingiu a faixa de 0,19 mg/L (Apêndice XII), caracterizando assim uma redução de 85% na concentração do metal.

Segundo IGAM (2002), as formas trivalente e hexavalente são as de maior importância biológica, sendo que a forma hexavalente é a predominantemente solúvel no ambiente aquático. O Cr hexavalente pode ser convertido em Cr trivalente, por meio de espécies redutoras, como S, FeS e NO_2^- , e esta forma de Cr não migra de forma significativa em sistemas naturais, precipita rapidamente sendo adsorvida pelos sedimentos do fundo e partículas suspensas (IGAM, 2002).

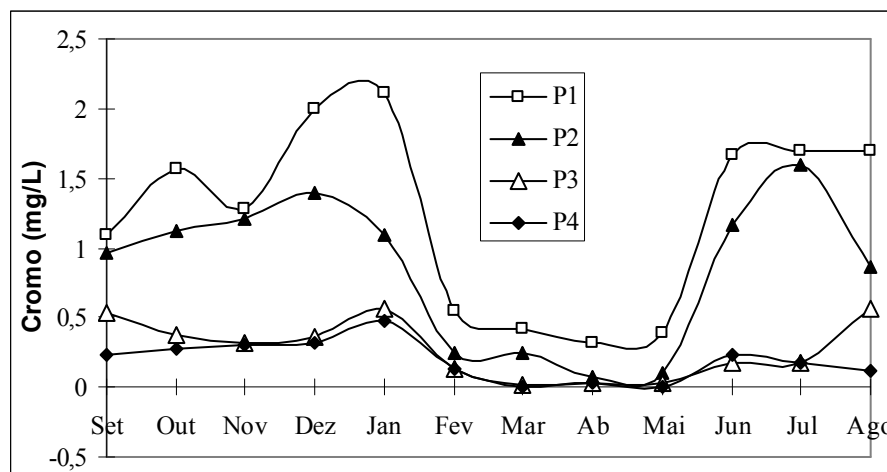


Figura 4.23. Variação temporal do cromo total

Para ATSDR (2000) apud SILVA & PEDROZO (2001), a toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo VI de maior toxicidade que o cromo III. Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do cromo hexavalente em penetrar nas células em comparação com o cromo trivalente. No interior das células, o cromo VI sofre redução a cromo III, tendo o cromo IV e V como intermediários. Estas reações geralmente envolvem espécies intracelulares, como o ascorbato, a glutatona ou os aminoácidos. No entanto, se o cromo III é lançado ao ambiente, não há garantia de que ele permanecerá nesse estado químico (MUKHERJEE, 1998 apud LABUNSKA *et al.*, 2000).

Na pesquisa realizada por BORGES (2006) no lixiviado bruto gerado no aterro controlado de Maringá observou-se que a concentração de Cr total apresentou uma variação de 0,46 mg/L a 2,37 mg/L, valores bastante semelhantes aos dados da nossa pesquisa. TARTARI (2003) ao caracterizar o lixiviado bruto oriundo do aterro sanitário de Novo Hamburgo encontrou uma concentração de 0,8 mg/L e FIÚZA *et al.* (2000) estudando o lixiviado coletado na base do aterro de Salvador (Metropolitano Centro) observou uma variação de 0,05 mg/L a 0,2 mg/L, concentrações bem reduzidas em relação a presente pesquisa.

As correlações enfatizadas no Apêndice II (ponto P₁) mostra uma fraca associação do cromo com Mn ($\rho = 0,6503$), Zn ($\rho = 0,6084$), P-total ($\rho = 0,6853$), NKT ($\rho = -0,6853$), N-NH₃ ($\rho = -0,6923$), N-NO₃⁻ ($\rho = -0,6923$) e turbidez ($\rho = 0,6515$). No ponto P₂ (Apêndice IV) destaca-se a alta correlação do cromo com Ni ($\rho = 0,9273$), Zn ($\rho = 0,9273$), moderada com ST ($\rho = 0,8727$), turbidez ($\rho = 0,8909$) e associação fraca e moderada com Mn ($\rho = 0,7455$), alcalinidade ($\rho = 0,7727$), cor aparente ($\rho = 0,7182$), DBO₅ ($\rho = 0,6182$) e DQO ($\rho = 0,7455$). No Apêndice VI (P₃) observa-se a dependência do cromo com Mn ($\rho = 0,7133$), DQO ($\rho = -$

0,5944), N-orgânico ($\rho = 0,6084$), N-NO₂⁻ ($\rho = 0,8252$) e temperatura ambiente ($\rho = 0,6103$). No ponto P₄ (Apêndice VIII) observa-se a dependência do cromo com Cu ($\rho = -0,7162$) e temperatura lixiviado ($\rho = 0,6287$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os níveis de Cr diferem significativamente em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

• COBRE

As variações nas concentrações do Cu dissolvido nas amostras coletadas estão representadas na Figura 4.24. Observa-se que não há regularidade na variação nos teores de Cu nos pontos amostrados, porém, as concentrações estão dentro dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental (Resolução 397/2008 – CONAMA). A concentração média do Cu dissolvido no chorume bruto (P₁) foi de 0,44 g/mL e atinge o valor de 0,18 mg/L no ponto de lançamento (P₄), demonstrando que ocorreu a atenuação da concentração do metal nas lagoas de tratamento, e assim, a eficiência na remoção atingiu a média de 60%.

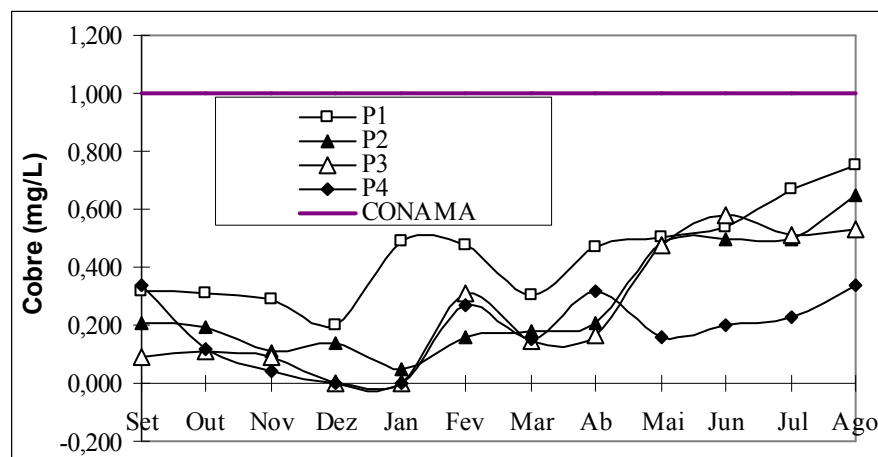


Figura 4.24. Variação temporal da concentração do cobre dissolvido

PESSIN *et al.* (2002) durante o monitoramento do líquido percolado da célula do aterro sanitário de Giácomo (Caxias do Sul – RS) encontraram uma concentração mínima de 0,008 mg/L e máxima de 2,410 mg/L. BORGES (2006) ao avaliar a composição do chorume bruto coletado na base do aterro de Maringá observou uma variação de 0,014 a 0,731 mg/L, cujos valores se assemelham ao da presente pesquisa. SOUTO & POVINELLI (2007) ao elaborarem e reunirem dados disponíveis na literatura sobre as características do lixiviado de 25 aterros brasileiros, localizados em nove estados, afirmam que em 61% dos casos as concentrações de Cu ficaram abaixo de 0,15 mg/L, sendo que o valor mínimo observado foi de 0,005 mg/L e o máximo de 0,56 mg/L (Tabela 2.4).

O cobre é um dos elementos mais importantes e essenciais para plantas e animais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de Cu biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis reações tóxicas (PEDROZO & LIMA, 2001). A toxicidade aguda decorrente da ingestão de cobre não é comum nos seres humanos e usualmente está relacionada à ingestão acidental ou intencional nos alimentos (WHO, 1998 apud PEDROZO & LIMA, 2001).

Os valores recomendados pelo *Clean Water Act* para proteger a vida aquática são de 5,6 µg/L (média de 24 h) para água doce e de 4,0 µg/L para água salobra (média de 24 h), não devendo exceder de 23 µg/L (HSDB, 2000 apud PEDROZO & LIMA, 2001). No Brasil, o CONAMA através da Resolução nº 357/2005 estabelece o limite de 0,009 mg/L para as águas classificadas como doce (classe 1 e 2) e 0,013 mg/L (classe 3) e efluentes de qualquer fonte poluidora, inclusive o lixiviado, não pode conter mais que 1,0 mg/L de Cu, de acordo com a Resolução 397/2008 – CONAMA.

O cobre apresentou concentrações que comprometem os processos bioquímicos na nitrificação, segundo SILVA *et al.* (2005) (Apêndice XIV).

Os Apêndices II e IV ressaltam as importantes correlações do Cu com S⁻² ($\rho = 0,5990$) no ponto P₁; com Pb ($\rho = -0,6273$), cor verdadeira ($\rho = -0,6636$), temperaturas do lixiviado ($\rho = -0,7790$) e ambiente ($\rho = -0,7127$) no ponto P₂.

- **FERRO**

O ferro, apesar de não se constituir em um metal tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento de água, e é também padrão de emissão de efluentes e de classificação das águas naturais. Assim, a Resolução 397/2008 do CONAMA estabeleceu o limite de 15 mg/L para a concentração de ferro dissolvido em efluentes descarregados em corpos d'água. Pela Figura 4.25 observa-se que o teor de Fe dissolvido no chorume tratado no ponto de lançamento (P₄) e na tubulação que leva o efluente à lagoa de maturação (P₃) estão dentro das condições estabelecidas pela legislação ambiental durante o período de estudo.

Ao longo da série de lagoas, a concentração do Fe dissolvido diminuiu, o que caracteriza uma eficiência de remoção de 85%, em relação ao chorume bruto (P₁). Observa-se que ocorreram grandes oscilações na concentração do Fe entre os meses de novembro a março, principalmente para o lixiviado bruto (P₁), no entanto o efluente tratado nos pontos P₃ e P₄ apresentaram uma regularidade ao longo do período de estudo. A oscilação na concentração do metal constatada para os meses já referidos corresponde ao período de maior

precipitação pluviométrica. Há que se considerar que o Fe é oriundo provavelmente da argila usada na cobertura das células que sofreu uma percolação em consequência das chuvas.

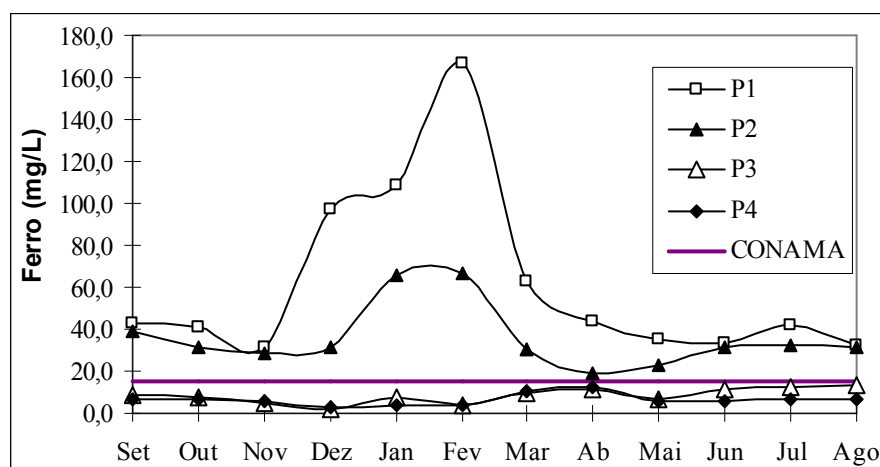


Figura 4.25. Variação temporal do ferro dissolvido

SOUTO & POVINELLI (2007) ao elaborarem uma caracterização do chorume gerado nos aterros sanitários brasileiros, onde reuniu dados disponíveis na literatura referentes aos lixiviados brasileiros (25 aterros) de nove estados, verificou que a concentração do ferro variou de 0,01 mg/L a 600mg/L (Tabela 2.4). BORGES (2006) caracterizando o chorume bruto do aterro controlado de Maringá, em operação desde 1970, observou-se que a concentração de Fe apresentou uma variação de 16,10mg/L a 831,60 mg/L, valores bastante superiores aos dados da nossa pesquisa.

Dentre as correlações observadas no ponto P₁ (Apêndice II) há destaque da associação do ferro com Mn ($\rho = 0,6713$) e Zn ($\rho = 0,6084$); do ferro com NKT ($\rho = -0,8818$) e N-NH₃ ($\rho = -0,7818$) no ponto P₂ (Apêndice IV), do ferro com S⁻² ($\rho = 0,6608$) no ponto P₃ (Apêndice VI) e associação negativa com temperatura do lixiviado ($\rho = -0,6727$) e do ambiente ($\rho = -0,7357$) e precipitação pluviométrica ($\rho = -0,6909$) no ponto P₄ (Apêndice VIII).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores médios dos níveis de Fe diferem significativamente em P₁ x P₂ e P₂ x P₃.

• MANGANÊS

O comportamento do manganês nas águas é muito semelhante ao do ferro em diversos aspectos. Assim, precipita como o ferro sobre louças metálicas e roupas, manchando-as com uma tonalidade escura. O excesso de manganês na dieta alimentar impede a atuação do ferro na produção da hemoglobina do sangue. Em doses altas, pode causar apatia, irritabilidade, dores de cabeça, insônia e fraqueza nas pernas. A origem desse manganês no chorume está

relacionada à presença de aço, ligas metálicas, baterias, tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes que foram aterrados e que solubiliza na forma de Mn^{+2} (forma mais solúvel) e Mn^{+4} (forma menos solúvel) (CETESB, 2004). As variações nas concentrações de manganês dissolvido no afluente e nos efluentes do sistema, no período de estudo estão apresentadas na Figura 4.26.

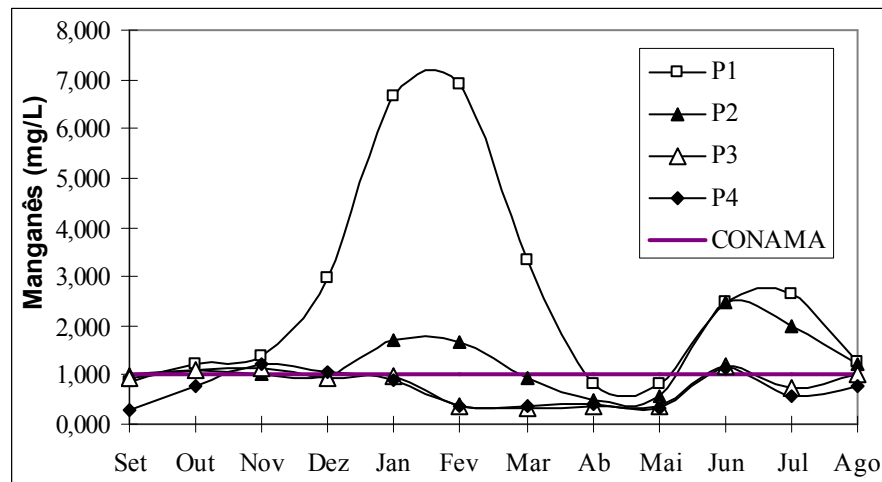


Figura 4.26. Variação temporal do manganês dissolvido

Ao longo da série de lagoas, observou-se uma redução na concentração do manganês, cujos valores médios foram: 2,61 mg/L para lixiviado bruto (P_1), 1,26 mg/L na tubulação de entrada para a lagoa facultativa (P_2), 0,78 mg/L na tubulação que conduz o lixiviado à lagoa de maturação (P_3) e 0,68 mg/L no ponto de lançamento ao corpo d'água (P_4). Isso permite afirmar que ocorreu uma eficiência na remoção de 74% em relação ao lixiviado bruto permitindo, assim, que o efluente tratado, no ponto de lançamento, atinja a concentração permitida pela legislação ambiental (Resolução 397/2008). Tal como a variação do Fe, o Mn dissolvido apresentou maiores oscilações no período de novembro a abril, principalmente para o lixiviado bruto (P_1), cujos picos corresponderam aos meses de janeiro e fevereiro, período de maior precipitação pluviométrica.

BORGES (2006) ao avaliar a composição do chorume bruto coletado na base do aterro de Maringá observou uma variação de 0,014 a 1,798 mg/L, cujos valores são menores quando comparados com os níveis de Mn da presente pesquisa, no ponto P_1 . SOUTO & POVINELLI (2007) verificaram que em 50% dos casos de aterros analisados, o nível de manganês oscilou de 0,04 a 2,52 mg/L (Tabela 2.4), salientando que as variações foram menores que os níveis encontrados na presente pesquisa em P_1 , cujas concentrações máxima e mínima foram 0,81 mg/L e 6,88 mg/L, respectivamente.

O manganês apresentou uma associação no ponto P₁ (Apêndice II) com Zn ($\rho = 0,8741$), NKT ($\rho = -0,6573$), N-NH₃ ($\rho = -0,6643$), N-NO₃⁻ ($\rho = -0,6643$) e temperatura do lixiviado ($\rho = 0,7302$). Em P₂ (Apêndice IV) foi observada a correlação com Ni ($\rho = 0,8273$), Zn ($\rho = 0,8273$), alcalinidade ($\rho = 0,6909$), ST ($\rho = 0,8273$), SST ($\rho = 0,7364$) e turbidez ($\rho = 0,6727$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores médios dos níveis de Mn diferem significativamente em P₁ x P₂ e P₂ x P₃.

• NÍQUEL

As concentrações do níquel no lixiviado bruto (P₁) variaram de 1,11 mg/L a 1,77 mg/L. A concentração média no P₁ foi de 1,44 mg/L e nos efluentes P₂, P₃ e P₄ foram observadas, respectivamente, as seguintes concentrações médias: 0,98 mg/L; 0,26 mg/L e 0,23 mg/L. Pela Figura 4.27 observa-se que o teor de Ni total no ponto de lançamento (P₄) está abaixo daquele estabelecido pela Resolução CONAMA 397/2008 e praticamente não há variação na concentração do metal nos pontos P₃ e P₄. SOUTO & POVINELLI (2007) afirmam que os dados disponíveis na literatura das características dos 25 aterros brasileiros apresentam uma concentração mínima de 0,03 mg/L e a máxima de 1,08 mg/L (Tabela 2.4).

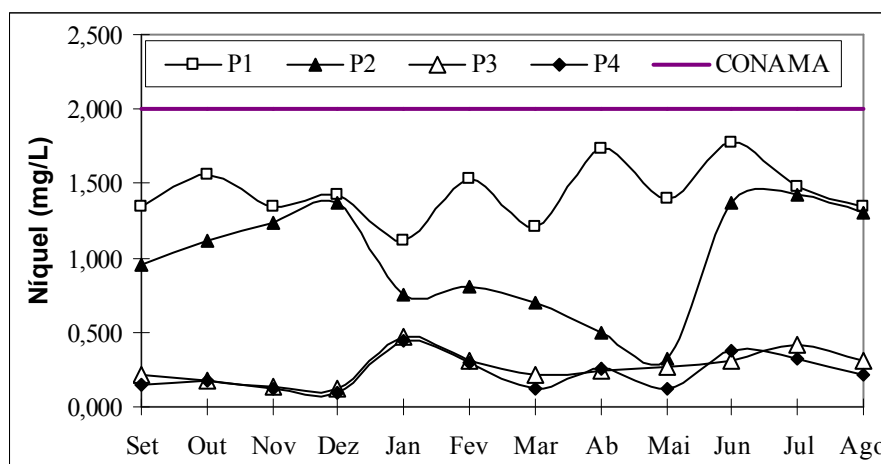


Figura 4.27. Variação temporal do níquel total

Sua aplicação é particularmente acentuada em galvanoplastia. Considerado ser suspeito de ser cancerígeno desde 1952 (MERLETTI *et al.*, 1991 apud TERRA FILHO & KITAMURA, 2006), o Ni foi incluído no grupo I dos agentes cancerígenos em 1990 pelo IARC (International Agency for Research on Cancer) (TERRA FILHO & KITAMURA, 2006).

O níquel apresentou valores em P₁ e P₂ que comprometem os processos bioquímicos de degradação da matéria carbonácea e em P₂, P₃ e P₄, concentrações que também apresentam comprometimento com a nitrificação (Apêndice XIV). Observou-se uma correlação negativa no ponto P₁ (Apêndice II) com cores aparentes ($\rho = -0,6014$) e verdadeiras ($\rho = -0,7483$) e DBO₅ ($\rho = -0,6713$) e no ponto P₂ (Apêndice IV) há associação com alcalinidade ($\rho = 0,800$), cor aparente ($\rho = 0,6273$), ST ($\rho = 0,9273$), SST ($\rho = 0,6273$), SDT ($\rho = 0,6182$) e turbidez ($\rho = 0,8909$). O Apêndice VI ressalta a correlação do Ni com NKT ($\rho = -0,7846$) e cor verdadeira ($\rho = -0,6585$) no ponto P₃, e o Apêndice VIII mostra a elevada associação positiva com Zn ($\rho = 0,9087$) e negativa com Pb ($\rho = -0,6895$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores nos níveis de Cr diferem significativamente em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

• ZINCO

As variações nas concentrações de Zn total no lixiviado estão apresentadas na Figura 4.28. A concentração média do metal no lixiviado bruto (P₁) foi de 1,61 mg/L, e nos efluentes P₂, P₃ e P₄ atingiram, respectivamente, os seguintes valores: 0,78 mg/L; 0,41 mg/L e 0,39 mg/L, evidenciando uma eficiência na remoção total de 76%. Assim, no ponto de lançamento (P₄), o efluente apresenta uma concentração abaixo daquele estabelecido pela Resolução 397/2008 – CONAMA. Situação semelhante pode ser observada em relação aos pontos P₂ e P₃, no entanto, no chorume bruto (P₁) há uma oscilação acentuada entre os meses de dezembro a fevereiro, que também foi o período de maior concentração das chuvas no município.

A presença de Zn nas amostras coletadas pode estar associada ao material proveniente da zincagem (processo de recobrimento de objetos de ferro ou de aço com uma camada de zinco, a fim de protegê-los contra a ferrugem) que foi aterrado ao longo dos anos.

SOUTO & POVINELLI (2007) afirmam que o valor mínimo observado foi de 0,01 mg/L e o máximo de 8 mg/L para as condições de 25 aterros brasileiros (Tabela 2.4). BORGES (2006) encontrou a variação de 0,014 mg/L a 0,093 mg/L para o chorume bruto do aterro controlado de Maringá (operando desde os anos 70) e para SISINNO & MOREIRA (1996) ocorreu uma variação de 0,67 mg/L a 0,68 mg/L no aterro controlado da cidade de Niterói (em operação desde 1983). CELERE *et al.* (2007) ao caracterizar as amostras de lixiviado do aterro sanitário de Ribeirão Preto verificou uma oscilação no nível de Zn de 1,822 mg/L a 5,898 mg/L, valores semelhantes ao da presente pesquisa. Quando comparados com os resultados obtidos por BORGES (2006) observa-se que o percolado gerado no aterro

sanitário de Paranavaí apresenta uma variação superior. Tais diferenças podem estar relacionadas à idade do aterro, uma vez que o aterro controlado de Maringá está em atividade desde os anos 70, ao contrário do aterro sanitário de Paranavaí que entrou em operação recentemente (2000). CELERE *et al.* (2007) afirmam que o processo de decomposição dos resíduos sólidos em aterros dura em média 15 anos, que faz precipitar muito dos metais presentes no lixiviado, acarretando uma redução na concentração dos mesmos na amostra líquida devido ao processo de precipitação. Tal fato pode explicar em parte as concentrações mais elevadas dos metais da presente pesquisa e aquela efetuada por CELERE *et al.*, (2007) em amostras de lixiviado.

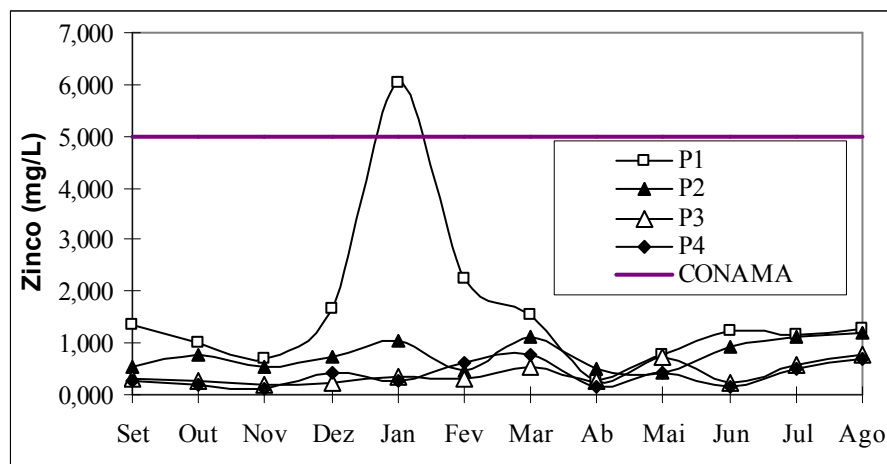


Figura 4.28. Variação temporal do zinco total

A concentração do Zn nos pontos P₁ e P₂ compromete os processos bioquímicos da degradação da matéria carbonácea e a nitrificação sofre um comprometimento mais acentuado nos pontos P₃ e P₄, uma vez que apresentam concentrações dentro dos limites estabelecidos no Apêndice XIV. O Apêndice II enfatiza a correlação moderada do zinco com a temperatura do lixiviado ($\rho = 0,7796$) no ponto P₁, no Apêndice IV (ponto P₂) há elevada associação do zinco com alcalinidade ($\rho = 0,8000$), ST ($\rho = 0,9273$) e turbidez ($\rho = 0,8909$). No ponto P₃ (Apêndice VI) observou-se uma correlação negativa com cor verdadeira ($\rho = -0,6585$) e com NKT ($\rho = -0,7846$).

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores dos níveis de Zn total diferem significativamente em P₁ x P₂ e P₂ x P₃.

4.1.2.14. COLIFORMES TERMOTOLERANTES

Os coliformes totais são bastonetes gram-negativos não esporagênicos, aeróbios ou anaeróbios, capazes de fermentar a lactose com produção de gás, em 24 horas a 48 horas. O grupo inclui cerca de 20 espécies, dentre as quais encontram-se bactérias do trato gastrointestinal dos homens, bem como de outros animais de sangue quente. Por essa razão, sua contagem é menos representativa como indicação de contaminação fecal do que a contagem de coliformes fecais (SILVA *et al.*, 2006; CHAGAS, 2000; BASTOS *et al.*, 2000).

O grupo de coliformes fecais tem a mesma definição do grupo de coliformes totais, porém são capazes de fermentar a lactose com produção de gás em 24 horas a 44,5° C. Presume-se que a população deste grupo seja constituída de alta proporção de *Escherichia coli*, que habita o trato intestinal do homem e de outros animais (SILVA *et al.*, 2006; BASTOS *et al.*, 2000). Diante disso, esses organismos têm sido largamente utilizados como indicadores de poluição das águas.

A Figura 4.29 mostra que a maior incidência de *E. coli* no lixiviado bruto (P₁) foi verificada no mês de dezembro atingindo uma concentração de 21.000 n° colônias/100 mL. A partir deste mês ocorre um decréscimo na quantificação do *E. coli* e o mês de abril registra menor detecção: 6000 n° colônias/100 mL. A variação populacional nos pontos P₂ foi de 1000 a 6000 n° colônias/100mL e no ponto de lançamento, ao longo do período de estudo, não foi detectada a presença de *E. coli*. Tal fato pode estar associado ao período de permanência do efluente na lagoa de maturação, cuja eficiência na remoção de coliformes é bastante elevada (METCALF & EDDY, 2003).

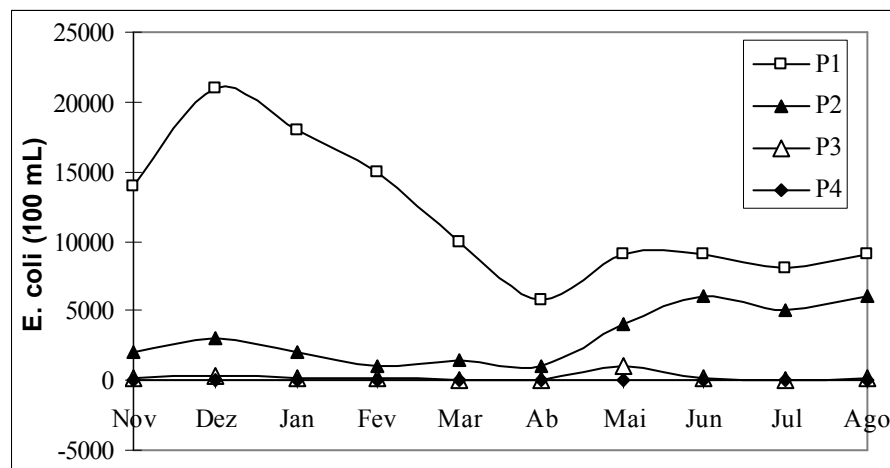


Figura 4.29. Variação temporal do *E. coli*

As correlações do *E. coli* no ponto P₁ (Apêndice I) que mostraram ser mais expressivas envolveram os parâmetros DBO₅ ($\rho = 0,961$) e precipitação pluviométrica ($\rho = 0,853$). Outras correlações fracamente associadas foram representadas por S⁻² ($\rho = -0,685$), ST

($\rho = 0,628$) e SDT ($\rho = 0,596$). No ponto P₂ (Apêndice III), o *E. coli* correlacionou-se com DBO₅ ($\rho = 0,636$), N-NO₃⁻ ($\rho = 0,787$), temperaturas do ambiente ($\rho = 0,815$) e do lixiviado ($\rho = 0,677$) e precipitação pluviométrica ($\rho = 0,664$).

A Figura 4.30 apresenta a variação populacional do grupo de coliformes termotolerantes totais durante o período de pesquisa. Analisando-a na entrada e na saída da estação de tratamento, observa-se uma redução na quantificação dos coliformes do P₁ a P₄. O nível de coliformes termotolerantes totais foi mais elevado no mês de dezembro, e o mês de abril apresentou os menores índices em todos os pontos amostrados. Os níveis de coliformes termotolerantes estão dentro dos limites estipulados pela Resolução 357/2005, que estabelece que não deverá exceder um limite de 10³ coliformes termotolerantes por 100 mL em pelo menos seis amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral, para um corpo receptor de água doce de classe 2 (Portaria 19/92 – SUREHMA, SUDERHSA, 2007).

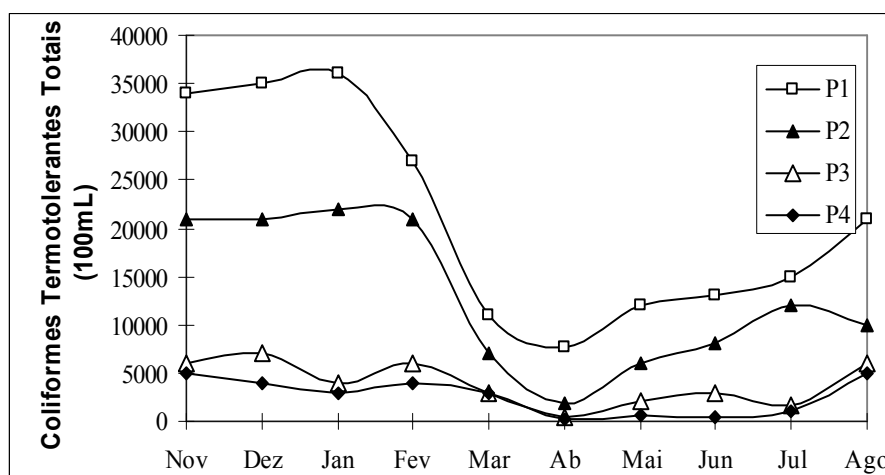


Figura 4.30. Variação temporal dos coliformes termotolerantes totais

Reafirmando o que já foi exposto, os coliformes totais carecem de maior significado sanitário na avaliação da qualidade dos efluentes e das águas naturais (BASTOS *et al.*, 2000). O indicador mais preciso de contaminação fecal é a *E. coli*, pois a presença dessa população, no mínimo indicaria a contaminação de origem animal de sangue quente, os quais podem ser vetores de agentes patogênicos ao ser humano. Assim, a Resolução 357/2005 do CONAMA, sugere a determinação de *E. coli* como indicador mais preciso da contaminação biológica.

A análise de variância (Apêndice XIII) mostrou que os valores dos níveis de *E. coli* e coliformes termotolerantes totais diferem significativamente em P₁ x P₂; P₂ x P₃ e P₃ x P₄.

4.2. CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO

A caracterização do efluente revelou muitos parâmetros críticos, que podem promover prejuízos para o corpo receptor, dentre eles, alta concentração de nitrogênio amoniacal, elevada presença de sólidos, DQO na faixa de 3000 mg/L e razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) inferior a 0,30, indicando a recalitrância do lixiviado. Assim, o processo oxidativo avançado (Reagente Fenton) e também o coagulante à base de tanino, foram estudados isoladamente como formas de tratamento, de maneira a encontrar as condições que permitissem um efetivo aumento da biodegradabilidade do lixiviado.

4.3. TRATAMENTO DO LIXIVIADO: PROCESSO FENTON

4.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

As amostras de lixiviado bruto (P₁) empregadas no estudo da tratabilidade do lixiviado pelo Reagente Fenton apresentaram as características apresentadas na Tabela 4.1. Tal como ocorreu durante o período de monitoramento, os parâmetros determinados nesta etapa mostraram que o lixiviado é alcalino, de cor intensa e razão DBO₅/DQO é igual a 0,268, evidenciando que o tratamento biológico se torna deficiente em virtude da recalitrância do lixiviado (características com chorume maduro) (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; KJELDSEN *et al.*, 2002; RIVAS *et al.*, 2004; MORAIS, 2005). Além disso, o lixiviado apresentou concentração relativamente elevada de nitrogênio amoniacal, quando comparado com os dados obtidos por BORGES (2006) e também fora dos limites estabelecidos pela Resolução 397/2008, do CONAMA.

Tabela 4.1. Características do lixiviado empregado no tratamento com reagente Fenton

Lixiviado			Lixiviado		
Parâmetros	unidade	bruto	Parâmetros	unidade	bruto
temperatura	°C	23	Al	mg/L	12,75
pH	-	7,9	As	mg/L	2,26
turbidez	UNT	178	Ba	mg/L	4,18
cor real	mg Pt/L	4230	Cd	mg/L	0,03
cor aparente	mg Pt/L	6211	Ca	mg/L	25,89
alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1229	Pb	mg/L	0,58
DQO	mg O ₂ /L	2501	Cr	mg/L	0,61
DBO ₅	mg O ₂ /L	651	Co	mg/L	0,63
cloreto	mg/L	15,32	Cu	mg/L	0,78
P-total	mg/L	10,91	Fe	mg/L	61,50
N-amoniacal	mg/L	995	Mn	mg/L	5,12
N-nitrato	mg/L	4,75	Hg	mg/L	0,09
N-nitrito	mg/L	68	Ni	mg/L	1,05
sólidos suspensos totais	mg/L	790	Ag	mg/L	0,087
sólidos dissolvidos totais	mg/L	3102	Na	mg/L	126,18
sulfeto total	mg/L	1,03	Se	mg/L	3,75
sulfato total	mg/L	39,40	Zn	mg/L	4,80

4.3.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON

Os resultados do estudo da influência dos fatores: razão $[DQO]:[H_2O_2]$, razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, pH e tempo de reação no tratamento do lixiviado submetido ao reagente Fenton avaliado através do planejamento fatorial 2^4 , tendo como variáveis resposta o percentual de remoção de DQO e o volume do lodo gerado estão apresentados na Tabela 4.2. Estes resultados representam a média dos ensaios realizados em cada condição de operação (com três réplicas). Os testes foram efetuados sob as condições consideradas ideais.

Tabela 4.2. Resultados dos experimentos de oxidação pelo reagente Fenton

Ensaio	Final da etapa de oxidação	Final da etapa de precipitação		
	% de remoção de DQO	H ₂ O ₂ residual (mg/L)	volume de lodo (mL)	% de remoção de DQO
1	72	3,10	73	82,47
2	76	2,50	79	87,74
3	71	2,50	42	82,70
4	70	2,40	51	83,03
5	70	3,00	49	80,67
6	78	3,10	130	87,36
7	65	3,00	30	73,24
8	80	4,00	62	82,47
9	80	4,10	61	82,86
10	81	2,80	129	84,74
11	76	2,10	36	78,63
12	79	3,20	72	81,10
13	73	3,50	51	79,86
14	81	3,70	101	85,40
15	72	2,90	31	78,33
16	81	4,30	58	83,56
17	80	3,60	44	82,76
18	75	3,10	41	81,03
19	75	3,00	42	80,03
20	76	3,10	41	81,74

4.3.2.1. VARIÁVEL RESPOSTA: REMOÇÃO DE DQO

A análise de variância efetuada para avaliação da influência dos fatores na variável resposta remoção de DQO está apresentada na Tabela 4.3, sendo que os termos não significantes, a um nível de significância de 5% foram excluídos. Esta análise revelou que as razões $[DQO]:[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e o pH, e os efeitos de interação entre $[DQO]:[H_2O_2]$ x pH; $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ x pH e tempo x pH, afetaram a remoção de DQO (P-valor <0,05), indicando também que o fator tempo não foi significativo no processo estudado.

Tabela 4.3. Análise de variância para a remoção de DQO

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
[DQO]:[H ₂ O ₂]	1	219,4076	219,4076	42,78	<0,0001
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	1	173,6939	173,6939	33,87	<0,0001
pH	1	18,1269	18,1269	3,53	0,0025
[DQO]:[H ₂ O ₂] x pH	1	66,059	66,059	12,88	0,008
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²] x pH	1	10,1743	10,1743	0,03	0,003
pH x tempo	1	27,1387	27,1387	5,29	0,0294
resíduo	50	256,4456	5,1289		
total corrigido pela média	59	788,2093			
R ²	0,6747				
% da média de remoção de DQO	67,50%				

A Tabela 4.4 mostra os efeitos estimados dos principais fatores e de suas interações no percentual de remoção de DQO, indicando que as razões [DQO]:[H₂O₂] e [H₂O₂]:[Fe⁺] foram os fatores mais significantes na oxidação do lixiviado pelo reagente Fenton.

Tabela 4.4. Estimativa dos efeitos principais dos fatores e dos efeitos de interações na remoção de DQO.

Fatores	Efeito estimado/erro padrão
[DQO]:[H ₂ O ₂]	2,3210 ± 0,3493
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	-1,7205 ± 0,3493
pH	-0,8044 ± 0,3493
[DQO]:[H ₂ O ₂] x pH	1,3214 ± 0,3425
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²] x pH	0,0631 ± 0,3425
pH x tempo	0,7835 ± 0,3425

As porcentagens médias de remoção de DQO para os níveis de fatores estão representadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Percentual médio de remoção de DQO para os níveis de fatores ($\alpha = 0,05$)

Níveis	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH
-1	79,845	83,887	81,361
+1	84,425	79,132	82,908

A Figura 4.31 apresenta os efeitos dos níveis dos fatores principais na variável resposta de forma a auxiliar na interpretação prática dos resultados. Pode-se observar por esta figura que a porcentagem de remoção de DQO foi influenciada positivamente pelo aumento da variável razão [DQO]:[H₂O₂] e pH e negativamente pelo aumento das variáveis [H₂O₂]:[Fe⁺²]. Pode-se observar ainda que uma mudança nos níveis de cada fator gerou uma

variação diferente na eficiência do processo. Um aumento na razão $[DQO]:[H_2O_2]$ de 1:3 para 1:10 produziu um aumento na eficiência do processo de 4,60% (Figura 4.31.a) . Por outro lado, um aumento na razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ de 3:1 para 10:1 reduziu a eficiência do processo em 4,75% (Figura 4.31.b) e um aumento no pH de 3 para 5 gerou, também, um aumento na eficiência em 1,6% (Figura 4.31.c). Com o objetivo de averiguar se as diferenças entre os níveis dos fatores eram estatisticamente significantes e determinar aqueles que gerariam um efeito mais pronunciado na resposta foi aplicado o teste de Tukey (BENATTI, 2005). Este revelou que há diferença entre as médias dos dois níveis dos fatores X_1 , X_2 e X_3 . Isso significa que há diferença entre a remoção de DQO utilizando a razão $[DQO]:[H_2O_2]$ de 1:3 para 10:1, a razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ de 3:1 para 10:1 e o pH de 3 para 5.

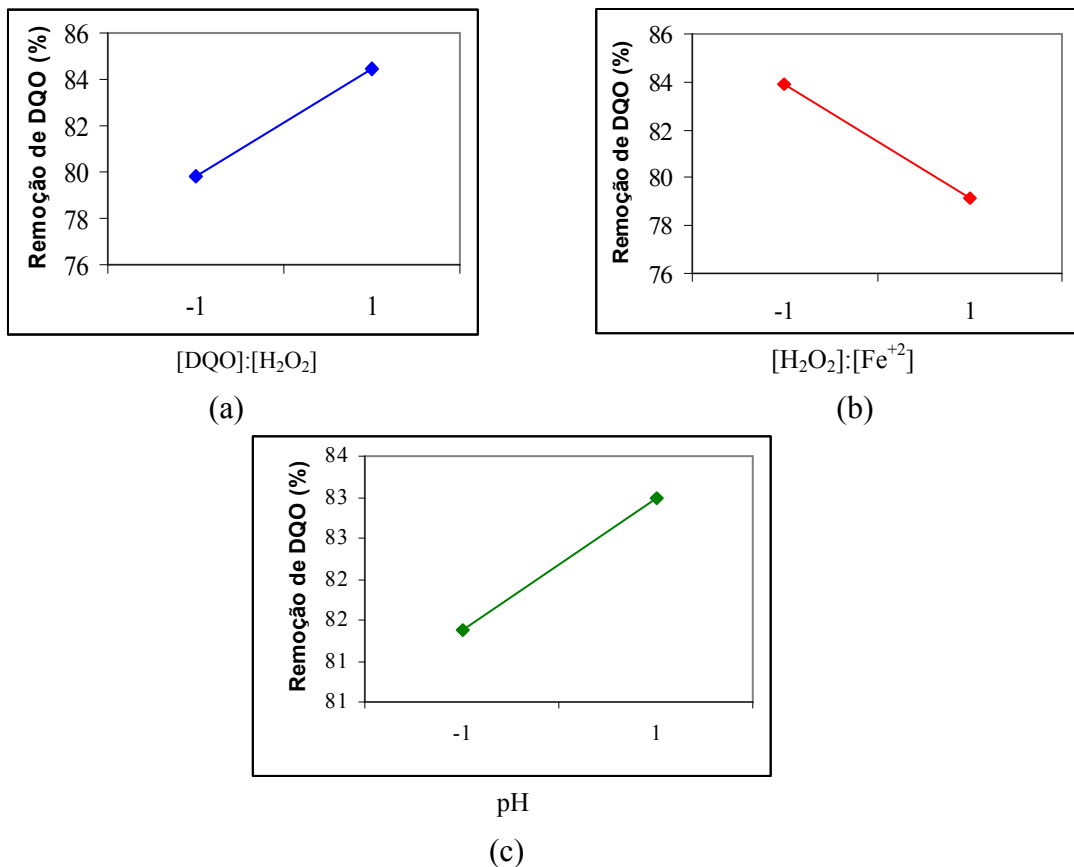


Figura 4.31. Efeito dos fatores na remoção de DQO

Um modelo matemático, tipicamente representado pela equação 3.6, para validar os resultados obtidos por meio da variância e a análise dos resultados obtidos resultou na equação 4.1.

$$\hat{y} = 81,9866 + 2,3210X_1 - 1,7205X_2 - 0,8044X_3 + 1,3214X_1.X_3 + 0,0631X_2.X_3 + 0,7835X_3.X_4 \quad (\text{equação 4.1})$$

O modelo representa cerca de 68% da variabilidade no percentual de remoção de DQO. Os valores medidos e os valores preditos obtidos a partir da equação 4.1 estão representados na Figura 4.32, mostrando que o modelo proposto é adequado para prever a remoção de DQO, revelando um bom ajuste.

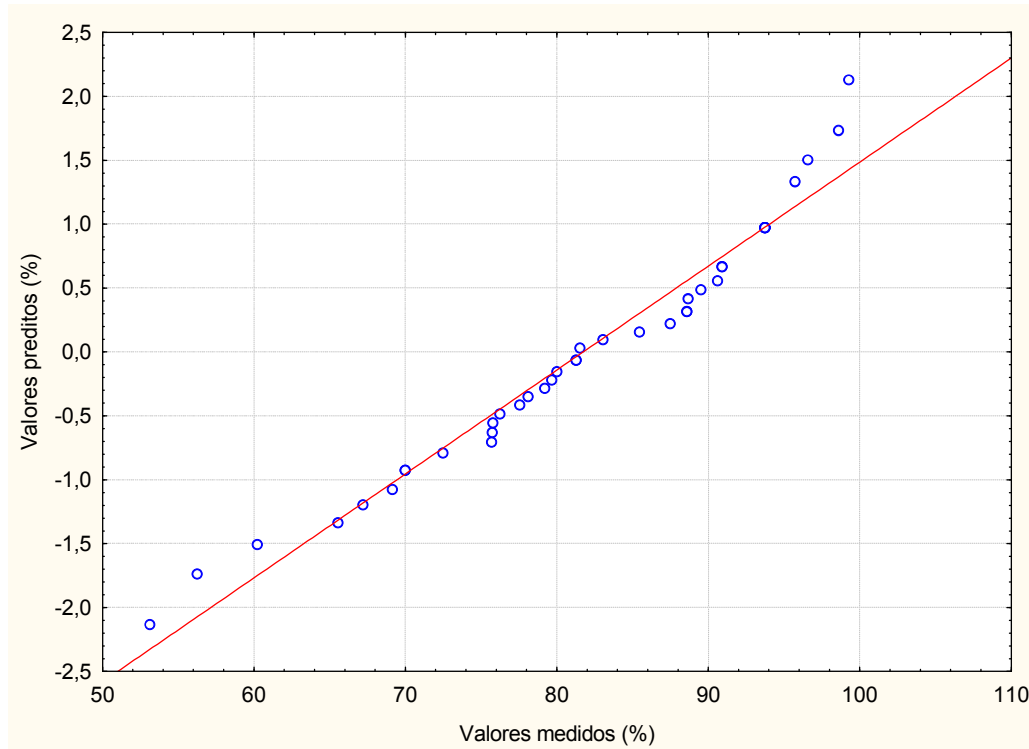


Figura 4.32. Valores medidos versus valores preditos

Para determinar a condição de operação ótima do processo, determinou-se a direção onde a porcentagem de remoção de DQO aumenta rapidamente, indicada graficamente pelas superfícies de respostas em função dos fatores considerados significantes. Pode-se observar a partir da Figura 4.33a que um aumento na razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e no pH resultou um aumento na eficiência de remoção de DQO. A Figura 4.33b mostra que um aumento na razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e uma redução na razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ faz gerar um aumento na eficiência na remoção de DQO, e um aumento no pH e redução na razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ observou-se um acréscimo na eficiência de remoção do DQO (Figura 4.33c). As melhores combinações visualizadas a partir da análise das superfícies de resposta (Figura 4.33) mostram que estes dados são coincidentes com os resultados obtidos pelo teste de Tukey (Tabela 4.5) a um nível de significância de 5%, indicando, assim, que a combinação descrita na Tabela 4.6 promove uma remoção de DQO de forma mais eficiente.

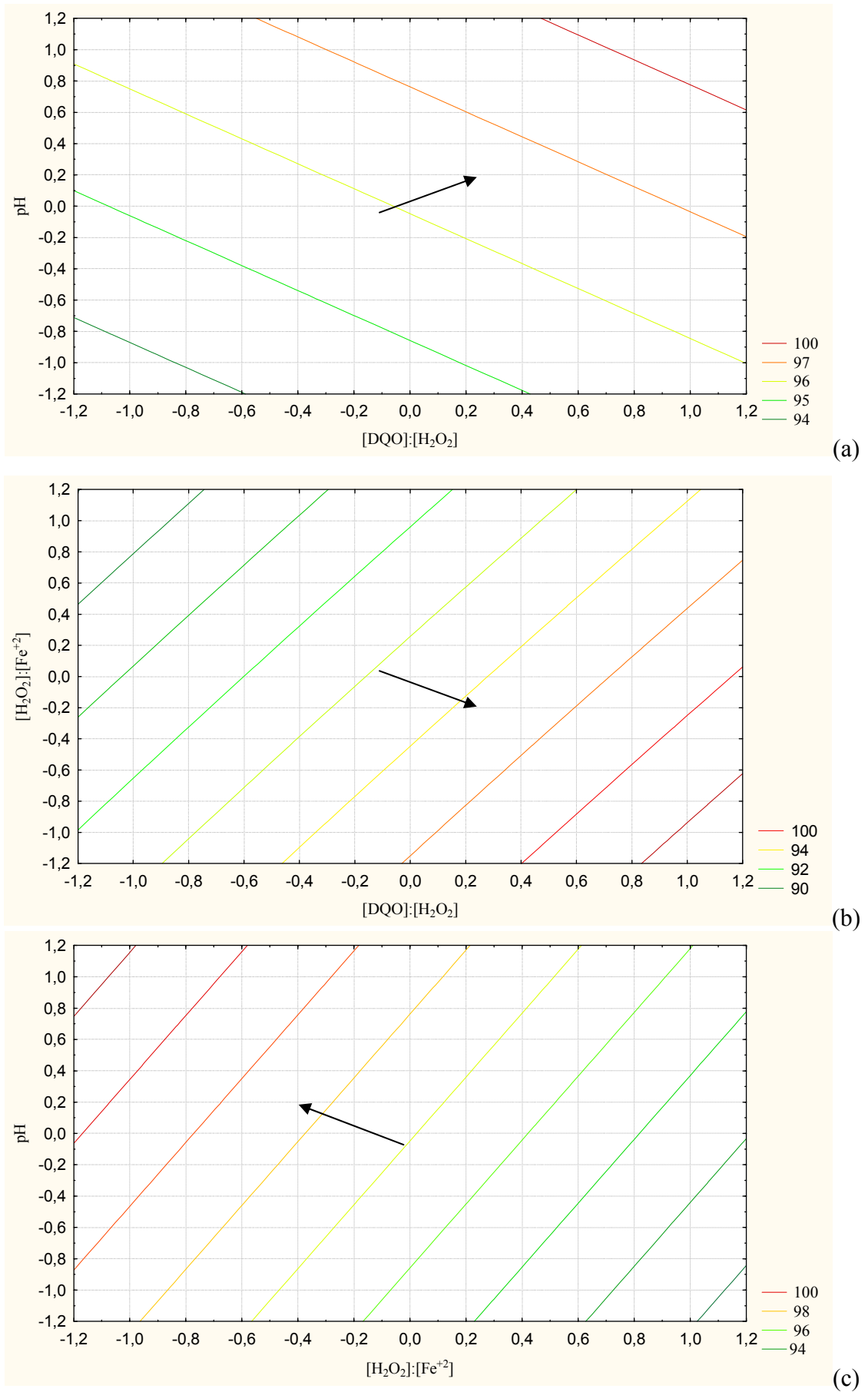


Figura 4.33. Curvas de nível para 5% de remoção de DQO em função: (a) da razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e pH; (b) da razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$; (c) das razões $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e pH

Tabela 4.6. Combinação dos níveis de fatores para a remoção máxima de DQO

Nível	Combinação de fatores		
	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe]	pH
	+1	-1	+1

4.3.2.2. VARIÁVEL RESPOSTA: VOLUME DE LODO GERADO

A análise de variância tendo como variável resposta o volume de lodo gerado no tratamento está apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Análise de variância para a variável resposta – volume de lodo gerado

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
[DQO]:[H ₂ O ₂]	1	17941,3334	17941,3334	96,84	<0,0001
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	1	15914,0834	15914,0834	85,89	<0,0001
pH	1	176,3334	176,3334	0,95	0,0022
tempo	1	102,0834	102,0834	0,55	0,4613
[DQO]:[H ₂ O ₂] \times [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	1	1925,3334	1925,3334	10,39	0,0022
pH x tempo	1	1365,3343	1365,3343	7,37	0,0090
resíduo	52	9634,40	5762,6576	31,10	
total corrigido pela média	59	49972,9834			
R ²	0,8072				
% de volume médio de volume de lodo	80,7 mL				

A análise de variância indicou que a razão [DQO]:[H₂O₂], a razão [H₂O₂]:[Fe⁺²] e o pH e os seus efeitos de interação [DQO]:[H₂O₂] \times [H₂O₂]:[Fe⁺²] e pH x tempo afetaram significativamente (P-valor < α = 0,050) a geração de lodo, com um nível de significância de 5%, indicando assim, que existe interação entre os fatores e estes não afetaram independentemente a resposta.

A Tabela 4.8 apresenta os efeitos estimados dos fatores principais e de suas interações na geração do lodo.

Tabela 4.8. Estimativa dos efeitos principais dos fatores e dos efeitos de interações no volume de lodo gerado.

Fatores	Efeito estimado/erro padrão
[DQO]:[H ₂ O ₂]	19,3334 \pm 1,9646
[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	-18,2083 \pm 1,9646
pH	-1,9166 \pm 1,9646
tempo	1,4583 \pm 1,9646
[DQO]:[H ₂ O ₂] x [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	-6,3334 \pm 1,9646
pH x tempo	-5,3334 \pm 1,9646

De acordo com o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%, há diferença entre as médias dos dois níveis dos fatores $[DQO]:[H_2O_2]$, $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e pH. Assim, há diferença no volume de lodo gerado empregando a razão $[DQO]:[H_2O_2]$ de 1:3 para 10:1, a razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ de 3:1 para 10:1 e o pH de 3 para 5. Para auxiliar na interpretação prática dos resultados, apresenta-se a Figura 4.34 que analisa os efeitos dos níveis de fatores.

Pode-se observar pela Figura 4.34 que o volume médio de lodo gerado no tratamento foi influenciado positivamente pelo aumento das variáveis razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e negativamente pelo acréscimo da variável razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e pH.

No planejamento fatorial é útil considerar a relação da variável resposta em termos de um modelo matemático, tal como uma função resposta. Um modelo matemático, tipicamente representado pela equação 3.6 em termos de variáveis codificadas X_i foi reduzido para a forma representada pela equação 4.2.

$$\hat{y} = 60,9833 + 19,3334X_1 - 18,2083X_2 - 1,9167X_3 - 6,3334X_1.X_2 - 5,0833X_3.X_4$$

(equação 4.2)

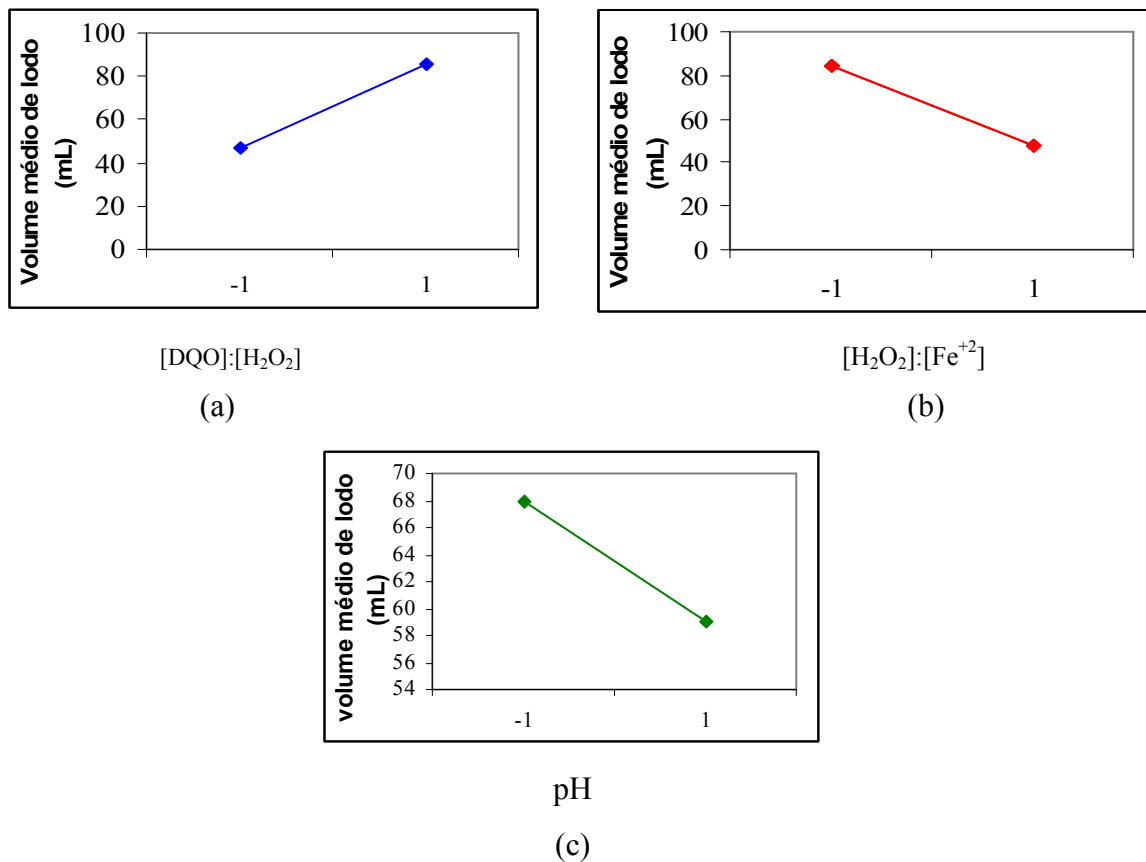


Figura 4.34. Volume médio gerado em cada um dos níveis dos fatores

A adequação do modelo de análise de variância foi efetuada por meio da análise de resíduos, cujo gráfico da probabilidade normal está representado na Figura 4.35. Observou-se que os pontos centrais estão localizados, de forma aproximada, ao longo da reta, o que indica que os componentes dos erros do modelo seguem uma distribuição normal.

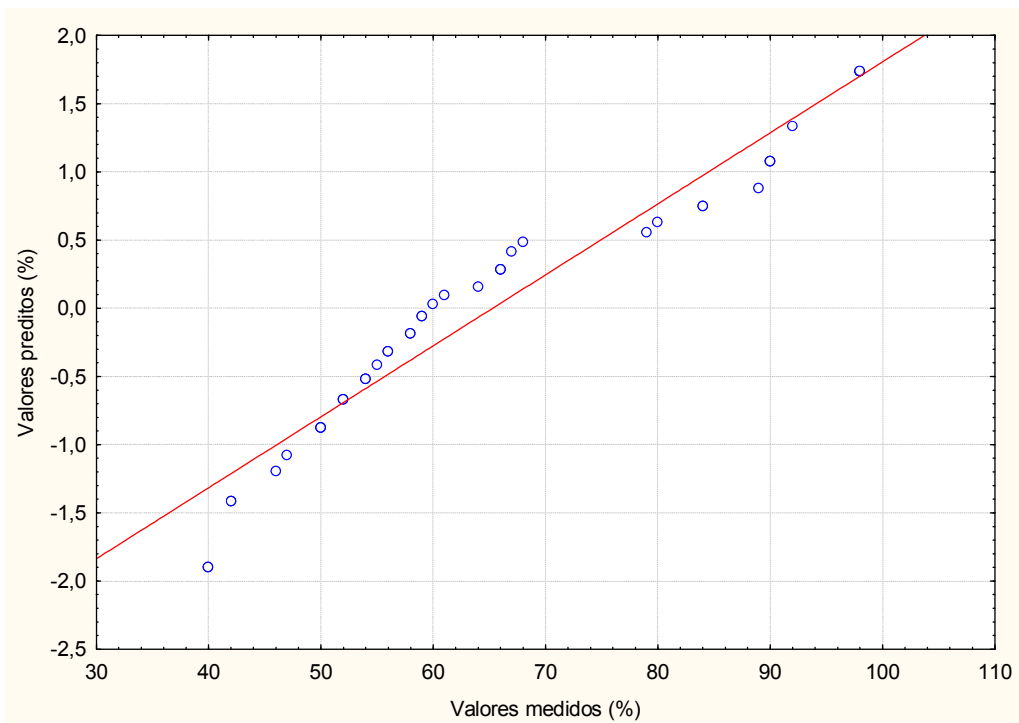


Figura 4.35. Gráfico da probabilidade normal para o volume de lodo gerado.

A Figura 4.36 representa graficamente a superfície de respostas em função dos fatores: razões $[DQO]:[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e pH, razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e pH. Observa-se pela Figura 4.36a que um aumento na razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ e no nível de pH resultou em menor volume de lodo gerado. A Figura 4.36b destaca que uma redução na razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e um acréscimo no valor do pH faz gerar menos volume de lodo, e um decréscimo na razão $[DQO]:[H_2O_2]$ e aumento na razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ acarreta a formação mínima no volume de lodo (Figura 4.36c).

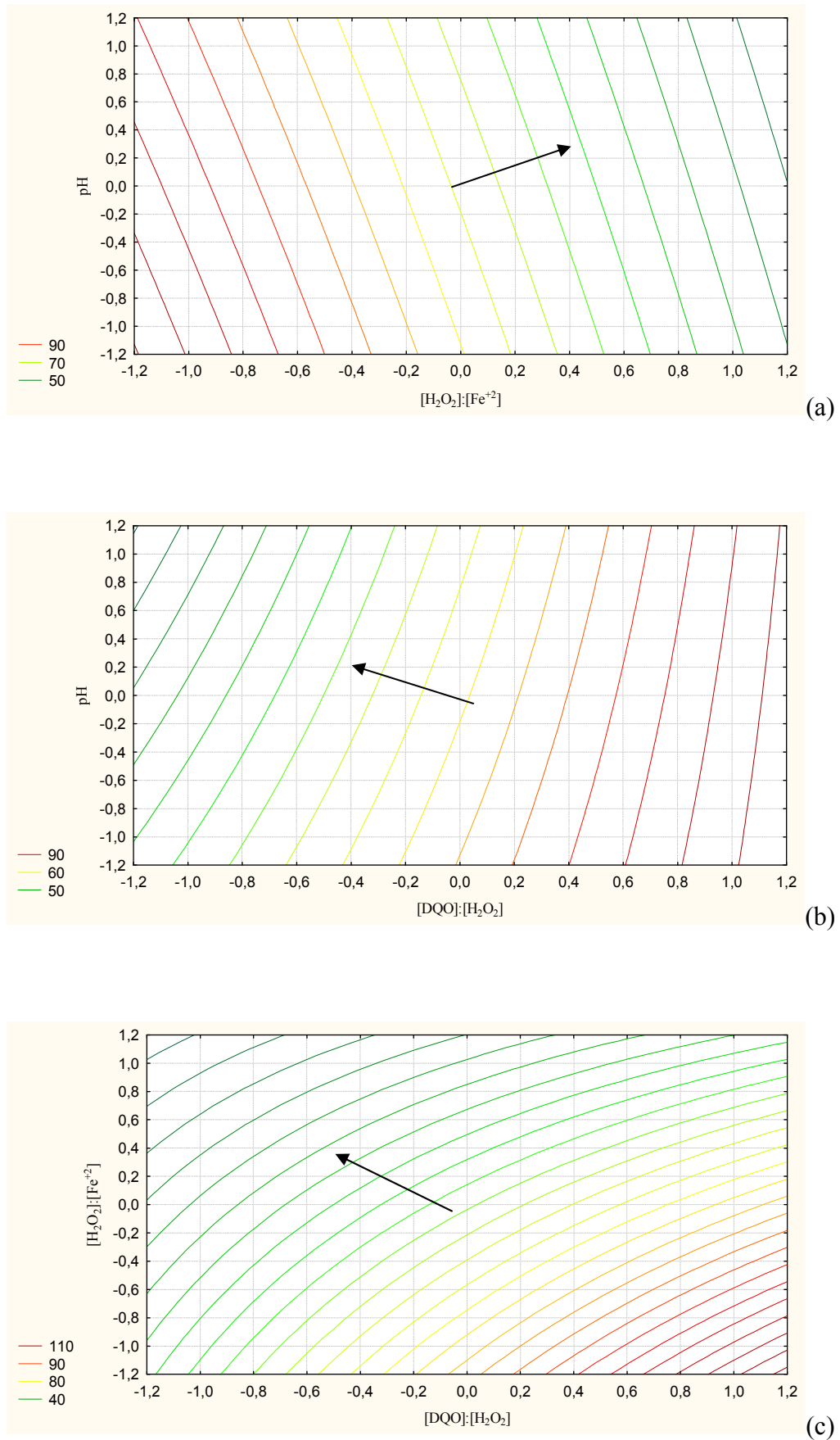


Figura 4.36. Curvas de nível para o volume de lodo gerado em função: (a) da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ e pH; (b) $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ e pH; (c) das razões $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$.

Pela Figura 4.36, pode-se identificar os níveis dos fatores que acarretam a geração mínima de volume de lodo, cuja combinação ótima está representada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Combinação dos níveis de fatores para a geração mínima de volume de lodo

Nível	Combinação de fatores		
	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH
	-1	+1	+1

4.3.2.3. COMBINAÇÃO DOS NÍVEIS DE FATORES PARA AS VARIÁVEIS ANALISADAS

Esta etapa consistiu em avaliar as variáveis respostas, com o objetivo de determinar qual é a condição de operação do processo que levará à obtenção de um valor ótimo para a variável resposta. Analisando os dados obtidos e discutidos em itens anteriores, verificou-se que as condições em que se alcançaram as respostas mais otimizadas individualmente e resultantes da combinação dos resultados obtidos foram (Tabela 4.10):

Tabela 4.10. Condições para cada variável resposta

Variável resposta	Fatores			
	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH	tempo
DQO	+1	-1	+1	
Volume de lodo	-1	+1	+1	
Combinação	+1	-1	+1	-1

A otimização das variáveis respostas em relação aos fatores [DQO]:[H₂O₂] e [H₂O₂]:[Fe⁺²] resultou em níveis inversos para duas respostas. Uma vez que o objetivo foi a maximização na remoção de DQO, que é um dos parâmetros de controle no lançamento no meio ambiente foi a condição escolhida. A variável tempo não foi significativa na condução dos experimentos, assim, foi selecionado o nível mais baixo, por ser economicamente viável como forma de tratamento (ARAÚJO, 2008; BENATTI, 2005).

A partir das condições descritas na Tabela 4.10, o objetivo foi aproximar do ponto ótimo de forma mais rápida e econômica possível com o método da máxima inclinação ascendente, proposto por WERKEMA & AGUIAR, 1996 apud BENATTI, 2005. A partir do

ponto central do modelo, foram atribuídos incrementos sequenciais ΔX_1 , ΔX_2 , ΔX_3 e ΔX_4 aos fatores $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$, pH e tempo, respectivamente, até que seja encontrada uma região onde não é observado nenhum aumento na variável resposta. Os incrementos foram efetuados na direção e no sentido em que ocorreu o aumento máximo da variável resposta, por meio da promoção, nos fatores do processo, de acréscimos proporcionais aos coeficientes de regressão (ARAÚJO, 2008). A Tabela 4.11 apresenta a matriz dos experimentos efetuados na direção de máxima inclinação ascendente, observando que o pH foi limitado ao valor máximo determinado inicialmente.

Tabela 4.11. Matriz de experimentos efetuados na busca do ponto máximo (Reagente Fenton)

Incrementos	$[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$	pH	Tempo (h)
Origem	1:6,5	6,5:1	4,0	1,5
Δ	+0,5	-0,35	+0,5	-
Origem + Δ	1:7,0	6,15:1	4,5	2,0
Origem + 2 Δ	1:7,5	5,80:1	5,0	2,0
Origem + 3 Δ	1:8,0	5,45:1	5,0	2,0
Origem + 4 Δ	1:8,5	5,10:1	5,0	2,0
Origem + 5 Δ	1:9,0	4,75:1	5,0	2,0
Origem + 6 Δ	1:9,5	4,40:1	5,0	2,0
Origem + 7 Δ	1:10,0	4,05:1	5,0	2,0

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados obtidos na nova condição de operação.

Tabela 4.12. Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente

Incrementos	$[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$	pH	Tempo (h)	Remoção de DQO (%)	Volume de lodo (mL)
Origem	1:6,5	6,5:1	4,0	1,5	-	-
Δ	+0,5	-0,35	+0,5	-	-	-
Origem + Δ	1:7,0	6,15:1	4,5	2,0	79	79
Origem + 2 Δ	1:7,5	5,80:1	5,0	2,0	80	80
Origem + 3 Δ	1:8,0	5,45:1	5,0	2,0	91	78
Origem + 4 Δ	1:8,5	5,10:1	5,0	2,0	87	84
Origem + 5 Δ	1:9,0	4,75:1	5,0	2,0	91	80
Origem + 6 Δ	1:9,5	4,40:1	5,0	2,0	90	82
Origem + 7 Δ	1:10,0	4,05:1	5,0	2,0	88	81

Pelos resultados obtidos constatou-se que o aumento máximo da variável resposta (maior remoção de DQO e menor volume de lodo gerado) foi alcançado nas seguintes combinações: razão $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:8,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 5,45:1$; pH = 5,0 e tempo de 2,0

horas. Uma vez verificado que o tempo de reação não é fator significativo neste processo, novos experimentos foram realizados, partindo do ponto central, porém reduzindo o tempo de reação para 1 hora, cuja matriz está representada na Tabela 4.13 e os resultados na Tabela 4.14.

Tabela 4.13. Matriz de ensaios efetuados na busca de ponto máximo

Incrementos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH	Tempo (h)
Origem	1:6,5	6,5:1	4,0	1,0
Δ	+0,5	-0,35	+0,5	-
Origem + Δ	1:7,0	6,15:1	4,5	1,0
Origem + 2 Δ	1:7,5	5,80:1	5,0	1,0
Origem + 3 Δ	1:8,0	5,45:1	5,0	1,0
Origem + 4 Δ	1:8,5	5,10:1	5,0	1,0
Origem + 5 Δ	1:9,0	4,75:1	5,0	1,0
Origem + 6 Δ	1:9,5	4,40:1	5,0	1,0
Origem + 7 Δ	1:10,0	4,05:1	5,0	1,0

Tabela 4.14. Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente

Incrementos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	pH	Tempo (h)	Remoção de DQO (%)	Volume de lodo (mL)
Origem	1:6,5	6,5:1	4,0	1,5	-	-
Δ	+0,5	-0,35	+0,5	-	-	-
Origem + Δ	1:7,0	6,15:1	4,5	1,0	80	80
Origem + 2 Δ	1:7,5	5,80:1	5,0	1,0	82	80
Origem + 3 Δ	1:8,0	5,45:1	5,0	1,0	91	72
Origem + 4 Δ	1:8,5	5,10:1	5,0	1,0	92	72
Origem + 5 Δ	1:9,0	4,75:1	5,0	1,0	91	80
Origem + 6 Δ	1:9,5	4,40:1	5,0	1,0	90	72
Origem + 7 Δ	1:10,0	4,05:1	5,0	1,0	90	79

Observou-se que as condições otimizadas foram resultantes das seguintes combinações: razão [DQO]:[H₂O₂] = 1:8,5; [H₂O₂]:[Fe⁺²] = 5,10:1; pH = 5,0 e tempo de 1 hora, com remoção de 92% de DQO e geração de 72 mL de lodo.

Segundo LANGE *et al.* (2006), a definição da faixa de dosagem e sua eficiência variam de acordo com a idade do lixiviado. Assim, a razão [DQO]:[H₂O₂] = 1:8,5 na qual foram obtidas as melhores respostas para a eficiência média de remoção de DQO (92%) e geração de menor volume de lodo (72 mL) foi menor do que a faixa pesquisada por TRUJILLO *et al.* (2006) que foi de 1:10, que promoveu a remoção de DQO na faixa de 75 a 77% no tratamento de lixiviado de resíduos urbanos na cidade espanhola.

Em relação à razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 5,10:1$ que também gerou eficiência mais elevada na remoção de DQO e menor volume de lodo é bastante inferior àquela obtida por LANGE *et al.* (2006) que indicou uma razão de 10:1, com $\text{pH} = 5$. Para ALVES (2004), a faixa típica de relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ é bastante ampla, de 5:1 a 25:1 (este planejamento foi tomado como referência), ressaltou porém, que a temperatura não deve ultrapassar 40°C , porque a eficiência de utilização de H_2O_2 é reduzida devido a sua acelerada decomposição em oxigênio e água.

LOPEZ *et al.* (2004) ao pesquisarem o tratamento do lixiviado dos resíduos urbanos proveniente da cidade italiana observou que a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ foi de 12:1, em $\text{pH} = 3$ e tempo de reação de 2 horas, como forma de pré-tratamento, o que possibilitaria, posteriormente, um eficiente tratamento biológico. Ao pesquisar o lixiviado com mais idade (maduro), DENG (2007) observou um que a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 3:1$ foi eficaz na remoção de 61% de DQO. ZHANG *et al.* (2005), ao estudar a otimização do processo Fenton no tratamento de lixiviado maduro do Centro de Administração de Resíduos Sólidos da cidade americana de Sandtown, afirmaram que a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 5:1$ foi eficaz na remoção da cor.

A eficiência do processo Fenton é altamente dependente do pH , e pode ser apontado, segundo BENATTI (2005), como a variável mais importante nos sistemas de oxidação pelo reagente de Fenton. BISHOP *et al.* (1968) apud BENATTI (2005) apontam a faixa de pH de 3 a 5 como aquela em que se obtém a máxima eficiência de oxidação. Assim, o pH determinado como sendo ótimo está no limite dessa faixa, porém acima deste valor a decomposição do H_2O_2 é rapidamente aumentada e a remoção de DQO é reduzida, não apenas pela decomposição do H_2O_2 , mas também pela desativação do íon ferroso como catalisador, com a formação de complexos de hidróxido férrico (BENATTI, 2005). GOGATE & PANDIT (2004) apud MORAIS (2005), em revisão sobre o assunto, apresentam a faixa de pH de 3 a 4 como a ideal para as reações de Fenton. KANG & HWANG (2000) recomendam o pH na faixa de 6 a 9 no tratamento de lixiviados não-biodegradáveis oriundos de aterros sanitários, BATARSEH *et al.* (2007) indicam valores entre 3 a 5 para os mesmos tipos de efluentes e AMUDA (2005) afirma que o pH na faixa de 3 a 4 promove a remoção de 88 a 98% de DQO e cor em lixiviados de aterros sanitários.

O tempo determinado como sendo ótimo neste estudo de 1 hora é mais elevado quando comparado com o trabalho desenvolvido por LANGE *et al.* (2006) no tratamento do lixiviado de aterro sanitário de Belo Horizonte, que recomenda a reação no intervalo de 30 minutos. Porém é inferior àquele encontrado por PETRUZZELLI *et al.* (2007) que observou

que o tempo da reação foi de 2 horas para o tratamento de lixiviado da cidade de Grottaglie (sul da Itália), em pH = 3, empregando a relação $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ de 13:1.

Efetuada a caracterização do efluente com as condições ótimas de operação do processo obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Caracterização do sobrenadante dos efluentes antes e após o tratamento pelo reagente Fenton

Parâmetros	Inicial	Final	Resolução 397/2008 - CONAMA
pH	7,9	8,0	5-9*
Cor aparente (Pt/Co)	6211	1237	<75*
Turbidez (NTU)	178	54	<100*
DQO (mg/L O ₂)	2501	513	150**
Sulfato total (mg/L)	39,40	42,16	-
Sulfeto total (mg/L)	1,03	3,10	1,0
Cloreto (mg/L)	15,32	9,23	-
Metais:			
Ag (mg/L)	0,09	0,03	0,1
Al (mg/L)	12,75	2,00	-
As (mg/L)	2,23	1,10	0,5
Ba (mg/L)	4,18	2,00	5,0
Ca (mg/L)	25,88	10,09	-
Cd (mg/L)	0,03	nd	0,2
Co (mg/L)	0,63	0,21	-
Cr (mg/L)	0,61	0,21	0,5*
Cu (mg/L)	0,78	0,15	1,0
Fe (mg/L)	61,50	65,10	15,0
Hg (mg/L)	0,09	0,01	0,01
Mn (mg/L)	5,12	1,00	1,0
Na (mg/L)	126,18	68,31	-
Ni (mg/L)	1,05	0,50	2,0
Pb (mg/L)	0,58	0,30	0,5
Se (mg/L)	3,75	1,50	0,30
Zn (mg/L)	4,80	3,70	5,0

* Resolução 357/2005 – CONAMA

**IAP (1997)

Os resultados indicaram que o processo conduzido na condição considerada ótima proporcionou uma remoção de 80% de DQO e 78% de cor. No entanto, a concentração de alguns constituintes continua elevada no efluente final, sendo necessária a aplicação de processos específicos para remoção destes constituintes antes do descarte final do efluente no corpo receptor. O aumento no nível do íon Fe^{+2} está relacionado ao emprego do $FeSO_4$ durante o processo da oxidação química e, também, o acréscimo no nível do enxofre na forma de S^{-2} e SO_4^{-2} foi ocasionado, provavelmente, pela adição do H_2SO_4 e $FeSO_4$ para adequação do pH.

Apesar das legislações federais e estaduais não estabelecerem diretamente limites de sulfato para o lançamento de efluentes, a Resolução CONAMA 357/2005, estabelece que os efluentes não devem conferir ao corpo receptor características diferentes daquelas empregadas na sua classificação. A concentração do sulfato limite não foi contemplada na Resolução 397/2008, provavelmente devido ao fato deste não causar um dano direto, uma vez que é quimicamente inerte, não sendo volátil e nem tóxico, como o sulfeto. No entanto, o lançamento de elevadas concentrações de sulfato na natureza podem desequilibrar o ciclo natural do enxofre (BENATTI, 2005).

Com relação aos metais, pode ser observado que o processo de oxidação pelo reagente Fenton promoveu a remoção superior a 80% de certos elementos, como Al, Cd, Cu, Mn e Ni. No entanto, comparando-se os resultados obtidos com o limite de concentrações de metais estabelecido pela Resolução 397/2008, do CONAMA, verifica-se a presença de metais cujos níveis finais estão além dos limites determinados pela legislação ambiental.

4.4. TRATAMENTO DO LIXIVIADO: COAGULANTE TANFLOC SG[®]

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Para os estudos de tratabilidade de lixiviado com coagulante Tanfloc SG[®], foram empregadas amostras provenientes de coletas realizadas em 2008, coletas estas realizadas no mesmo ponto (P₁) de amostragem do Reagente Fenton, porém em períodos diferentes. As principais características desta amostra estão apresentadas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Características do efluente utilizado no tratamento com Tanfloc[®]

Parâmetros	unidade	Lixiviado bruto	Parâmetros	unidade	Lixiviado bruto
temperatura	°C	23,00	Al	mg/L	26,13
pH	-	8,00	As	mg/L	2,80
turbidez	UNT	141,17	Ba	mg/L	17,19
cor real	mg Pt/L	4621,12	Cd	mg/L	0,07
cor aparente	mg Pt/L	6380,05	Ca	mg/L	31,18
alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1529,78	Pb	mg/L	0,70
DQO	mg O ₂ /L	2708,10	Cr	mg/L	1,70
DBO ₅	mg O ₂ /L	731,18	Co	mg/L	2,10
Cloreto	mg/L	14,17	Cu	mg/L	0,91
P-total	mg/L	18,31	Fe	mg/L	78,00
N-amoniacal	mg/L	890,00	Mn	mg/L	6,01
N-nitrato	mg/L	4,21	Hg	mg/L	0,09
N-nitrito	mg/L	61,08	Ni	mg/L	2,00
sólidos suspensos totais	mg/L	990,00	Ag	mg/L	0,16
sólidos dissolvidos totais	mg/L	3212,00	Na	mg/L	93,78
sulfeto total	mg/L	2,38	Se	mg/L	2,51
sulfato total	mg/L	41,39	Zn	mg/L	6,70

Apesar de algumas alterações, o efluente apresenta características semelhantes das amostras empregadas no tratamento com reagente Fenton.

4.4.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO COM TANFLOC SG[®]

A avaliação da influência dos parâmetros [Tanfloc SG[®]] e pH na eficiência do processo no tratamento do lixiviado submetido ao coagulante à base de tanino foi efetuada tendo como ferramenta de análise de tendência o planejamento fatorial 2², e como variáveis respostas o percentual de remoção de DQO e o volume de lodo gerado. Os testes foram realizados sob as condições consideradas ideais, recomendadas por MÁXIMO (2007), e a avaliação estatística e ajuste do modelo matemático para as variáveis respostas foram efetuados pelo programa SAS 9.1. A matriz dos experimentos efetuados foi apresentada na Tabela 3.6 e os resultados obtidos, que correspondem à média dos ensaios realizados em cada condição de operação, em três réplicas, estão na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Resultados dos experimentos com o Tanfloc SG[®] - planejamento experimental 2².

Experimentos	Remoção de DQO (%)	Volume de lodo gerado (mL)
1	12,00 ± 0,10	14 ± 0,58
2	42,33 ± 2,30	42 ± 2,31
3	15,57 ± 1,36	25 ± 1,15
4	60,97 ± 2,87	94 ± 4,16
5	35,67 ± 4,93	35 ± 4,93
6	35,90 ± 1,15	36 ± 1,53
7	35,84 ± 0,85	35 ± 0,58
8	37,34 ± 2,08	37 ± 2,09

4.4.2.1. VARIÁVEL RESPOSTA: REMOÇÃO DE DQO

A análise de variância para os fatores principais e interações apresentada na Tabela 4.18 indicam que os fatores [Tanfloc SG[®]] e pH e o efeito de interação entre eles ([Tanfloc SG[®]] x pH) afetaram de forma significativa a remoção de DQO, a um nível de significância de 5%. Esses efeitos indicam que quando estas variáveis são alteradas do limite inferior para o limite superior, a eficiência da remoção é alterada.

Tabela 4.18. Análise de variância para a variável resposta remoção de DQO

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
[Tanfloc]	1	2624,7632	2624,7632	259,57	<0,0001
pH	1	228,2644	228,2644	22,57	0,0003
[Tanfloc] x pH	1	132,5152	132,5152	13,10	0,0012
resíduo	14	141,5680	10,1120		
total corrigido pela média	17	3127,1112			
R ²	0,9547				
% da média de remoção de DQO =	95,47				

A Tabela 4.19 apresenta os efeitos estimados dos fatores principais e sua interação na remoção de DQO, sendo que a [Tanfloc SG[®]] é o fator mais significativo no processo.

Tabela 4.19. Estimativa dos efeitos principais dos fatores e do efeito de sua interação na remoção de DQO

Fatores	Efeito estimado ± erro padrão
[Tanfloc SG [®]]	19,5305 ± 1,1529
pH	6,0117 ± 1,1216
[Tanfloc SG [®]] x pH	4,1737 ± 1,1529

Pelo teste de Tukey foi observado que há diferenças entre as médias dos dois níveis dos fatores [Tanfloc SG[®]] e pH e, assim, os valores médios de remoção de DQO para os diferentes níveis foram apresentados na Tabela 4.20 e representados graficamente na Figura 4.37.

Tabela 4.20. Média dos percentuais de remoção de DQO para os níveis dos fatores

Níveis	Fatores	
	[Tanfloc SG [®]]	pH
-1	13,785	27,165
1	51,495	38,27

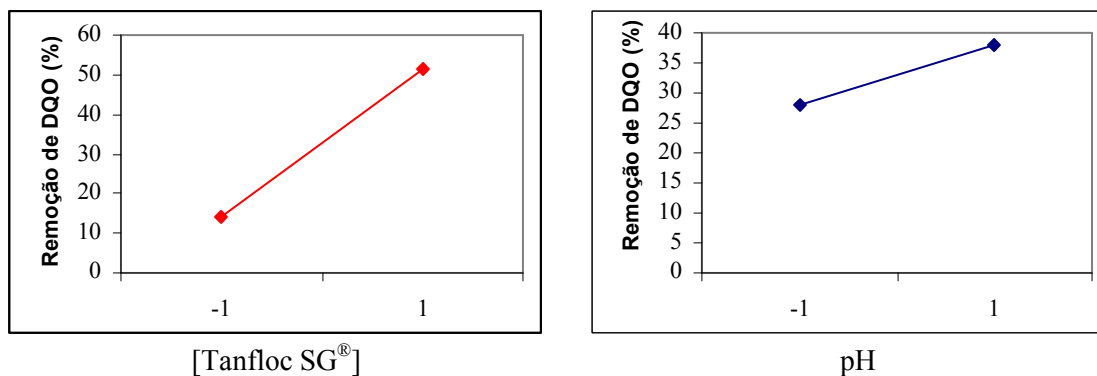


Figura 4.37. Percentual médio na remoção de DQO para cada um dos níveis dos fatores

Aos dados experimentais foi ajustado um modelo matemático, obtendo-se a equação 4.3.

$$\hat{y} = 32,2223 + 19,5305X_1 + 6,0117X_2 + 4,1737X_1 \cdot X_2 \quad (\text{equação 4.3})$$

A Figura 4.38 representa graficamente a superfície de respostas em função dos fatores [Tanfloc SG®] e pH. Pode-se observar que um aumento na [Tanfloc SG®] e do pH, produziu um acréscimo na remoção de DQO. Assim, a Tabela 4.21 apresenta a combinação ótima que favorece a eficiência na remoção de DQO, em conformidade com os resultados apresentados na Tabela 4.20.

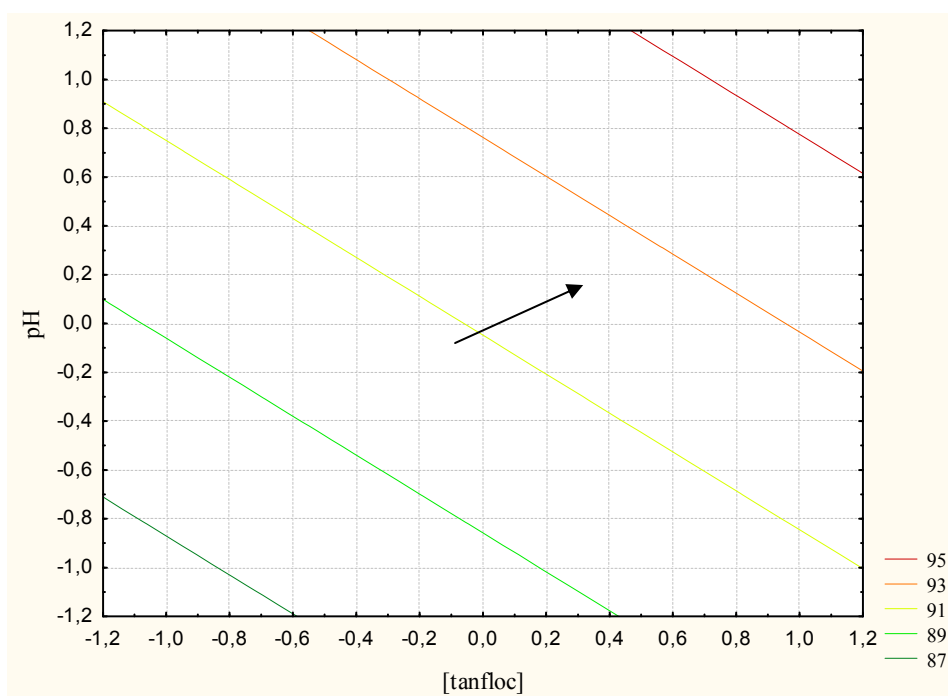


Figura 4.38. Curva de nível para a % de remoção de DQO em função da [Tanfloc SG®] e pH

Tabela 4.21 Combinação dos níveis de fatores que aumentam a eficiência na remoção de DQO

	Fatores	
	[Tanfloc SG [®]]	pH
Nível	+1	+1

4.4.2.2. VARIÁVEL RESPOSTA: VOLUME DE LODO GERADO

A análise de variância apresentada na Tabela 4.22 indica que os fatores [Tanfloc SG[®]] e pH e seu efeito de interação afetaram significativamente (P-valor $\alpha < 0,05$) a geração de lodo, com um nível de significância de 5%.

Tabela 4.22. Análise de variância para a variável resposta volume de lodo

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
[Tanfloc SG [®]]	1	7154,0834	7154,0834	280,53	<0,0001
pH	1	3040,0834	3040,0834	119,21	<0,0001
[Tanfloc SG [®]] x pH	1	1260,7500	1260,7500	49,44	<0,0001
resíduo	20	510,0416	25,5020		
total corrigido pela média	23	11964,9583			
R ²	0,9573				
% do volume médio de volume de lodo	95,73 mL				

A Tabela 4.23 apresenta os efeitos estimados dos fatores principais e de suas interações, indicando que os valores dos efeitos [Tanfloc SG[®]] e pH são importantes no processo.

Tabela 4.23. Estimativa dos efeitos principais dos fatores e do efeito de sua interação no volume de lodo

Fatores	Efeito estimado \pm erro padrão
[Tanfloc SG [®]]	24,4167 \pm 1,4577
pH	15,9167 \pm 1,4577
[Tanfloc SG [®]] x pH	10,2500 \pm 1,4577

O teste de Tukey foi aplicado com a finalidade de verificar se as diferenças entre os níveis dos fatores eram estatisticamente significantes e de determinar aqueles que geraram um efeito mais pronunciado na resposta. De acordo com este teste, a um nível de significância de 5%, há uma diferença entre as médias dos dois níveis dos fatores [Tanfloc SG[®]] e pH. Assim, há diferença no volume de lodo gerado utilizando a [Tanfloc SG[®]] de 500 mg/L e 4000 mg/L

e pH de 4,0 e 9,0. Diante disso, a Tabela 4.24 apresenta os valores médios de volume de lodo para os dois níveis de fatores e que foram representados graficamente na Figura 4.39.

Tabela 4.24. Média dos percentuais de volume de lodo gerados para os níveis dos fatores

Níveis	Fatores	
	[Tanfloc SG [®]]	pH
-1	13,875	28,0
+1	51,650	59,5

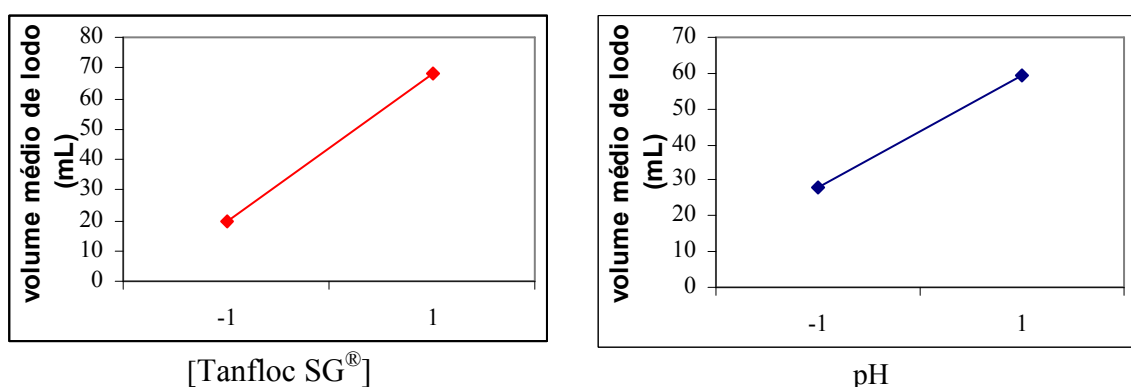


Figura 4.39. Volume médio de lodo gerado para cada um dos níveis dos fatores

Um modelo matemático, tipicamente representado pela equação 3.6 em termos de variáveis codificadas X_i , foi reduzido para a forma representada pela equação 4.4.

$$\hat{y} = 40,0416 + 25,4167X_1 + 15,9167X_2 + 10,2500X_1.X_2 \quad (\text{equação 4.4})$$

A Figura 4.40 representa graficamente a superfície de respostas em função dos fatores [Tanfloc SG[®]] e pH, onde se pode observar que o decréscimo de pH e [Tanfloc SG[®]] resulta na mínima geração de volume de lodo, cuja combinação ótima se verifica na Tabela 4.25.

Tabela 4.25. Combinação dos níveis de fatores na geração mínima de volume de lodo

Nível	Fatores	
	[Tanfloc SG [®]]	pH
	-1	-1

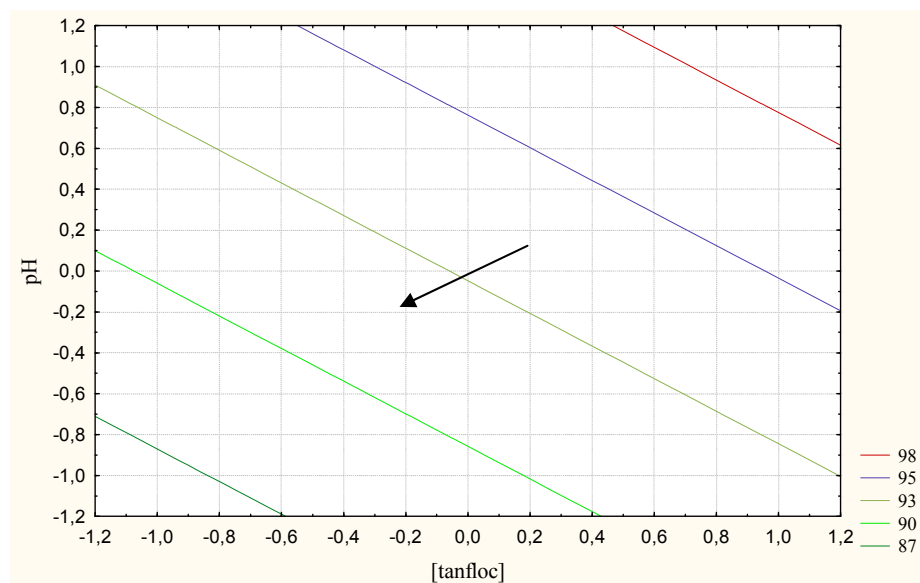


Figura 4.40. Curva de nível para o volume de lodo gerado em função da [Tanfloc SG[®]] e pH

4.4.2.3. ANÁLISE DE RESÍDUOS

Os valores medidos e os preditos estão apresentados na Figura 4.41 e 4.42, mostrando que o modelo proposto é adequado para prever a remoção de DQO e geração mínima de volume de lodo.

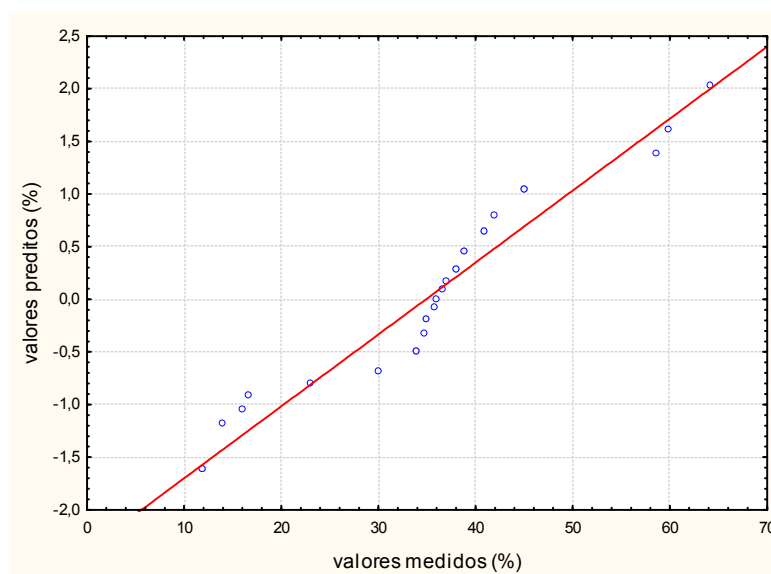


Figura 4.41. Valores medidos x valores preditos para DQO

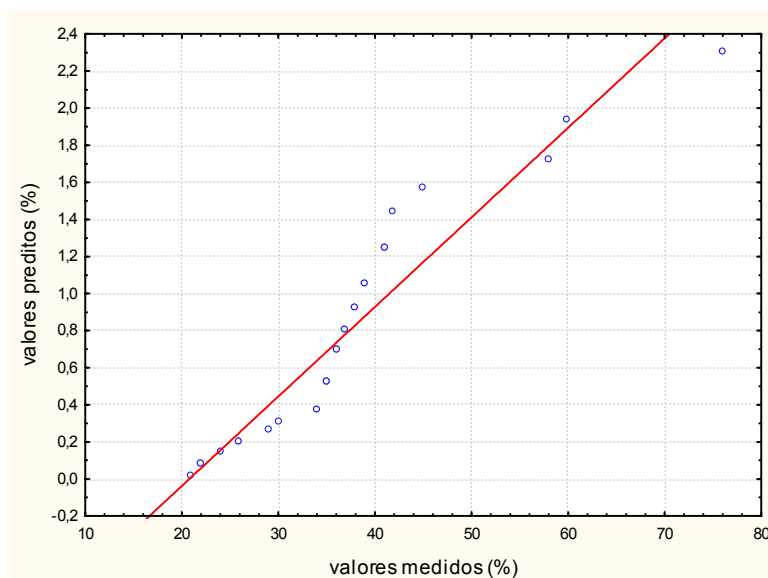


Figura 4.42. Valores medidos x valores preditos para volume de lodo

4.4.2.4. COMBINAÇÃO DOS NÍVEIS DE FATORES PARA AS VARIÁVEIS ANALISADAS

A Tabela 4.26 apresenta a condição ótima resultante da combinação entre os resultados obtidos para as respostas. Tal como foi efetuado no estudo da otimização com o reagente Fenton, optou-se também pela maximização na redução de DQO por se tratar de um dos parâmetros de controle pela legislação ambiental.

Tabela 4.26. Condição ótima resultante da combinação dos fatores

Variável resposta	Fatores	
	[Tanfloc SG [®]]	pH
Combinação	+1	+1

Determinadas estas condições, efetuou-se a busca do ponto ótimo tendo como base o método ascendente, que consistiu em partir do ponto central e adicionar incrementos sequenciais ΔX_1 e ΔX_2 aos fatores [Tanfloc SG[®]] e pH, resultando na Tabela 4.27.

Tabela 4.27. Matriz de ensaios na busca de ponto máximo

Incrementos	[Tanfloc SG [®]] (mg/L)	pH
Origem	2250	6,5
Δ	150	0,3
Origem + Δ	2400	6,8
Origem + 2 Δ	2550	7,1
Origem + 3 Δ	2700	7,6
Origem + 4 Δ	2850	7,9
Origem + 5 Δ	3000	8,2

Seguindo os mesmos passos já descritos na busca do ponto ótimo para o reagente Fenton, os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28. Medidas obtidas na direção de máxima inclinação ascendente

Incrementos	[Tanfloc] (mg/L)	pH	Remoção de DQO (%)	Volume de lodo (mL)
Origem	2250	6,5	-	-
Δ	150	0,3	-	-
Origem + Δ	2400	6,8	39	50
Origem + 2 Δ	2550	7,1	42	55
Origem + 3 Δ	2700	7,4	55	60
Origem + 4 Δ	2850	7,7	55	70
Origem + 5 Δ	3000	8,0	55	70

Considerando que o objetivo consistiu em aplicar um processo de tratamento visando aumentar a remoção de DQO da matriz e reduzir a geração de volume de lodo, a melhor combinação é constituída de [Tanfloc SG[®]] = 2700 mg/L e pH = 7,4, com remoção de DQO na faixa de 55% e volume de lodo gerado de 60 mL. O indicativo do pH 7,4 como sendo o ideal é muito satisfatório uma vez que este valor está próximo do pH natural da amostra, sem necessidade de muitos reagentes para o ajuste de pH. De acordo com a literatura, o controle do pH é um dos mais importantes fatores que influenciam o processo de coagulação/floculação (BILA, 2000; GREGOR, 1997 apud MÁXIMO, 2007) e permite o tratamento com Tanfloc SG[®] numa faixa de pH amplo, de 4,5 a 8,0, uma vez que o tanino não altera o pH do meio por não consumir a alcalinidade (MORAES *et al.*, 2007; TANAC, 2005).

A [Tanfloc SG[®]] encontrada nesta pesquisa foi superior do que àquela recomendada por MÁXIMO (2007) para tratamento de lixiviados gerados no aterro sanitário de Florianópolis, cujos valores foram de [Tanfloc SG[®]] = 1800 mg/L e pH = 8,3. No entanto, a autora afirma que as dosagens típicas de coagulantes para o tratamento de lixiviado com tanino podem variar de 500 a 3000 mg/L.

Em função de sua baixíssima toxicidade, o coagulante a base de tanino é benéfico aos sistemas que contemplem um tratamento biológico em sequência ao físico-químico (LUZ, 2008). Apresenta também, a vantagem de serem biodegradáveis, sendo destruídas no próprio tratamento, impedindo que o material persista na água tratada ou no lodo gerado pela estação (DROSTE, 1997; CASTRO-SILVA *et al.*, 2004). No entanto, esta biodegradabilidade pode resultar no crescimento excessivo de microrganismos presentes nas estações de tratamento. Este estímulo à flora microbiana pode ser útil em estações de tratamento de efluentes, pois

pode resultar em um aumento na sua eficiência, porém, no tratamento da água para o consumo, o crescimento excessivo pode resultar em colmatação dos diferentes compartimentos da estação, necessitando de operações de manutenção mais frequentes, aumentando assim o custo do tratamento (CASTRO-SILVA *et al.*, 2004).

A caracterização do efluente aplicando as condições ótimas de operação do processo resultou nos seguintes níveis apresentados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29. Caracterização do sobrenadante dos efluentes antes e após o tratamento com o Tanfloc SG[®]

Parâmetros	Inicial	Final	Resolução 397/2008 – CONAMA
pH	8,00	7,60	5-9*
Cor aparente (Pt/Co)	6380,05	1590,00	<75*
Turbidez (NTU)	141,17	81,70	<100*
DQO (mg/L O ₂)	2708,10	1624,01	150**
Sulfato total (mg/L)	41,39	20,70	-
Sulfeto total (mg/L)	2,38	1,31	1,0
Cloreto (mg/L)	14,17	8,37	-
Metais:			
Ag (mg/L)	0,16	0,07	0,1
Al (mg/L)	26,13	5,78	-
As (mg/L)	2,80	1,09	0,5
Ba (mg/L)	17,19	4,26	5,0
Ca (mg/L)	31,18	20,01	-
Cd (mg/L)	0,07	0,01	0,2
Co (mg/L)	2,10	0,80	-
Cr (mg/L)	1,70	0,80	0,5*
Cu (mg/L)	0,91	0,63	1,0
Fe (mg/L)	78,00	30,10	15,0
Hg (mg/L)	0,09	0,01	0,01
Mn (mg/L)	6,01	2,83	1,0
Na (mg/L)	93,78	27,50	-
Ni (mg/L)	2,0	1,30	2,0
Pb (mg/L)	0,70	0,31	0,5
Se (mg/L)	2,51	1,10	0,30
Zn (mg/L)	6,70	4,70	5,0

* Resolução 357/2005 – CONAMA **IAP (1997)

Os resultados indicam que o tratamento com o Tanfloc SG[®] não foi totalmente eficiente na degradação da matéria orgânica, em que se observou uma remoção de 40% de DQO. A eficiência na remoção da cor aparente atingiu 75,10%, de sulfato 49,98% e de sulfeto total 44,95%. Com relação aos metais, observou-se maior eficiência na remoção de Hg (88%), Cd (85%), Al (77%), Na (70%) e 61% de Fe, As e Co. Apesar disso, a caracterização do efluente tratado mostrou que a concentração de certos constituintes inorgânicos, tais como sulfeto total e metais como As, Fe, Mn e Se, permanece elevada no efluente final, acima dos padrões estabelecidos pela Resolução 397/2008 (CONAMA), sendo necessária a aplicação de

processos específicos para a remoção destes constituintes antes do lançamento no corpo receptor. Os estudos efetuados por MÁXIMO (2007) mostraram os seguintes resultados: remoção de 20% de turbidez, 52% de cor, 38% de DQO e 69% de sólidos suspensos totais, níveis próximos principalmente na remoção de DQO. Segundo a autora, a dificuldade encontrada na avaliação dos parâmetros citados, foi a retirada do sobrenadante, uma vez que muitos flocos ainda continuavam em suspensão, influenciando assim, os resultados obtidos.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO LODO GERADO NOS TRATAMENTOS: PROCESSO FENTON E TANFLOC SG[®]

Os resultados das determinações de metais no resíduo sólido (lodo) do processo Fenton (Tabela 4.30) mostraram que os metais predominantes são o Fe, Na, Ca e Al e no resíduo gerado pelo Tanfloc SG[®] são Na, Fe, Al, Ba e Ca.

O Fe no lodo do processo Fenton é proveniente do sal ferroso utilizado como catalisador da reação e precipitado ao final da oxidação. Em relação ao Na, Ca e Al, pode-se observar pelos resultados de caracterização do efluente apresentados na Tabela 4.1, que estes metais apresentaram uma concentração elevada em relação aos demais elementos e que manteve, também, no lodo gerado. Para os metais Na, Fe, Al, Ba e Ca presentes no lodo resultante do tratamento com Tanfloc SG[®] também se constata que estes metais estavam presentes nos efluentes detectadas durante a caracterização do lixiviado (Tabela 4.16).

Tabela 4.30. Concentração de metais presentes no lodo após a digestão total

Metais	Concentração de metais no lodo (mg/L)	
	Reagente Fenton	Tanfloc SG
Ag	0,05	0,11
Al	11,00	20,11
As	nd	1,60
Ba	2,15	22,22
Ca	12,38	12,00
Cd	0,02	0,05
Co	5,00	1,30
Cr	nd	0,70
Cu	0,58	0,20
Fe	71,00	15,03
Hg	0,04	0,78
Mn	3,93	2,55
Na	53,87	60,00
Ni	0,33	0,17
Pb	0,21	0,30
Se	2,01	1,00
Zn	1,01	2,00

nd = não detectado

A Figura 4.43 apresenta o difratograma de raio-X do resíduo resultante do processo Fenton. Foi identificada a presença de Fe_2O_3 (corindon - sistema cristalino ortorrômbico) e Na_2SO_4 (thenardita – sistema cristalino romboedral). Os elementos Fe e Na presentes nas formas sólidas detectadas por difração de raio-X são também os que apresentaram as maiores concentrações na análise química do lodo após a digestão total (Tabela 4.30).

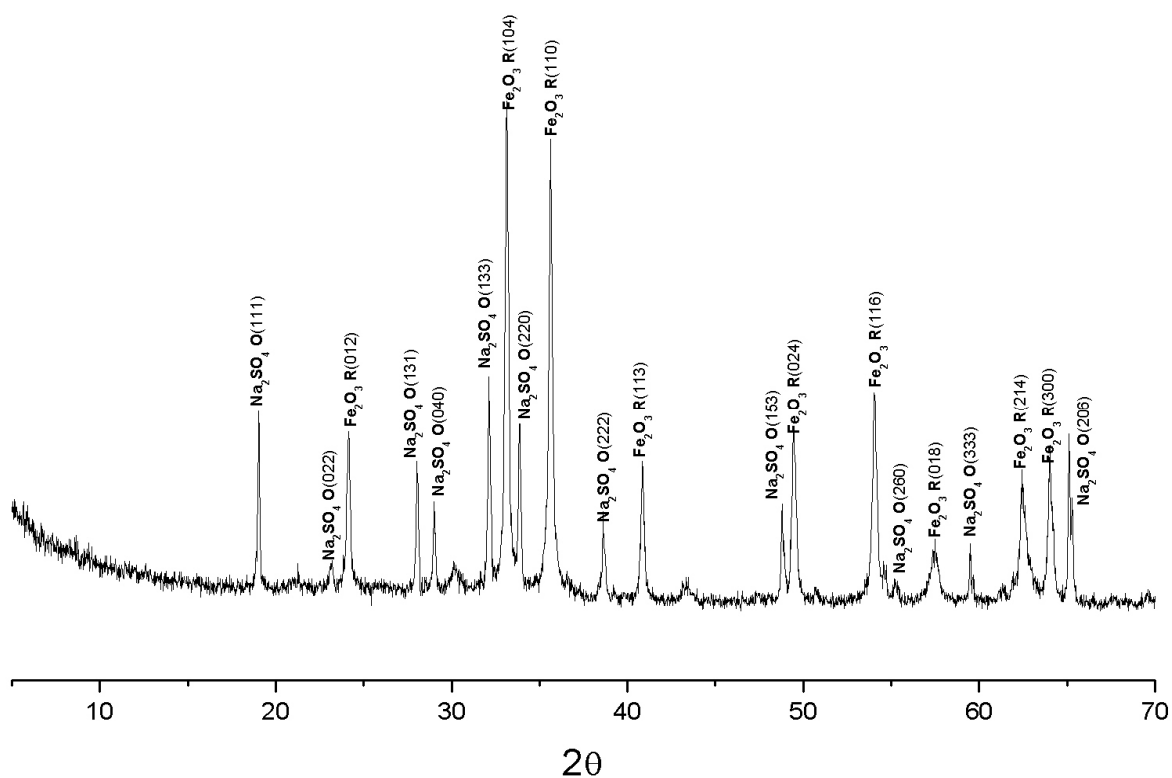


Figura 4.43. Difratograma de raio-X do resíduo gerado pelo processo Fenton

A Figura 4.44 mostra o difratograma de raio-X dos resíduos sólidos gerados após o tratamento com Tanfloc SG[®]. Observa-se nesta figura que a fase amorfa é predominante no material, com a presença de BaFeO_3 (óxido de ferro e bário) e KCl (cloreto de potássio) de estruturas tetragonal e cúbica, respectivamente. As presenças de Ba e Fe foram, também, observadas em maiores concentrações na análise química total do resíduo, apresentadas na Tabela 4.31.

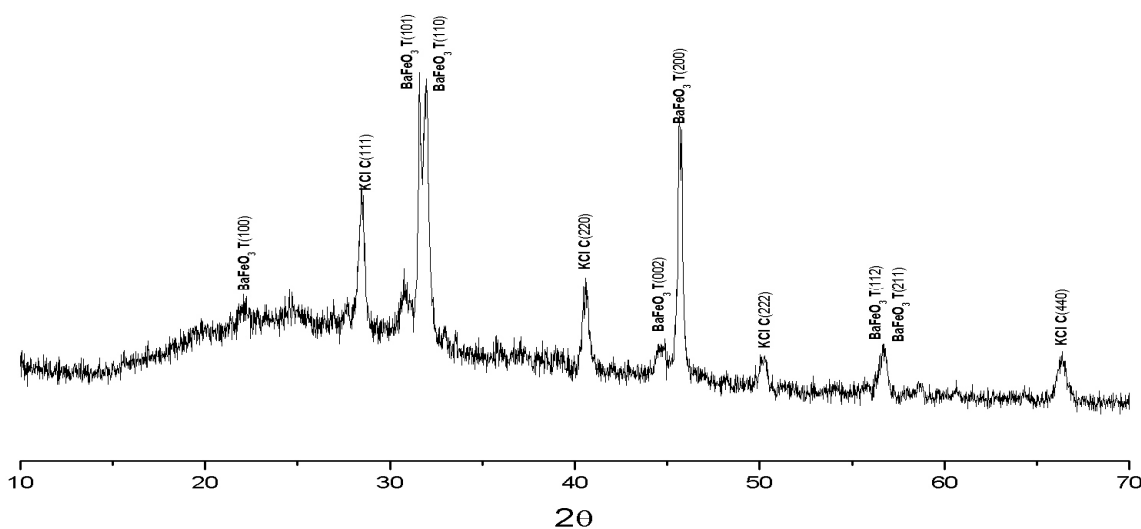


Figura 4.44. Difratoograma de raio-X do resíduo gerado no tratamento com Tanfloc SG[®]

Para adequar cada vez mais a disposição do lodo às legislações ambientais, torna-se necessário o conhecimento da solubilidade destes metais, que é governado pela forma de associação destes no resíduo. A extração sequencial de elementos traços em resíduos permite determinar a solubilidade dos metais no resíduo que está relacionada a sua extração, decrescendo na ordem de seqüência da extração. O extrator atua modificando as propriedades químicas, que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente (OLIVEIRA, 2007). Logo, amostras com maior teor de metais na Fração 1 (trocável) serão potencialmente mais perigosas do que aquelas apresentando um menor teor desta fração. Os metais extraídos na Fração 1 (trocável) correspondem àqueles adsorvidos fracamente, em particular aos retidos na superfície do resíduo com uma reduzida interação eletrostática. Na Fração 2 foram extraídos os metais ligados aos óxidos amorfos, que correspondem à parte reativa dos compostos do resíduo. Na Fração 3, os metais ligados à óxidos cristalinos foram extraídos, o que favorece a orientação preferencial dos minerais remanescentes ao serem submetidos à análise de difratometria de raio-X (BENATTI, 2005) e os minerais nesta fase estão presos por ligações extremamente fortes que não são rompidas pelas atividades metabólicas, tanto por plantas como por animais (OLIVEIRA, 2007). A Fração 4 contém minerais primários e secundários, capazes de reter em sua estrutura cristalina metais oriundos do efluente. Não há indicativo de que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições

normais da natureza e são quimicamente estáveis e biologicamente inativos (BENATTI, 2005).

A Figura 4.45 representa o fracionamento (% em massa) dos resíduos. Verifica-se que no caso do resíduo oriundo do Tanfloc SG[®] (Figura b) há praticamente uma igualdade entre as frações, que é constituída de 29% de óxido amorfo, 28% de resíduo final, 22 % de óxido cristalino e 21% de fração trocável. O resíduo do reagente Fenton (Figura a) é constituído em sua maior parte pela porção menos reativa (residual) que representa 50% em massa.

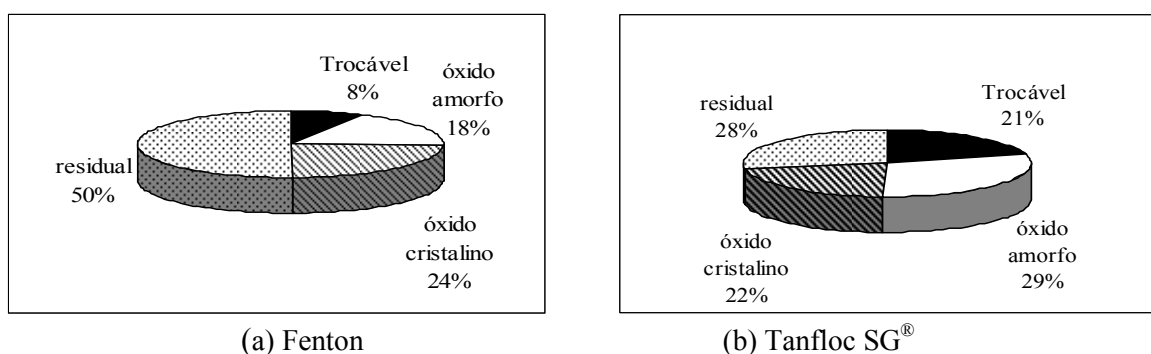


Figura 4.45. Fracionamento (% em massa) dos resíduos

A Tabela 4.31 apresenta os valores de concentração dos metais nas diversas frações dos resíduos estudados e as Figuras 4.46 e 4.47 mostram os valores, em percentagem, dos metais nas quatro frações do processo Fenton e com tratamento Tanfloc[®], respectivamente.

Tabela 4.31. Concentração (mg/kg) de metais nas diferentes frações dos resíduos analisados

Metal	Reagente Fenton				Tanfloc SG [®]			
	trocável	óx. am.	óx. crist.	residual	trocável	óx. am.	óx. crist.	residual
Ag	20	nd	20	75	160	432	462	nd
Al	nd	nd	10066	25025	3133	8832	6266	21200
As	1200	2000	nd	nd	900	nd	600	nd
Ba	300	800	20	7260	1584	1888	2036	915
Ca	nd	nd	2760	12312,5	10540	266	662	1215
Cd	2	nd	20	25	29	nd	80	nd
Co	370	nd	nd	325	500	nd	800	62,5
Cr	nd	nd	nd	nd	130	nd	410	275
Cu	78	6	nd	135	110	18	124	80
Fe	1950	24740	44760	70875	19780	36180	15380	5662,5
Hg	10	560	40	nd	30	nd	80	nd
Mn	3155	41082	240	3700	2110	28428	nd	nd
Na	24148	nd	36261	77655	14030	nd	28980	34500
Ni	280	180	500	974	30	nd	270	nd
Pb	90	nd	220	725	20	nd	20	50
Se	nd	2466	nd	2625	nd	nd	nd	nd
Zn	397	nd	3100	3450	455	232	288	7175

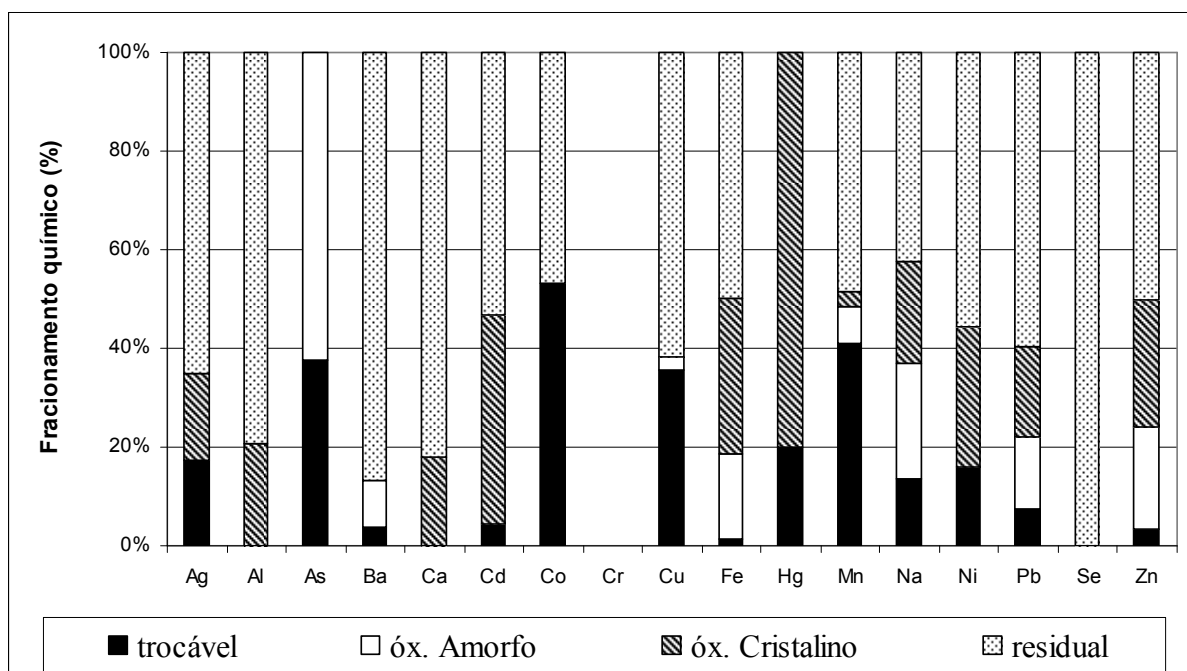


Figura 4.46. Fracionamento químico do resíduo do processo Fenton

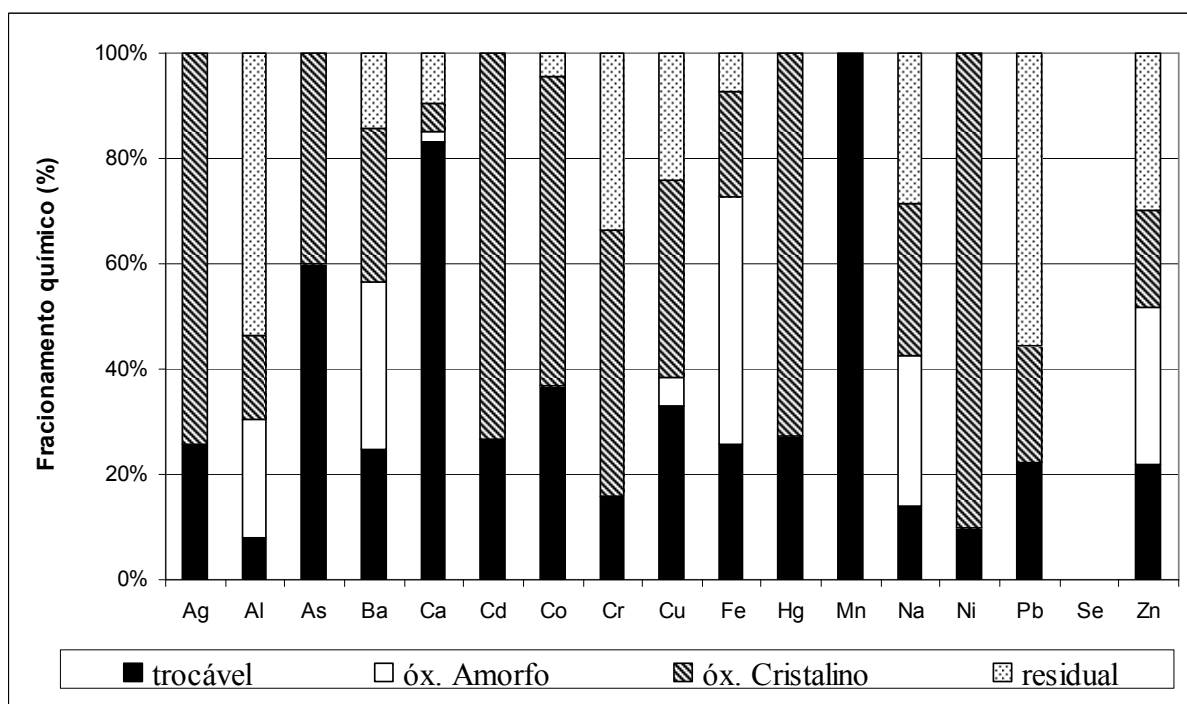
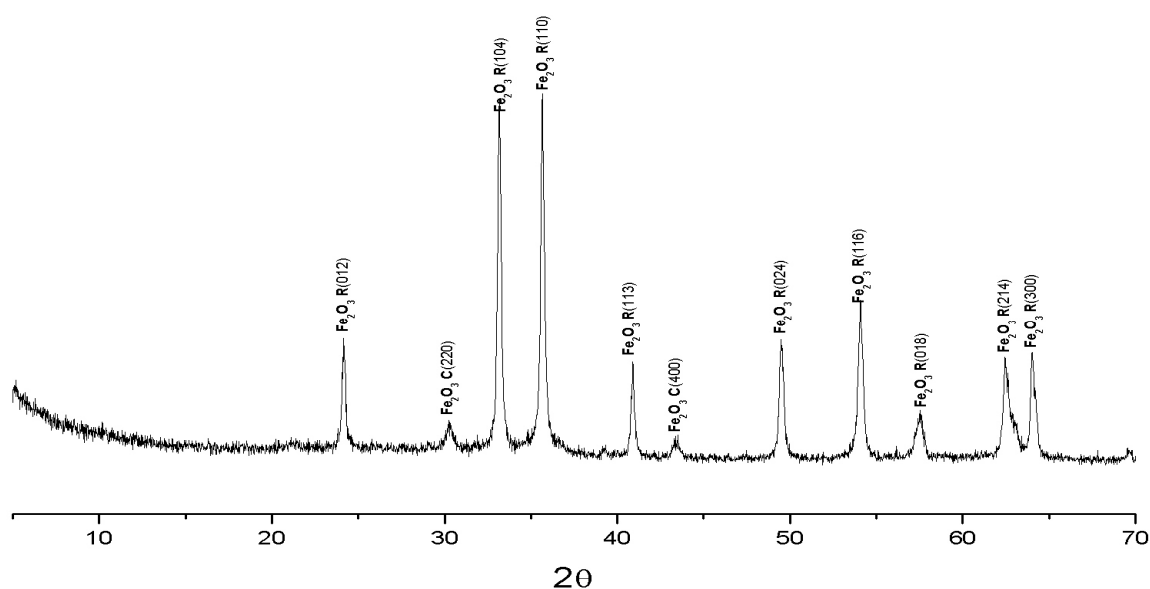


Figura 4.47. Fracionamento químico do resíduo do tratamento com Tanfloc SG®

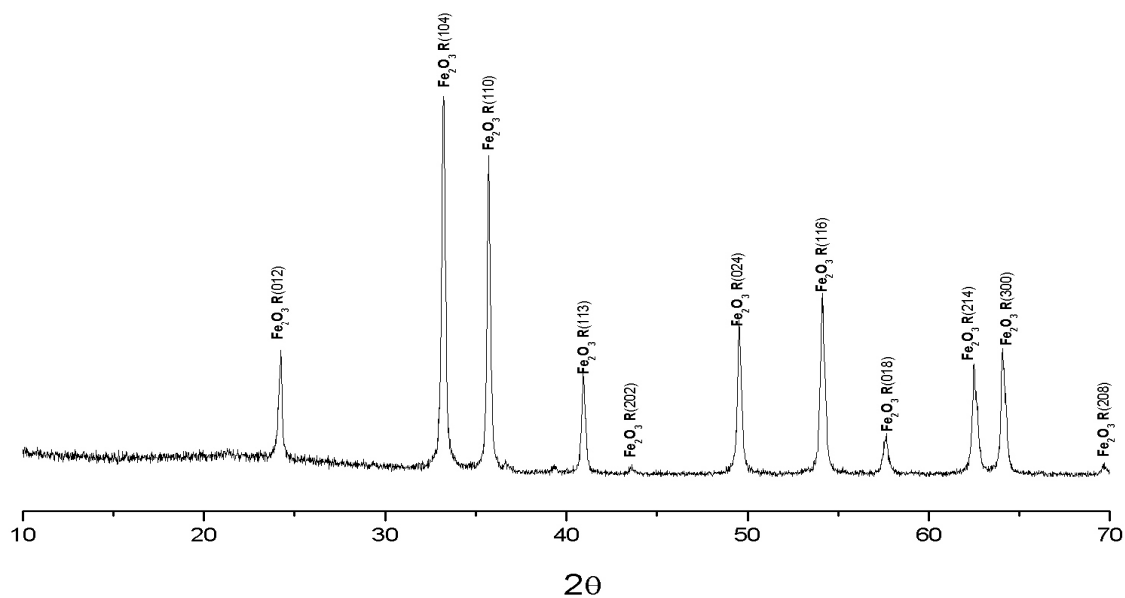
Foram detectados diversos metais na Fração1, tais como Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn no resíduo do processo Fenton (Figura 4.46); e todos os elementos analisados (exceto Se) no resíduo oriundo do tratamento com Tanfloc SG® (Figura 4.47). Estes metais estariam associados a sais solúveis, ou simplesmente adsorvidos na superfície do resíduo. O Mn se apresenta totalmente na forma trocável (Figura 4.47), Co e Mn (Figura 4.46)

e As e Ca (Figura 4.47) aparecem com valores superiores a 40% do teor total nesta forma (troçável) evidenciando o alto potencial de biodisponibilidade desses elementos no ambiente. Além disso, as Figuras permitem observar o fracionamento químico de cada resíduo. Elemento como selênio se encontra totalmente na forma inerte, os metais Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Ni e Pb encontram-se predominantemente na forma residual. No resíduo gerado pelo tratamento com Tanfloc SG[®] os metais encontram-se principalmente na fase cristalina dos óxidos, com destaque para os metais Ag, Cd, Co, Hg e Ni. No entanto, há metais que se apresentam nas quatro frações tais como Ba, Mn, Na, Pb e Zn do resíduo proveniente de reagente Fenton (Figura 4.46) e Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Na e Zn do resíduo gerado no tratamento com Tanfloc SG[®] (Figura 4.47).

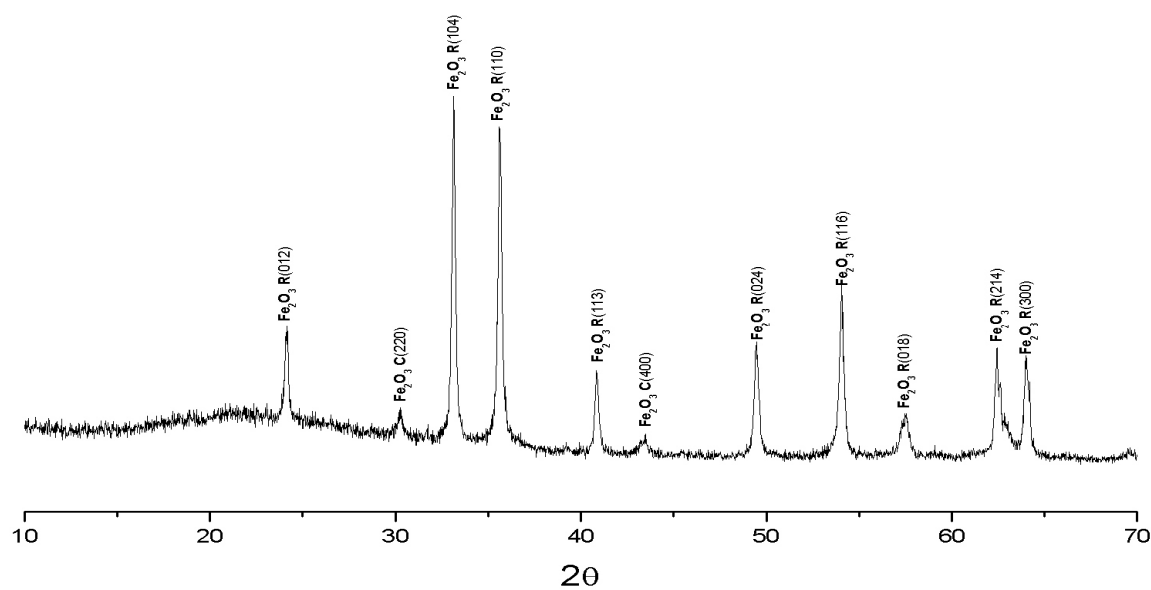
Os difratogramas obtidos na difração de raio-X de cada fração do resíduo oriundo do processo Fenton estão representados na Figura 4.48. Estes difratogramas mostram que o reagente cloreto de magnésio ($MgCl_2$) extraiu o componente thenardita (Na_2SO_4) da fração troçável, no entanto a utilização de reagentes como oxalato ácido de amônio e do ditionito na extração de material amorfo e cristalino, respectivamente, não foram capazes de reduzir o teor de Fe_2O_3 , presentes em todas as frações do fracionamento químico (Figuras 4.48 a, b, c).



(a)



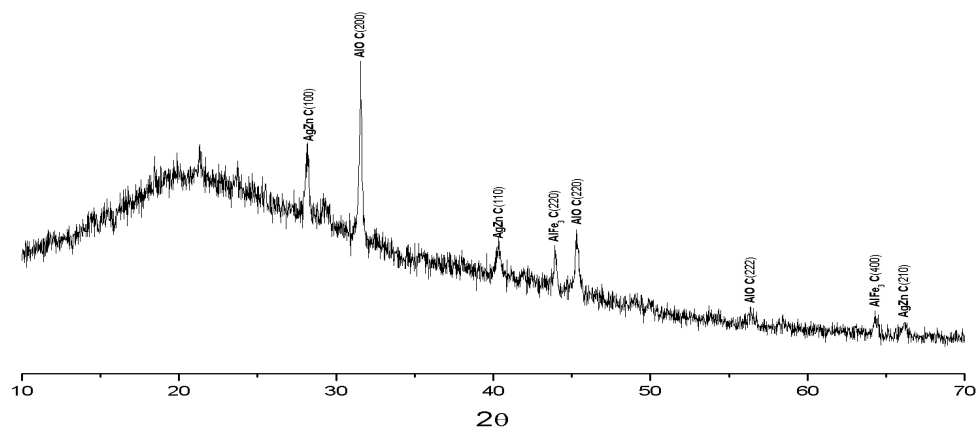
(b)



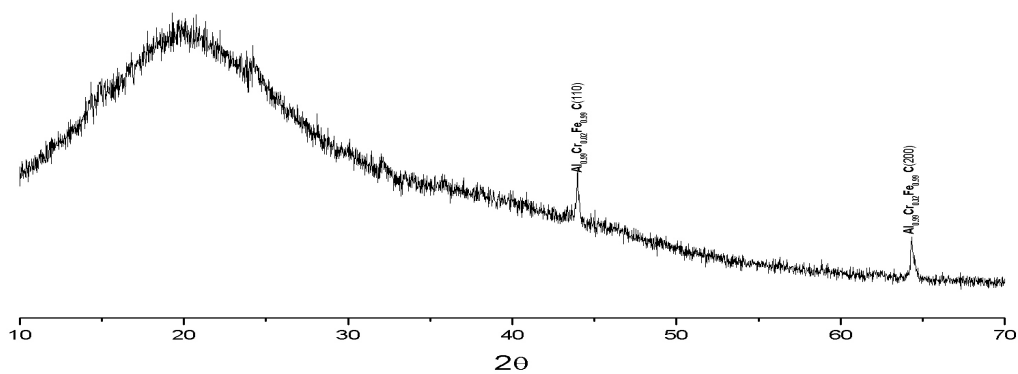
(c)

Figura 4.48. Difratoogramas de raio-X das diferentes frações do resíduo oriundo do tratamento com reagente Fenton: (a) após a extração de material trocável; (b) após a extração de óxidos amorfos; (c) após a extração do óxido cristalino.

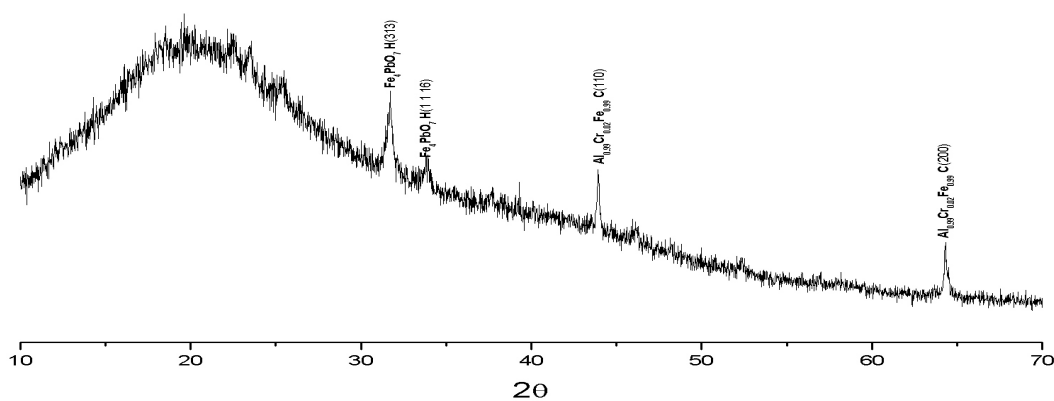
A Figura 4.49 mostra os difratoogramas dos resíduos oriundos do tratamento com Tanfloc SG[®].



(a)



(b)



(c)

Figura 4.49. Difratoigramas de raio-X das diferentes frações do resíduo oriundo do tratamento com Tanfloc SG[®]: (a) após a extração de material trocável; (b) após a extração de óxidos amorfos; (c) após a extração do óxido cristalino.

Estes difratogramas de raio-X indicam que o resíduo gerado com o tratamento Tanfloc SG[®] apresenta um perfil típico de material constituído pela fase amorfa, podendo-se identificar a presença de Ag, Zn, Al e Fe. Após a extração da fração amorfa, verifica-se a presença de material metálico Al, Fe e Cr, sendo que na fração residual ou inerte, o resíduo apresenta características de liga metálica formada pelos elementos Al, Cr, Fe e compostos à base de material ferroso e plumboso (Fe₄PbO₇ – plumboferrita).

Verificou-se que os resíduos resultantes dos tratamentos apresentam em sua composição metais como Hg, Pb, Cd e As (Tabela 4.30), e que mesmo em condições ambientais não agressivas podem ocorrer a lixiviação e solubilização de metais a partir destes. Para se obter previsões corretas sobre os possíveis processos de mobilização dos elementos no ambiente, as amostras de lodo foram submetidas ao ensaio de solubilização e lixiviação, cujos resultados se encontram na Tabela 4.32 e 4.33, respectivamente.

Tabela 4.32. Resultados das análises químicas (mg/L) dos ensaios de solubilização

Metal	Nível dos metais (mg/L)		
	Reagente Fenton	Tanfloc SG [®]	Limite máximo *
Ag	0,02	0,03	0,05
Al	nd	2,45	0,20
As	nd	nd	0,01
Ba	nd	1,20	0,70
Ca	nd	10,31	-
Cd	0,01	nd	0,01
Co	0,13	0,10	-
Cr	nd	nd	0,05
Cu	nd	0,001	2,00
Fe	2,29	0,02	0,30
Hg	0,04	nd	0,001
Mn	3,63	1,56	0,10
Na	0,96	16,02	200
Ni	0,31	0,90	-
Pb	0,16	0,28	0,01
Se	nd	nd	0,01
Zn	1,09	0,14	5,00

nd – não detectado

* Anexo G – ABNT NBR 10.004/2004

Verificou-se pelos dados da Tabela 4.32 que os metais Fe, Hg, Mn e Pb oriundos do resíduo do tratamento com reagente Fenton e os elementos Al, Ba, Mn e Pb originários do lodo resultantes do tratamento com Tanfloc SG[®] estão acima dos padrões para o ensaio de solubilização estabelecido pela Norma NBR 10.004/2004 (ABNT).

Pela Tabela 4.33 observou-se que as concentrações dos metais As e Hg oriundos do resíduo do tratamento com Tanfloc SG[®], ao ser submetido ao teste de lixiviação, estão além dos limites estabelecidos pela NBR 10.004/2004 (ABNT).

Baseando-se nos resultados analíticos químicos (testes de solubilização e lixiviação), os resíduos foram caracterizados como resíduos de Classe I – perigoso por apresentar metais Fe, Hg, Mn e Pb (no extrato solubilizado – reagente Fenton); Al, Ba, Mn e Pb (no extrato solubilizado – Tanfloc SG[®]) e As e Hg (no extrato lixiviado – Tanfloc SG[®]) em teores superiores àqueles admitidos pela norma NBR 10.004/2004.

Assim, esses resultados indicam potencial de contaminação do solo e das águas, por metais se os resíduos obtidos após o tratamento com reagente Fenton e também com Tanfloc SG[®] forem dispostos inadequadamente. Tais resíduos necessitam de tratamento e devem ter como destino final os aterros industriais, por apresentarem periculosidade em função de sua toxicidade.

Tabela 4.33. Resultados das análises químicas (mg/L) dos ensaios de lixiviação

Metal	Nível dos metais (mg/L)			
	Código *	Reagente Fenton	Tanfloc SG [®]	Limite máximo *
Ag	D012	nd	0,05	5,00
Al	D005	nd	0,63	1,00
As	-	nd	1,01	1,0
Ba	D006	nd	3,37	70,00
Ca	-	nd	1,33	-
Cd	D007	nd	nd	0,50
Co	-	nd	0,03	-
Cr	D009	nd	0,04	5,00
Cu	-	nd	0,04	-
Fe	-	39,83	0,17	-
Hg	D011	0,03	0,11	0,10
Mn	-	3,79	1,71	-
Na	-	0,84	29,33	-
Ni	-	0,21	0,10	-
Pb	D008	nd	0,37	1,00
Se	D013	nd	0,09	1,00
Zn	-	1,00	0,56	-

nd – não detectado

* Anexo F – ABNT NBR 10.004/2004

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os parâmetros qualitativos determinados para os lixiviados do aterro sanitário de Paranavaí permitem que estes sejam caracterizados como efluente alcalino, de cor intensa, concentração elevada de nitrogênio amoniacal e baixo teor de material orgânico biodegradável, indicada pela relação média DBO_5/DQO inferior a 0,30, o que evidencia a recalcitrância elevada do material. O sistema de tratamento biológico foi eficaz no controle de pH e no lançamento da maioria dos metais analisados, no entanto, não apresentou eficiência satisfatória na degradação da matéria orgânica, apesar de ter observado uma remoção de aproximadamente 70% de DBO_5 no ponto de lançamento. Os níveis de nitrogênio amoniacal e dos metais Ba, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn e temperatura do lixiviado estão dentro dos padrões de lançamentos dos efluentes estabelecidos pela Resolução 397/2005 (CONAMA). Apesar das legislações federais e estaduais não estipularem diretamente limites de outros parâmetros, como nitrato, nitrito, cor, para o lançamento de efluentes, a Resolução 357/2005 determina que os efluentes não devem conferir ao corpo receptor características diferentes daquelas usadas na sua classificação. Assim, os parâmetros pH, turbidez, oxigênio dissolvido e coliformes termotolerantes estão de acordo com a Resolução 357/2005, porém as emissões de fósforo total, nitrato e nitrito, na maioria dos meses de monitoramento, apresentaram níveis acima dos limites estipulados pela mesma Resolução do CONAMA.

A temperatura do lixiviado e precipitações mensais foram os fatores – segundo demonstrados pelos coeficientes de Spearman – que exerceram um papel fundamental, pois se correlacionaram com vários parâmetros físico-químicos e biológicos considerados neste estudo.

O processo de oxidação pelo reagente Fenton mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica em misturas complexas, apresentando, após a otimização das condições de operação do processo, remoção de DQO e cor de 79,5% e 80%, respectivamente, além de apresentar como efeito paralelo a remoção de metais, especialmente dos elementos Al, Cu, Hg e Mn. Entretanto, ainda é necessária a aplicação de um método adicional para a remoção dos metais remanescentes para atender aos padrões estabelecidos pela legislação em vigor para o descarte do efluente.

O uso de Tanfloc SG[®] como agente coagulante/floculante mostrou menor eficiência na remoção de DQO (40%). Observou-se 75% de remoção da cor, 51% de sulfato e 45% de

sulfeto. Em relação aos metais, observou-se uma eficiência na remoção 88% de Hg, 85% de Cd, 77% de Al, 70% de Na, 61% de Fe, As e Co.

No entanto, tanto o processo Fenton como o tratamento com Tanfloc SG[®] gerou uma quantidade de resíduo sólido ao final do processo. O fracionamento desses resíduos em massa mostrou que no resíduo oriundo do Tanfloc SG[®] há praticamente uma igualdade entre as frações, que é constituída de 29% de óxido amorfo, 28% de resíduo final, 22 % de óxido cristalino e 21% de fração trocável. O resíduo do reagente Fenton é constituído em sua maior parte pela porção menos reativa (residual) que representa 50% em massa.

As análises mostraram que tais resíduos estão carregados de metais removidos da porção líquida e os resultados obtidos a partir da caracterização destes resíduos mostraram que, mesmo em condições ambientais não agressivas, pode ocorrer a lixiviação e solubilização de metais a partir destes. Os resíduos foram classificados, de acordo com a norma NBR 10.004 (2004) da ABNT, como perigoso (Classe I), apresentando grande potencial de contaminação do solo, águas subterrâneas e superficiais por metais pesados como Hg, Mn e Pb, se dispostos em locais não adequados, sendo necessária a implementação de um processo de estabilização antes da disposição destes no ambiente.

Como sugestão de pesquisas futuras, recomenda-se o desenvolvimento de sistemas em escala piloto e com a avaliação de importantes parâmetros econômicos. Considera-se relevante também a avaliação de toxicidade, ferramenta fundamental para avaliação da remediação de qualquer matriz de natureza complexa. Outra sugestão é o estudo do processo oxidativo avançado e, também do emprego de Tanfloc SG, em combinação com processo biológico convencional como os lodos ativados.

REFERÊNCIA

ABOULHSSAN, M.A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A. Pollution reduction and biodegradability index improvement of tannery effluents. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, v.5, n. 1, p. 11-16, 2008.

ALVES, J.F. *Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários*. 2004. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. *Rev. Bras. Ciências do Solo*, Campinas, v. 18, p 313-320, 1997.

AMUDA, O.S. Removal of COD and colour from sanitary landfill leachate by using coagulation – Fenton's process. *Journal of Applied Sciences & Environmental Management*, v. 10, n. 2, p. 49-53, 2005.

APHA, *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*. 20th edition, Washington: American Public Health Association, 1998.

ARAÚJO, A.L. *Tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel por processo combinado com reagente Fenton e lodos ativados*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. Resíduos Sólidos – classificação. 2004, 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005. Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2004, 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 2004, 3 p.

AZIZ, H.A. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. *Waste Management Research*, v. 22, p. 371-375, 2004.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Trad. Mara Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera, 2. ed., Porto Alegre: Bookeman, p. 534-537, 2002.

BASTOS, R.K.S.; BEVILACQUA, P. D; NASCIMENTO, L. E.; CARVALHO, G. R. M.; SILVA, C. V. Coliformes como indicadores da qualidade da água: alcance e limitações. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 27., 2000. Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: ABES, dezembro, 2000. CD-ROM.

BATARSEH, E.S.; REINHART, D.R.; DALY, L. Liquid sodium ferrate and Fenton's reagent for treatment of mature landfill leachate. *Journal Environmental Engineering*, v. 111, n. 11, p. 1042-1050, 2007.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L.A.; BJERG, P.L.; CHRISTENSEN, T.H. Xenobiotic organic compounds in leachates from the Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity testes. *Water Research*, v. 38, p. 3845-3858, 2004.

BENATTI, C.T. *Caracterização e tratamento do efluente de laboratório por processos químicos*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2005.

BENITZ, F.J.; ACERO, F.J.; REAL, F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hidroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1338-1343, 2001.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, p. 470-476, 2002.

BILA, D.M. *Aplicação de processos combinados no tratamento do lixiviado*. 2000. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BOOTHE, D.D.H.; SMITH, M.C.; GATTIE, D.K.; DAS, K.C. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. *Advances in Environmental Research*, v.5, p. 285-294, 2001.

BORGES, M.E.E. *Variação temporal do chorume e da água do Ribeirão Borba Gato na área de influência do aterro de resíduos sólidos urbanos de Maringá*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2006.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Boletim Técnico nº 106. Campinas: Instituto Agronômico, 1986, 94p.

CAMPOS, S.X.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E.M. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. *Eng. Sanit. Ambiental*, v. 10, n. 3, p. 194–199, 2005.

CARDOSO, L.M.N.; CHASIN, A.A.M. *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Salvador: CRA, p. 34-35, 2001.

CASTRO, F. Polímero orgânico natural trata água e efluentes. *Química e Derivados (on line)*, n. 476, agosto/2008.

CASTRO-SILVA, M.A.; RÖRIG, L.R.; LAMB, R.H.; HECK, C.A.; DECUSATI, O.G. Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal (tanato quaternário de amônio). *Revista Estudos de Biologia*, v. 26, n. 54, p. 21-27, 2004.

CELERE, M.S.; OLIVEIRA, A.S.; TREVILATO, T.M.B.; SEGURA-MUNHÖZ, S.I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil e sua

relevância para saúde pública. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

CETESB. Rios e Reservatórios. 2004. Disponível em <<http://www.ceteb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp#aluminio>>. Acesso em: 23 jun. 2005.

CHAGAS, W.F. *Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro*. 2000. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ., 2000. Disponível em: <http://portalteses.cict.fiocruz.br/transf.php?script=thes_chap&id=0000506&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 15 nov. 2006.

CHAN, G.Y.S.; CHU, L.M.; WONG, M.H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and amrine sediment. *Environmental Pollution*, v. 118, p. 393-399, 2002.

CHERNICHARO, C.A.L.; LIBÂNIO, P.A.C.; LEITE, V.D.; SOUSA, J.T. Tratamento e recirculação de lixiviados. In: CASSINI, S.T. (Coord.). *Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e aproveitamento do biogás*. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. p. 167-196.

CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Environmen. Qual.*, v. 25, p. 69-79, 1996.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 659-718, 2001.

CHRITTENDEN, J.C.; SURI, R.P.S.; PERRAM, D.L.; HAND, D.W. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Research*, v. 31, n.3, p. 411-418, 1997.

CLARK, C.S.; RAMPAL, K.G.; THUPPIL, V.; CHEN, C.K.; CLARK, R.; RODA, S. The lead content of currently available new residential paint in several Asian countries. *Environmental Research*, v. 102, p. 9-12, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA – Resolução 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov/conama/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA – Resolução 397/2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov/conama/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 25 jul. 2008.

CRUZ, J.G.H.; MENEZES, J.C.S.S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I.A.H. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Campo Grande. *Anais...* Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

CUNHA, G.M.A.; EVANGELISTA NETO, A.A.; MEDEIROS, G.G.D.; SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; CHIAVONE FILHO, O. Uso do processo Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. In: PDPETRO, 4., 2007. Campinas. *Anais...* Campinas: ABPG, 2007.

DANTAS, T.L.P., MENDONÇA, V.P.; MOREIRA, R.F.P.M. Tratamento do efluente têxtil através do processo Fenton. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XV., 2004. Curitiba. *Anais...* Curitiba: UFPr, 2004. CD-ROM.

DAS, A.K.; CHAKRABORTY, R.; CERVERA, M.L., LA GUARDIA, M. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, n. 42, p. 1007–1030, 1999.

DE JULIO, M.; NEVES, E.F.A.; TROFINO, J.C.; DI BERNARDO, L. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. *Eng. Sanit. Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 260–268, 2006.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Hidrogen-peroxide-enhaced iron mediated aeration for the treatment of mature landfill leachate. *Waste Management*, v. 27, n. 3, p. 380-388, 2007.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 334-340, 2007.

DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; DI PINTO, A.C.; PASSINO, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter. *Water Research*, v. 36, p. 2205-2214, 2002.

DROSTE, R.L. *Theory and practice water and wastewater treatment*. New York: John Wiley & Sons, 1997. 800p.

EGREJA, F.B.F. *Extração sequencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método*. 2000. Doutorado (Ciências do solo) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

EL FADEL, M.; DOUSEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Factors influencing solid waste generation and management. *Waste Management*, v. 22, p. 269-276, 2002.

EZAKI S.; HYPOLITO, R. Comportamento de íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) no sistema solo-lixo-chorume de aterros sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO ICTR, III., 2006. São Pedro. *Anais...São Pedro: Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*, p. 324-327, 2006.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, v. 54, p. 309-319, 1999.

FAN, H.H.; SHU, H.Y.; YANG, H.S.; CHEN, W.C. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of the Total Environment*, v. 361, p. 25-37, 2006.

FIÚZA, J.M.S.; AGUIAR, C.B.; MENEZES, C.T.; SANTOS, D.M.J. Monitoramento do chorume do aterro Centro de Salvador. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, *Anais...*, Porto Alegre: ABES (RS), 2000.

GHALY, M.Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process, a comparative study. *Waste Management*, v. 21, n. 3, p. 41-47, 2001.

GONZÁLEZ, L.G.I.; SÁNCHEZ, G.J. Estabilización acelerada de los residuos sólidos en un relleno sanitario. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25., 1996. México. *Anais...* México: AIDIS, 1996.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos Ci. Solo*, n. 4, p. 345-390, 2005.

HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do sistema de tratamento de chorume para o aterro de Ilhéus, BA. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 9., 2000. Porto Seguro. *Anais...* Porto Seguro: ABES, 2000.

HASLAM, E. *Chemistry of vegetable tannis*. London: Academic, 1996. 170p.

IAPAR – INSTITUTO AGRONÔMINCO DO PARANÁ. LONDRINA. *Comunicação pessoal*, 2008.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Qualidade das águas superficiais no Estado de Minas Gerais – 2001*. Belo Horizonte: IGAM, 2002, 205p.

IM, J. H.; WOO, H.J.; CHOI, M. W.; HAN, K.B.; KIM, C.W. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Research*, v. 35, p. 2403, 2001.

KANG, Y.W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KANG, S.F.; LIAO, C.H.; PO, S.T. Pré-oxidação and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, n. 41, p. 923-928, 2002a.

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v. 36, n. 26, p. 4023-4032, 2002b.

KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOLGELPOHL, A. Landfill leachate treatment a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 239-249, 1997.

KJELDSSEN, O.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, O.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. Poluição por metais e compostos orgânicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo, Rio de Janeiro, Brasil. 2000. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/tóxicos/pdf/bayer_sumarioexec.pdf>. Acesso em 21 fev. 2005.

LAMB, L.H.; DINIZ, E.R.; CRUZ, J.G.H. Aplicação de tanino catiônico em tratamento de efluentes de curtume. In: ENCONTRO NACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA

INDÚSTRIA DE COURO, XVI., 2003. Foz do Iguaçu. *Anais...* Foz do Iguaçu: MEA, 2003. CD-ROM.

LANGE, L.C.; ALVES, J.F.; AMARAL, M.C.S.; MELO JÚNIOR, W.R. Sanitary landfill leachate treatment by Fenton oxidation. *Eng. Sanit. Ambiental*, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LEITE, V.D.; SILVA, J.B.O.; SOUSA, J.T.; ATHAYDE JR.; SILVA, J.V.N. Estimativa do potencial de corrosão e toxicidade e ocorrência de odores desagradáveis devido às espécies de enxofre presentes em águas residuárias. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 21., 2001. João Pessoa. *Anais...* João Pessoa: ABES, 2001. CD-ROM.

LIBÂNIO, P.A.C.; COSTA, B.M.P.; CINTRA, I.S.; CHERNICHARO, C.A.L.; VON SPERLING, M. Estudo da influência da recirculação e da inoculação na digestão anaeróbia de RSU. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL*, 22., 2003. Joinville. *Anais...* Joinville: ABES, 2003.

LINS, E.A.M.; LINS, M.C.M.; LIMA, M.A.G.A.; ARAÚJO, J.M.; JUCÁ, J.F.T. Monitoramento de lagoas de estabilização no tratamento de chorume – Aterro de Muribeca. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 23., 2005. Campo Grande. *Anais...* Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

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

LUNAR, L.; SICILIA, D.; RUBIO, S. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metal oxidation. *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1791-1802, 2000.

LUZ, S. Coagulantes e floculantes: tratamento pode trazer vantagens econômicas. *Revista H₂O água*, mai/jun, 2008.

MACHADO, L.L. *Utilização do composto carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores de peroxidação dos efluentes têxteis*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L.A.; BONAGAMBA, T.J.; PANEPUCCI, H.C.; VIEIRA, E.M.; MIYAZAWA, M. Uso de Ressonância Magnética Nuclear na caracterização de ácidos húmicos de solos sob diferentes manejos. *CNPDIA – Embrapa*, n. 8, p. 1-5, 1996.

MATOS, E.A. *Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias*. 2005. Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MÁXIMO, V.A. *Tratamento por coagulação/floculação dos lixiviados do aterro sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A (Ed.). *Proceeding of the 7th Nat. Clay Conf.*(1958). Washington, D.C., Pergamon Press, New York, NY, 1960.

MEIRA, J.C.R. *Chorume do aterro sanitário de Goiânia: tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineer: treatment, disposal, reuse*. Cingapura: McGraw-Hill, Book Company, 1991.

METCALF & EDDY. *Water Engineering Treatment and Reuse*. 4th ed., revised by Thobanoglous, Burton, Stensel. New Delhi: McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2003, p.27-70.

MILLER, W.P.; McFREE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper and lead in soils of industrial Northwestern Indiana. *J. Environmen. Qual.*, Madison, v. 12, p. 29-33, 1983.

MILLIOLI, V.S.; FREIRE, D.D.C.; CAMMAROTA, P.M.C. *Tratamento de areia de praia contaminada por óleo cru utilizando reagente Fenton*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 38p.

MIRANDA NETO, A. *Investigação Geoambiental em áreas de mangue na Baía de Guanabara contaminada com resíduos industriais*. 2002. Tese (doutorado em Engenharia Química), 273p. COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

MORAES, L.C.K.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C.R.G.; BPMGIOVANI, M.C.; HENNIG, D. Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais com a finalidade de obtenção de água tratada. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007. Belo Horizonte. Anais...* Belo Horizonte: ABES, 2007. CD-ROM.

MORAIS, J.L. *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário*. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORGAN, L.S.; OLIVEIRA, F.F.; SANTOS NETO, J.V.; SOUZA, W.G.; SILVA, E.C.; WIGNER, P.L.; ZANDONADE, E.; GONÇALVES, R.F. Tratamento terciário do efluente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário do tipo UASB + biofiltros aerados submersos através do processo físico-químico. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003. Joinville. Anais...* Joinville: ABES, 2003. CD-ROM.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1976.

MOTA, A.L.N.; MURANAKA, C.T.; MORAES, J.E.F.; NASCIMENTO, C.A.O.; CHIAVONE FILHO, O. Aplicação do processo foto-Fenton na degradação do fenol em meio aquoso utilizando lâmpadas de luz negra como fonte de radiação. 2005. Disponível em: <http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/III/3/3.3.12.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2007.

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C.V.; CAMARÃO, E.B. Estudos de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p.554-556, 2001.

NÓBREGA, S.W.; RODRIGUES, C.C.; SILVA JÚNIOR, J.R.; COELHO, D.G. Remoção da cor do chorume através da combinação de processos físico-químicos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 27., 2007. Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: ABES, 2007. CD-ROM.

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

OLIVEIRA, F.J.S.; JUCÁ, J.F.T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização no solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. *Eng. Sanit. Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004.

OLIVEIRA, M.R. *Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento da corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da CEMIG, no município de Três Marias*. 2007. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

OLIVIER, S.; SILVA, V.L.; MOTTA, M. Emprego de planejamento fatorial no desenvolvimento de uma metodologia para extração de zinco de resíduos galvânicos. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p.1750-1753, 2007.

OMANG, S.H. Determination of mercury in natural water and effluents by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem. Acta*, v. 53, p. 415-420, 1971.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. *Waste Management*, v. 23, p. 441-446, 2003.

PACHECO, J.R. *Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário*. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.

PAES, J.B.; DINIZ, C.E.F.; MARINHO, I.V.; LIMA, C.R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. *Cerne*, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006.

PALMA, J.H.G.; VALENZUELA, P.I.T.; ESPINACE, R.H.A. Redución de los tiempos de estabilización en rellenos sanitários operados con recirculación de lixiviados tratados. *In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 27., 2000. Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2000.

PALMISANO, C.; BARLAZ, M.A. *Microbiology of solid waste*. New York: CRC Press, 1996, 240p.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*. Salvador: CRA, 2001. p. 37- 47.

PAVAN, M.A., BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. *Manual de Análise Química de solo e controle de qualidade*. Londrina: IAPAR, 40p. (circular 76), 1992.

PEDROZO, M.F.; LIMA, I.V. *Ecotoxicologia do cobre e seus compostos*. Salvador: CRA, NEAMA, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BANÕS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

PERKOWSKI, J.; KOS, L. Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. *Fibres e Textiles in Eastern Europe*, v. 1, p. 78-81, 2002.

PERKOWSKI, J.; JÓZWIAK, W.; KOS, L.; STAJSZCZYK, P. Application of Fenton's Reagent in detergent separation in highly concentrated water solutions. *Fibres e Textiles in Eastern Europe*, v. 14, n. 5, p. 115-119, 2006.

PESSIN, N.; SILVA, A.R.; BRUSTOLIM, I.; MANDELLI, S.M.C.; PANAROTTO, C.T. Variação da composição dos líquidos percolados do aterro sanitário de São Giácomo – Caxias do Sul – RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 2002. Foz do Iguaçu. *Anais...* Foz do Iguaçu: ABES, 2002. p.1686-1694.

PETRUZZELLI, D.; BPGHETICH, G.; PETRELLA, M.; DELL'ERBA, A.; L'ABBATE, P.; SANARICA, S.; MIRAGLIA, M. Pre-treatment of landfill leachate by Fenton's oxidation. *Global Nest Journal*, v. 9, n.1, p.51-56, 2007.

PHILIPPOPOULOS, C.J.; POULOPOULOS, S.G. Photo-assited oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 201-210, 2003.

QASIN, S.R.; CHIANG, W. *Sanitary Landfill Leachates: generation, control and treatment*. Lancaster: Technomic, 1994. 339p.

RAMOS, L.; HERNANDEZ, L.M.; GONZALEZ, M.J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Noñana National Park. *J. Environmen. Qual.*, v. 23, p. 50-57, 1994.

RIBEIRO FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; DA MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *Rev. Bras. Ciências do solo*, Campinas, v. 23, p. 453-464, 1999.

RIVAS, J.F.; BELTRAN, F.; CARVALHO, T.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. B116, p. 95-102, 2004.

ROCHA, A.A. A problemática da água. *In: JOAQUINA, L.L. (ed.). Problemas chave do meio ambiente*. Salvador: EXPOGEO, 1994. p. 91-113.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SANTOS, L.P.; COELHO, M.G. Estudo da eficiência do reagente Fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia – MG/Brasil. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22.*, 2003. Joinville. *Anais...* Joinville: ABES, 2003. CD-ROM.

SANTOS FILHO, J.D.; SANTA RITA, E.S. *Gerenciamento do resíduo na clarificação da água da Refinaria Landhulfo Alves*. 2002. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias ambientais na indústria) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

SBRT (2006) - SENAI – RS (CENTRO DE TECNOLOGIAS LIMPAS). Polímeros para tratamento de água. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em: 12 dez. 2007.

SCHRANK, S.G. *Tratamento de efluentes da indústria de couro através de processos avançados de oxidação*. 2003. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SEGATO, L.M.; SILVA, C.L. Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. *In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, XXVII.*, 2000. Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: AIDIS/ABES, 2000.

SILVA, T.S.S. *Estudo da tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto*. 1999. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, 1999.

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos*. Salvador: CRA, 2001. p. 37-69.

SILVA, J.; GOMES, L.P.; DECUSATI, O.; LAMB, L.H. Aplicação de floculante vegetal no tratamento de águas – A experiência da TANAC S.A. e a proposta de pesquisa com a UNISINOS. *In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, IV.*, 2004. Porto Alegre. *Anais....* Porto Alegre: ABES, 2004. CD-ROM.

SILVA, S.V.; PEREIRA, R.A.; PIVELI, R.P.; CRISCUDO, H.J. Monitoramento das características dos esgotos como instrumento de otimização do processo de lodos ativados e suas implicações. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 2, p. 46-59, 2005.

SILVA, L.L.; GOULART, A. T.; MELO, C.; OLIVEIRA, R. C W. Avaliação microbiológica, química e físico-química da contaminação no rio Paranaíba. *Sociedade & Natureza*, Uberlândia, v. 18, n. 34, p. 45-62, junho, 2006.

SILVA FILHO, A.V.; SILVA, M.I.V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. 2004. Disponível em: <<http://www.emepa.or.br/andis/volume2/av209.pdf>> Acesso em: 10 jan. 2007.

SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.12, n. 4, p.515-523, 1996.

STALIKAS, C.D.; LUNAR, L.; RUBIO, S. Degradation of medical X-Ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Water Research*, v. 35, n. 16, p. 3845-3856, 2001.

STROOT, P.G.; Mc MAHON, L.D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids under various mixing conditions – I. Digester Performance. *Water Research*, v. 35, n. 7, p. 1804–1816, 2001.

SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24.*, 2007. Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: ABES, 2007. CD-ROM.

SUDERHSA, 2007. Portaria SUREHMA 19/92 - Enquadramento dos Rios do Paraná: Bacia do Rio Ivaí. Disponível em: <http://www.suderhsa.pr.gov.br/meioambiente/arquivos/File/suderhsa/portarias_Enquadramento_PR.doc>. Acesso em: 20 mai.2007.

TALINI, I.; ANDERSON, G.K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research*, v. 26, p. 107-110, 1992.

TAMBOSI, J.L.; DI DOMÊNICO, M.; MOREIRA, R.F.P.M. Pré-oxidation and coagulation of paper and pulp wastewater by Fenton. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. 2006.

TANAC. *Construindo o futuro todos os dias*. 2005. Disponível em: <<http://www.tanac.com.br/PT/institucional.php?cadcategoriaMenu=148&nomArea=Hist%C3%B3rico&codDado=2&menu=138>>. Acesso em: 10 jan. 2006.

TARTARI, L.C. *Avaliação do processo de tratamento do chorume do aterro sanitário de Novo Hamburgo*. 2003. Dissertação (Mestrado em Energia, Ambiente e Materiais) - Universidade Luterana do Brasil, 2003.

TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, v. 53, p. 737-744, 2003.

TERRA FILHO, M.; KITAMURA, S. Occupational lung cancer. *J. Bras. Pneumol.*, n. 32 (Supl 2), p. S78-S86, 2006.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, Amsterdam, v. 16, p. 77-104, 1982.

TRUJILLO, D.; XAVIER, FONTANA, X.; SÁNCHEZ, A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate landfill. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p. 201-204, 2006.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission for the European Communities. *International Journal Analytical Chemistry*, v. 51, p. 135-151, 1993.

US PEROXIDE. Peroxide applications. 2005. Disponível em: <<http://www.h2o2.com>>. Acesso em: 17 nov. 2007.

VANACÔR, R.N.; GEHLING, G.R. Caracterização do efluente da lavagem dos filtros de uma ETA convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007. Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: ABES, 2007. CD-ROM.

VILLA, R.D.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Environmental implication of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*, v. 71, n. 1, p. 43-50, 2008.

VOGEL, A.I. *Química Analítica Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 6 ed., 2002.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2.ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária, UFMG, 1996.

WATTS, R.J.; DILLY, S.E. Evaluation of iron catalyses for the Fenton – like remediation of diesel – contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 51, p. 209-224, 1996.

WOWK, G.I.T.H. *Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzeas no município de Paula Freitas (PR)*. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C.P. Optimization of Fenton for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials B125*, p. 166-174, 2005.

ZOUBOULIS, A.I.; CHAI, X.L.; KATSOYIANNIS, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, v. 70, p. 35-41, 2004.

ANEXOS

ANEXO I

MÉTODOS ANALÍTICOS

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅)

Reagentes químicos

- fosfato diácido de potássio – KH_2PO_4 PA
- fosfato ácido de potássio – K_2HPO_4 PA
- fosfato ácido de potássio heptahidratado - $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA
- cloreto de amônio – NH_4Cl PA
- sulfato de magnésio heptahidratado – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA
- cloreto de cálcio anidro – CaCl_2 PA
- cloreto férrico hexahidratado – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PA
- hidróxido de sódio – NaOH PA
- ácido sulfúrico – H_2SO_4 PA
- sulfito de sódio – Na_2SO_3 PA
- inibidor de nitrificação 2-cloro-6 tricloro metil piridina

Preparação de reagentes químicos

- Solução tampão de fosfatos – dissolver 8,5 g de KH_2PO_4 PA, 21,75g de K_2HPO_4 PA, 33,4 g de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA e 1,7g de NH_4Cl PA, em aproximadamente 500 mL de água deionizada e diluir a 1000 mL. O pH da solução deve ser 7,2, sem ajustes. Armazenar em frasco de âmbar.
- Solução de sulfato de magnésio – dissolver 22,5g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ PA em água deionizada e diluir a 1000 mL. Armazenar em frasco de âmbar.
- Solução de cloreto de cálcio – dissolver 27,5g de CaCl_2 anidro PA em água deionizada e diluir a 1000 mL.
- Solução de cloreto férrico – dissolver 0,25g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PA em água deionizada e diluir a 1000 mL. Armazenar em frasco de âmbar.
- Solução de hidróxido de sódio 1M – dissolver 40g de NaOH PA em água deionizada isenta de CO_2 e diluir a 1000 mL. Armazenar em frasco de plástico opaco.
- Solução de ácido sulfúrico 0,5M – diluir 28 mL de H_2SO_4 concentrado PA a 1000 mL, com água deionizada. Armazenar em frasco de âmbar, validade de 6 meses.

- Solução de sulfito de sódio – dissolver 1,575g de Na_2SO_3 PA a 1000 mL de água deionizada. Esta solução é instável, prepará-la diariamente.
- Água de diluição – introduzir um volume desejado de água desmineralizada num frasco de Mariot e adicionar 1 mL de cada solução por L de água, nesta sequência: tampão de fosfatos, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico. Deixar aerando durante um tempo suficiente (aproximadamente 15 minutos), para que a concentração de OD seja a de saturação. Após este período, desligar o aerador e aguardar 30 minutos.

Vidraria e equipamentos

- frascos padrão de DBO
- bécheres de 500 e 1000 mL
- pipetas volumétricas, capacidades de 1 a 5 mL
- provetas com tampas de 100, 500 e 1000 mL
- frasco de diluição de leite
- frasco de Mariot.

Equipamentos

- Incubadora a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, na ausência de luz.
- pHmetro

Limpeza e preparação de materiais

Todos os materiais utilizados (vidrarias) devem ser lavados com solução sulfocrômica e água deionizada.

Coleta de amostras

As amostras para determinação de DBO podem ser coletadas em frasco de vidro ou plástico. O volume necessário é de 2000 mL. As amostras não analisadas em prazo inferior a 6 h após a coleta, poderão ser preservadas por até 48 horas refrigeradas a 4°C .

Procedimento

O procedimento descrito a seguir foi feito para a diluição da amostra no frasco de DBO.

1. Regra prática de cálculo dos volumes utilizados para as diluições:

Para a determinação dos volumes utilizados das diluições, pode-se adotar a seguinte regra prática:

$$V_3 = \frac{n \times 10}{DQO}$$

onde

V_3 = volume de amostra a ser introduzido no terceiro frasco de DBO da série do teste,
 n = valor entre 500 e 1500.

$$V_2 = \frac{V_3}{2}$$

onde

V_2 = volume de amostra a ser introduzido no segundo frasco de DBO da série de teste,

$$V_1 = \frac{V_2}{2}$$

onde

V_1 = volume de amostra a ser introduzido no primeiro frasco da série de teste.

$$V_4 = 2V_3$$

onde

V_4 = volume de amostra a ser introduzido no quarto frasco de DBO da série de teste.

2. Execução do ensaio

- Homogeneizar a amostra e retirar uma porção para um bécher de 1000 mL, - acertar o pH com solução de ácido sulfúrico 0,5M ou hidróxido de sódio 1M na faixa de 6,5 a 7,5.
- Separar os frascos de DBO, identificando-os seqüencialmente de acordo com o seu conteúdo. O número de frascos depende do método de medida do oxigênio dissolvido. Para o método do oxímetro, utilizar 5 frascos, 4 para amostras e 1 para controle.
- Se a amostra contiver compostos nitrogenados, acrescentar 3,0 mg do reagente inibidor de nitrificação em todos os frascos a serem preparados.
- Preparar os frascos de acordo com a seqüência:
 - Frasco 1 (f_1) = V_1 e completar o volume do frasco com água de diluição,
 - Frasco 2 (f_2) = V_2 e completar o volume do frasco com a água de diluição,
 - Frasco 3 (f_3) = V_3 e completar o volume do frasco com água de diluição,
 - Frasco 4 (f_4) = V_4 e completar o volume do frasco com água de diluição,
 - Frasco do branco (f_b): preencher o frasco com água de diluição.
- Determinar o OD inicial - OD_i
- Tampar os frascos completando com água deionizada o selo hídrico e levá-los à incubadora. Este selo hídrico deverá ser mantido durante o teste.

3. Expressão dos resultados

3a. Condição de validade do teste

- o consumo de OD no branco, isto é, na água de diluição utilizada para o teste após 5 dias em 20°C deverá ser no máximo de 0,2 mg/L.
- o consumo de OD nos frascos das amostras no final do período de 5 dias em pelo menos uma das quatro diluições do teste deverá ser superior a 2 mg/L.
- o valor da DBO será a média aritmética dos valores válidos da DBO de cada frasco.

3b. Cálculo para o branco

$$\text{Consumo de OD no branco} = OD_i - OD_f$$

3c. Cálculos para amostras

$$\text{DBO (mg O}_2\text{/L)} = \frac{OD_i - OD_f}{p}$$

onde

OD_i – oxigênio dissolvido inicial

OD_f – oxigênio dissolvido final

p = fração volumétrica decimal da amostra

$$p = \frac{\text{volume (mL) da amostra no frasco de DBO}}{\text{volume (mL) do frasco de DBO}}$$

ANEXO II

MÉTODOS ANALÍTICOS

DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Reagentes químicos

a) Solução Oxidante:

Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ seco à $100^{\circ}C$ e 33,3 g de $HgSO_4$ e adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Esperar o esfriamento e após, completar o volume com água destilada.

b) Solução Catálise

Dissolver 10 gramas de Sulfato de Prata em 1 litro de ácido Sulfúrico concentrado.

c) Solução padrão

Pesar 0,8509 g de Biftalato de Potássio P.A. ($C_8H_5KO_4$) seco em estufa à $100^{\circ}C$ por 2 horas e dissolver em água destilada, logo após completar o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2 / L .

Procedimento

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O_2/L a partir da solução padrão de acordo com a tabela 1.

Volume da solução padrão a elevar a 100 mL	Concentração (mg de O_2 / L)
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, faça o procedimento abaixo para cada solução e determine a absorvância para solução e construa uma reta de calibração. O branco é preparado, substituindo a amostra por água destilada.

Determinação da DQO

Em tubos de oxidação adicionar 1,5 mL de solução oxidante, 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de O₂/L) e 3,5 mL de solução catálise, fechar e agitar. Levar ao reator (COD – REACTOR HACH) a 150⁰C durante duas horas. Ler a absorbância a 600 nm após ligeiro resfriamento. Determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra na curva de calibração. Se amostra contiver íons Cl⁻, a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons Cl⁻ precipitam com a prata, falseando a leitura.

ANEXO III

MÉTODOS ANALÍTICOS

FÓSFORO TOTAL – Método do ácido ascórbico após digestão com persulfato

Equipamentos:

Autoclave (121-127°C)

Espectrofotômetro (comprimento de onda de 880 nm)

Frasco erlenmeyer (125 mL)

Balão volumétrico (50, 100 e 1000 mL)

Papel laminado

Sequência de execução do método:

a) Digestão da amostra com persulfato de amônio

Pesar, em um frasco erlenmeyer de 125 mL, 0,4 g de persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ou 0,5g de persulfato de potássio $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Adicionar 5 mL da amostra e adicionar 20 mL de água destilada e 1 gota de indicador fenolftaleína. Se aparecer a coloração do indicador em meio básico, adicionar a solução de digestão de ácido sulfúrico, gota a gota, até o desaparecimento da cor e, em seguida, adicionar mais 0,5 mL. Agitar o frasco erlenmeyer, cobrir com papel laminado e levar à autoclave por 30 minutos entre 121 e 127°C. Retirar da autoclave, adicionar 1 gota de fenolftaleína, neutralizar com solução de NaOH 1N, até o aparecimento da cor rósea e completar o volume para 50 mL com água destilada, usando um balão volumétrico. Verter para o frasco erlenmeyer e adicionar à amostra digerida com persulfato 8 mL do reagente combinado. A seguir, ler a absorvância no espectrofotômetro a 880 nm. Esta leitura é feita entre 10 e 30 minutos após a adição do reagente combinado.

b) Preparação dos padrões

Pipetar 2 mL da solução estoque de fosfato em um balão de 100 mL e completar ao volume com água destilada. Esta solução possui 100 μg de P-PO_4^{-3} em 100 mL o que corresponde a 1,0 mg de $\text{P-PO}_4^{-3}/\text{L}$. Repetir a operação com 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mL da solução estoque de fosfato para a preparação dos padrões 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0 mg de $\text{P-PO}_4^{-3}/\text{L}$, respectivamente. Tomar 5 mL de cada padrão e 20 mL de água destilada e proceder à digestão com persulfato em condições ácidas, de modo similar ao que foi feito para as amostras. Neutralizar, corrigir o volume para 50 mL e adicionar 8 mL do reagente

combinado e ler a absorvância no espectrofotômetro a 880 nm. Esta leitura é realizada entre 10 e 30 minutos após a adição do reagente combinado.

c) Preparação da prova em branco

Tomar 25 mL de água destilada procedendo a digestão com persulfato conforme o procedimento já descrito. Neutralizar, corrigir o volume para 50 mL, adicionar 8 mL do reagente combinado e efetuar a leitura no espectrofotômetro com esta prova em branco (o espectrofotômetro deverá ser zerado com esta prova em branco).

d) Cálculo final

A estimativa do teor de fósforo total existente na amostra, pode ser feita diretamente da curva de calibração fazendo-se a leitura da concentração que corresponde à absorvância obtida. Alternativamente, utilizar o método dos mínimos quadrados.

ANEXO IV

MÉTODOS ANALÍTICOS

NITROGÊNIO AMONÍACAL/ORGÂNICO

Procedimento

- Digestão: adicionar 2,0g da mistura digestora (100 partes de K_2SO_4 , 1 parte de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e 0,8 parte de Se em pó), 20 mL da amostra e 10,0 mL de H_2SO_4 concentrado num tubo micro-Kjeldahl. Colocar os tubos no bloco digestor e aquecê-lo moderadamente no início, aumenta-se gradualmente o aquecimento até a temperatura atingir $350^\circ C$ (caso necessário até $385^\circ C$) e a solução tornar incolor ou que a decomposição se tenha completado e então, continuar a ebulição por mais 30 minutos. Deixe esfriar.
- Destilação: acoplar o tubo micro-Kjeldahl ao aparelho de destilação e adicionar a cada tubo 20 mL de água destilada e 35 mL de solução de NaOH 50% ao conjunto de destilação. Após a adição do NaOH inicie a destilação. Antes coloque um erlenmeyer de 250 mL com 25,0 mL de solução indicadora de ácido bórico (15,0 mL de vermelho de metila, 6,0 mL de verde de bromocresol em 1,0 L de ácido bórico 4%) na ponta do condensador para recolher o nitrogênio. A ponta do condensador deve ser introduzida na solução para evitar perdas de nitrogênio e coletar cerca de 100,0 mL do líquido destilado.
- Titulação: titular com uma solução de H_2SO_4 de normalidade padronizada e determine o N-orgânico por meio da equação:

$$\text{Nitrogênio orgânico (mg/L)} = \frac{(A - B) \times N \times 14 \times 1000}{V_{\text{amostra}}}$$

em que,

A = volume do ácido titulado (mL),

B = volume do branco titulado (mL)

V_{amostra} = volume da amostra (mL)

N = normalidade do ácido

Preparação de reagentes

Mistura digestora: pesar 100g de K_2SO_4 , 1,0g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e 0,8 g de Se em pó e misturar.

Solução indicadora de Ácido bórico: pesar 40 de H_3BO_3 e diluir em 1000 mL, adicionar 15,0 mL de vermelho de metila 1% (0,1g de vermelho de metila em 100 mL de etanol PA) e 6,0 mL de verde de bromocresol (0,1g de verde de bromocresol em 100 mL de etanol PA).

Solução de NaOH 50%: pesar 500g de NaOH e diluir em 1000 mL de água destilada)

ANEXO V

MÉTODOS ANALÍTICOS

MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS TOTAIS

1. Vidraria e equipamentos

- Cápsulas de evaporação de capacidade adequada, feitas dos seguintes materiais: porcelana, platina, vidro Vycor*,
- banho-maria,
- estufa para operação a 103 – 105°C,
- forno mufla para operação a 500±50°C;
- dessecador,
- agitador magnético com hastes de agitação revestidas de teflon,
- pipetas volumétricas 25 – 100 mL,
- provetas 25 – 100 mL,
- balança analítica com precisão de 0,1 mg.

* Vycor é um vidro constituído por um alto teor (96%) de sílica que apresenta um coeficiente de expansão linear aproximadamente 75% menor que o do vidro Pyrex. Suporta trabalho contínuo em temperaturas de até 900°C e apresenta ponto de fusão de 1530°C.

2. Seqüência de execução do método

- a. Preparação da cápsula de evaporação: quando for necessário fazer o fracionamento do resíduo total, a cápsula limpa deverá ser ignizada a 500±50°C durante uma hora no forno mufla. Quando somente os sólidos totais forem de interesses, a cápsula limpa deverá ser aquecida na estufa a 103-105°C durante uma hora. Em ambos os casos a cápsula deverá ser resfriada até a temperatura ambiente em um dessecador. Pesar imediatamente antes de usar.
- b. Um determinado volume da amostra homogeneizada (V_a) é medido e posto a evaporar numa cápsula de porcelana previamente tratada e pesada (A = peso da cápsula), em banho-maria, no interior de uma capela. O volume de amostra selecionado deve ser suficiente para permitir a formação de uma massa de resíduo seco entre 2,5 e 2000 mg. Depois da evaporação, a cápsula com o resíduo é levada à estufa com temperatura entre 103-105°C para eliminação da umidade residual. O tempo de secagem na estufa deve ser o bastante para obtenção de peso constante e depende do tipo e da concentração da amostra. Para

amostras líquidas, particularmente de águas residuárias domésticas e efluentes de lagoas de estabilização o tempo de 1 hora é normalmente suficiente.

- c. Após a secagem, a cápsula é então resfriada em um dessecador e pesada (B = peso da cápsula com resíduo após secagem). O último estágio da determinação de sólidos totais inclui a ignição da cápsula mais o resíduo no forno mufla pré-aquecido a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, com posterior resfriamento em um dessecador (C = peso da cápsula com resíduo após ignição). Geralmente 15 a 20 minutos de ignição são suficientes para trazer uma amostra de cerca de 200 mg de sólidos para peso constante. Deixar a cápsula esfriar parcialmente ao ar livre, até que a maior parte de calor tenha sido dissipada. Transferir para um dessecador, para o resfriamento total em uma atmosfera seca. Pesar a cápsula tão logo ela se esfrie. Quando necessário, repetir o ciclo, ignição, esfriamento, dessecação e pesagem, até que seja atingido peso constante em dois ciclos sucessivos, ou até quando a diferença de peso seja menor do que 4% ou 0,5 mg, sendo dada preferência ao menor desses dois limites. Determinações realizadas em duplicata devem apresentar valores que podem variar em até 5% da média aritmética das mesmas.

Resumindo:

A = peso da cápsula (g),

B = peso da cápsula com resíduo após secagem (g),

C = peso da cápsula com resíduo após ignição (g),

V_a = volume da amostra (mL).

3. Cálculos

As relações envolvidas entre os pesos são:

$$\text{ST (Sólidos Totais), mg/L} = \frac{1000(B - A)}{\frac{V_a}{1000}}$$

$$\text{STV (Sólidos Totais Voláteis), mg/L} = \frac{1000(B - C)}{\frac{V_a}{1000}}$$

$$\text{STF (Sólidos Totais Fixos), mg/L} = \frac{1000(C - A)}{\frac{V_a}{1000}}$$

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS SUSPENSOS OU NÃO FILTRÁVEIS

1. Vidraria e equipamentos

- bomba de vácuo,
- forno mufla para operação a $500 \pm 50^\circ\text{C}$,
- estufa para operação a $103-105^\circ\text{C}$,
- dessecador,
- agitador magnético com hastes de agitação cobertas com teflon,
- equipamento de filtração, por exemplo: funil de Büchner de partes separadas,
- proveta de 100 mL,
- frasco cônico de filtração (1000 – 2000 mL),
- pipetas volumétricas,
- suportes de alumínio ou aço inoxidável para secagem de filtros (placas 300 x 200 mm, por exemplo),
- discos de papel de filtro que suportem altas temperaturas ($500 \pm 50^\circ\text{C}$) sem se decompor (fibra de vidro), com diâmetro compatível com a base do funil de filtração,
- balança analítica com precisão de 0,1 mg.

2. Sequência de execução do método

- a. Preparação do filtro de fibra de vidro: colocar no equipamento de filtração o disco do filtro com a face enrugada voltada para cima. Aplicar vácuo e lavar o filtro três vezes, utilizando a cada vez, 20 mL de água destilada. Continuar a sucção até remover todos os vestígios de água de filtro. Descartar o filtrado. Remover o filtro do equipamento de filtração e transferi-lo para um suporte inerte evitando que o filtro grude no suporte. Secar na estufa a $103-105^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Se as frações fixa e volátil serão determinadas, ignizar o filtro no forno mufla a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, durante 15 minutos. Esfriar em um dessecador e pesar.

b. Montar o equipamento de filtração, colocando o filtro previamente tratado e pesado (D) sobre a base do funil e iniciar a sucção com a bomba de vácuo. Molhar o filtro com uma pequena quantidade de água destilada para assentá-lo na base. Homogeneizar a amostra com um agitador magnético, medir um determinado volume (V_a) com uma pipeta ou uma proveta e filtrar completamente, a vácuo, através do equipamento de filtração. Lavar três vezes, consecutivamente, com porções de 10 mL de água destilada permitindo a completa drenagem após cada lavagem e continuar a sucção durante cerca de 3 minutos após completar a filtração. Remover cuidadosamente o filtro do equipamento de filtração e transferir para um suporte de Al ou aço inoxidável. Secar na estufa por, pelo menos, uma hora entre 103-105°C, esfriar em um dessecador e pesar (E). Ignizar o filtro com o resíduo em uma mufla a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, esfriar no dessecador e pesar (F). A ignição é feita aquecendo-se previamente o forno, à temperatura de $500 \pm 50^\circ\text{C}$, para em seguida, introduzir os filtros. Geralmente, 15 a 20 minutos de ignição são suficientes para trazer um resíduo de cerca de 200 mg, para peso constante. Deixar o filtro esfriar parcialmente ao ar livre, até que a maior parte do calor tenha sido dissipada. Transferir para um dessecador, para o esfriamento final em uma atmosfera seca. Pesar o filtro tão logo ele esfrie. Quando necessário, repetir o ciclo, ignição, esfriamento, dessecação e pesagem, até que um peso constante, em dois ciclos sucessivos, seja conseguido ou até que a diferença de peso seja menor do que 4% do peso anterior, ou 0,5 mg, prevalecendo a menor diferença dessas diferenças. Determinações realizadas em duplicata devem apresentar valores que podem variar em até 5% da média aritmética das mesmas.

Resumindo:

D = peso do papel de filtro tratado (g),

E = peso do papel de filtro após filtração da amostra e secagem (g),

F = peso do papel de filtro após ignição (g),

V_a = volume da amostra (mL).

3. Cálculos

As relações envolvidas entre os diversos pesos são as seguintes:

$$\text{SST (Sólidos Suspensos Totais), mg/L} = \frac{1000(E - D)}{\frac{V_a}{1000}}$$

$$\text{SSV (Sólidos Suspensos Voláteis), mg/L} = \frac{1000(E - F)}{\frac{V_a}{1000}}$$

$$\text{SSF (Sólidos Suspensos Fixos), mg/L} = \frac{1000(F - D)}{\frac{V_a}{1000}}$$

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS FILTRÁVEIS OU DISSOLVIDOS

Os sólidos filtráveis ou dissolvidos compreendem as seguintes frações:

SDT = Sólidos Filtráveis ou Dissolvidos Totais (mg/L),

SDV = Sólidos Filtráveis ou Dissolvidos Voláteis (mg/L),

SDF = Sólidos Filtráveis ou Dissolvidos Fixos (mg/L).

Os sólidos filtráveis ou dissolvidos podem ser obtidos por diferença entre as correspondentes frações dos sólidos totais e dos sólidos suspensos, determinadas na mesma amostra:

SDT = ST – SST,

SDV = STV – SSV,

SDF = STF – SST.

ANEXO VI

MÉTODOS ANALÍTICOS

METAL MERCÚRIO (Hg)

a) Digestão

A solução empregada para preparação da curva padrão e das amostras seguiram a seguinte metodologia onde:

- para cada ponto de curva padrão foi adicionado o volume necessário da solução intermediária para a concentração desejada; e para a amostra foram utilizados 80 mL.
- 0,8 mL de ácido sulfúrico 1:1 (v/v).
- 0,4 mL de permanganato de potássio a 10% (10g de KMnO_4 dissolvida em 100 mL de água deionizada).
- diluir a 100mL com água deionizada.

Após a homogeneização das amostras e da solução da curva padrão, a mistura é deixada em repouso por 24 horas a temperatura ambiente antes de efetuar a leitura do nível do metal.

b) Leitura da concentração do metal

A redução do Hg foi efetuada por meio da solução de cloreto estano (15g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 50 mL de HCl PA e diluídos a 250 mL de água deionizada), cuja solução é preparada no momento de análise. Para a leitura do metal adicionou-se 25 ml da amostra (preparada no gerador de hidreto) e 25 ml de cloreto estano, agitados por 90 minutos e a seguir, a leitura do nível do metal no EAA de duplo feixe.

ANEXO VII

MÉTODOS ANALÍTICOS

COLIFORMES

(3M Petrifilm Placa para contagem de *E. coli* e Coliformes, método do Comitê Nórdico de Análise de Alimentos - NMKL)

A placa Petrifilm EC é um sistema pronto para a contagem de *E. coli* e de coliformes, com meio de cultura que contém os nutrientes do Agar vermelho violeta bile (VRBA), um agente gelificante solúvel em água fria, o indicador de atividade glicuronidásica (5-bromo-4-cloro-3-indolil- β -D-glicuronídeo) e o indicador de tretazólio para facilitar a enumeração das colônias.

Plaqueamento: Inocule na placa e aplique o difusor na placa de Petrifilm antes de inocular a placa seguinte:

1. Coloque a placa Petrifilm EC em uma superfície plana.
2. Levante o filme superior e coloque 1 mL da amostra pura ou diluída no centro do filme inferior.
3. Baixe o filme superior sobre a amostra de modo a evitar a formação de bolhas de ar.
4. Posicione o difusor plástico no centro da placa, com o lado liso voltado para baixo.
5. Distribua a amostra uniformemente pressionando levemente o centro do difusor plástico.
Não arraste o difusor sobre o filme.
6. Remova o difusor e não toque na placa durante pelo menos um minuto para deixar que o gel solidifique.
7. Incube as placas na posição horizontal com o lado transparente para cima em pilhas de até 20 placas. A incubadora deverá estar umidificada. A perda de umidade de uma placa, indicada pela perda de peso, não deve ser superior a 15% após 48 horas de incubação.

Incubação: Método Comitê Nórdico de Análise de Alimentos (NMKL) (146.1993)

Para resultados de coliformes, incube as placas Petrifilm EC a 36°C por 24 \pm 2h. Para resultados de *E. coli*, incube as placas Petrifilm EC a 37°C por 48 \pm 2h.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Quadro 1. Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₁ (lixiviado bruto)

P ₁	Alcalin.	C apar	C verd	DBO ₅	DQO	P-total	NKT	N-NH ₃	N-orgânico	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	pH	S ⁻²	ST	SST	SDT	T lix.	T amb.	Turb.	Pr. Pluv.	EC
Alcalin.	1,000																				
C apar	0,259	1,000																			
C verd	0,329	<u>0,699</u>	1,000																		
DBO ₅	-0,049	<u>0,818</u>	<u>0,643</u>	1,000																	
DQO	0,210	<u>0,727</u>	<u>0,580</u>	0,483	1,000																
P-total	-0,084	0,399	-0,049	0,252	0,140	1,000															
NKT	-0,133	-0,077	-0,154	0,357	-0,189	-0,301	1,000														
N-NH ₃	-0,140	-0,084	-0,182	0,329	-0,203	-0,329	<u>0,993</u>	1,000													
N-orgânico	-0,119	0,154	-0,322	-0,070	-0,021	0,510	-0,252	-0,273	1,000												
N-NO ₃ ⁻	-0,140	-0,084	-0,182	0,329	-0,203	-0,329	<u>0,993</u>	1,000	-0,273	1,000											
N-NO ₂ ⁻	0,133	0,182	0,095	-0,021	-0,189	<u>0,651</u>	-0,539	-0,567	0,399	-0,567	1,000										
pH	-0,186	-0,042	-0,221	-0,053	-0,182	<u>0,585</u>	-0,105	-0,140	0,557	-0,140	0,342	1,000									
S ⁻²	-0,063	-0,522	-0,396	<u>-0,651</u>	-0,154	0,035	-0,308	-0,294	-0,203	-0,294	0,135	-0,207	1,000								
ST	0,531	<u>0,797</u>	0,427	<u>0,664</u>	0,434	0,420	0,126	0,119	0,098	0,119	0,154	-0,095	-0,455	1,000							
SST	0,531	0,483	0,420	0,497	-0,014	0,091	0,266	0,259	-0,049	0,259	0,203	-0,200	-0,501	<u>0,776</u>	1,000						
SDT	0,455	<u>0,783</u>	0,336	<u>0,629</u>	0,566	0,420	0,140	0,133	0,098	0,133	0,077	-0,088	-0,266	<u>0,867</u>	0,434	1,000					
T lix.	<u>-0,603</u>	0,014	0,229	0,265	-0,071	0,194	-0,123	-0,116	-0,420	-0,116	0,159	0,057	0,083	-0,243	-0,226	-0,254	1,000				
T amb.	<u>-0,684</u>	0,134	0,187	0,342	0,060	0,356	-0,145	-0,152	-0,042	-0,152	0,032	0,394	-0,184	-0,155	-0,275	-0,190	<u>0,822</u>	1,000			
Turb.	0,025	0,098	0,028	-0,263	0,028	0,431	<u>-0,827</u>	<u>-0,834</u>	0,557	<u>-0,834</u>	<u>0,686</u>	0,339	0,016	-0,060	<u>0,853</u>	0,228	0,032	0,129	1,000		
Pr. Pluv.	-0,021	<u>0,922</u>	<u>0,992</u>	<u>0,825</u>	0,434	0,238	0,091	0,042	-0,322	0,042	0,130	-0,081	<u>0,810</u>	0,448	<u>0,873</u>	0,469	0,519	0,437	-0,147	1,000	
Ec	-0,021	0,579	0,553	<u>0,961</u>	0,439	0,130	0,312	0,302	-0,204	0,302	-0,081	-0,142	<u>-0,685</u>	<u>0,628</u>	0,470	<u>0,596</u>	0,333	0,356	-0,279	<u>0,853</u>	1,000

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos (p<0,05)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez, Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE II

Quadro 2. Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₁ (lixiviado bruto)

P ₁	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1,0000										
Ba	0,0988	1,0000									
Cd	0,4804	0,4846	1,0000								
Co	<u>0,6573</u>	0,3069	0,4804	1,0000							
Cr	<u>0,8042</u>	-0,0988	0,4804	<u>0,6783</u>	1,0000						
Cu	0,3147	0,3351	0,4804	0,1608	-0,0210	1,0000					
Fe	<u>0,7133</u>	0,2399	0,1310	0,5524	0,4126	0,1329	1,0000				
Mn	<u>0,7413</u>	0,0952	0,4804	0,5385	<u>0,6503</u>	0,1538	<u>0,6713</u>	1,0000			
Ni	0,2028	0,3386	0,4804	0,2937	0,1329	0,0979	0,2657	-0,0070	1,0000		
Pb	0,3706	-0,2152	0,4804	0,0769	0,5315	0,1748	-0,1678	0,4615	-0,2657	1,0000	
Zn	<u>0,7692</u>	0,2434	0,4804	0,5175	<u>0,6084</u>	0,2378	<u>0,6084</u>	<u>0,8741</u>	-0,0769	<u>0,6014</u>	1,0000
alcalinidade	-0,1329	0,1340	-0,4804	0,3217	0,0420	-0,3986	0,1538	-0,1469	-0,3147	-0,4615	-0,1399
C ap.	0,2517	<u>-0,6103</u>	-0,4804	-0,1049	0,3497	-0,4126	0,0559	0,1049	<u>-0,6014</u>	0,2028	0,1049
C verdad.	0,0490	-0,5715	-0,4804	-0,0699	0,1888	-0,3916	0,0979	0,3776	<u>-0,7483</u>	0,2028	0,2098
DBO ₅	0,0839	<u>-0,7055</u>	-0,4804	-0,3776	0,1119	-0,2657	-0,0979	0,0350	<u>-0,6713</u>	0,4266	0,1469
DQO	0,2308	<u>-0,7125</u>	-0,4804	0,1189	0,2657	-0,2168	0,1958	0,1119	-0,3217	-0,0769	-0,0559
P-total	<u>0,6084</u>	-0,0071	0,4804	0,3916	<u>0,6853</u>	0,2797	0,0350	0,2378	-0,1119	0,5455	0,3636
NKT	-0,5594	-0,1764	-0,4804	<u>-0,6364</u>	<u>-0,6853</u>	0,0909	-0,4825	<u>-0,6573</u>	-0,2867	-0,0280	-0,3566
N-NH ₃	-0,5664	-0,1411	-0,4804	<u>-0,6503</u>	<u>-0,6923</u>	0,0559	-0,4895	<u>-0,6643</u>	-0,2587	-0,0350	-0,3497
N-orgânico	0,1189	0,0071	0,2184	-0,0420	0,1608	0,0000	-0,1818	-0,2867	0,2867	-0,1538	-0,3776
N-NO ₃ ⁻	-0,5664	-0,1411	-0,4804	<u>-0,6503</u>	<u>-0,6923</u>	0,0559	-0,4895	<u>-0,6643</u>	-0,2587	-0,0350	-0,3497
N-NO ₂ ⁻	<u>0,5884</u>	0,4329	0,4812	0,3853	0,5149	0,2732	0,3608	0,5079	-0,1331	0,2452	0,5079
pH	0,1401	0,0689	0,4812	0,2732	0,2067	0,1681	-0,3783	-0,0630	0,0315	0,3152	-0,0035
S ⁻²	0,1401	0,5389	0,4812	0,3538	0,0385	<u>0,5990</u>	0,2697	0,2312	0,2732	-0,0946	0,1751
ST	0,1259	-0,3739	-0,4804	-0,0140	0,3427	-0,4056	-0,0210	-0,1538	-0,4965	0,1469	0,0210
SST	-0,1119	-0,1376	-0,4804	-0,2378	0,0839	-0,3287	-0,1469	-0,1888	-0,5315	0,1049	-0,0210
SDT	0,1119	-0,3386	-0,4804	0,0070	0,1958	-0,3357	0,0769	-0,1678	-0,4755	0,0070	0,0000
T lix.	0,4550	-0,0801	0,4846	0,1023	0,3633	0,2646	0,1799	<u>0,7302</u>	-0,1305	<u>0,8113</u>	<u>0,7796</u>
T amb.	0,3210	-0,3950	0,4846	0,0388	0,4374	0,0564	-0,1623	0,4762	-0,0423	<u>0,8501</u>	0,4480
Turb.	<u>0,6235</u>	0,1838	0,4812	0,4974	<u>0,6515</u>	0,0490	0,3608	0,4869	0,3257	0,0490	0,2662
Pr. Pluv.	0,3636	-0,5362	-0,2184	0,0350	0,3217	-0,1259	0,3077	0,4755	-0,5524	0,4965	0,5315
Ec	0,1123	-0,4443	-0,4821	-0,3158	0,1333	-0,4105	0,0140	0,1298	0,4895	0,4105	0,2561

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE III

Quadro 3. Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₂ (lagoa anaeróbia)

P ₂	Alcalin.	C apar	C verd	DBO ₅	DQO	P-total	NKT	N-NH ₃	N-orgânico	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	pH	S ⁻²	ST	SST	SDT	T lix.	T amb.	Turb.	Pr.Pluv.	EC
Alcalin.	1,000																				
C apar	0,473	1,000																			
C verd	0,018	0,209	1,000																		
DBO ₅	0,264	0,700	0,627	1,000																	
DQO	0,782	0,745	0,273	0,573	1,000																
P-total	0,059	0,624	0,077	0,610	0,187	1,000															
NKT	-0,427	-0,109	0,373	0,036	0,173	-0,196	1,000														
N-NH ₃	-0,409	-0,100	0,209	0,018	0,264	-0,196	0,891	1,000													
N-orgânico	0,091	0,055	0,273	-0,209	0,064	0,059	0,191	0,073	1,000												
N-NO ₃ ⁻	-0,064	0,473	0,591	0,645	0,227	0,469	0,209	0,264	-0,273	1,000											
N-NO ₂ ⁻	-0,264	0,210	0,018	0,096	0,027	0,370	0,251	0,228	-0,073	0,624	1,000										
pH	0,018	-0,138	0,382	-0,299	0,207	0,147	0,280	0,143	0,676	-0,575	-0,403	1,000									
S ⁻²	0,309	-0,464	0,382	-0,591	0,082	-0,779	0,136	0,036	-0,164	-0,618	-0,469	0,046	1,000								
ST	0,855	0,664	0,191	0,418	0,764	0,355	0,400	0,318	0,200	-0,064	-0,150	0,092	0,045	1,000							
SST	0,264	0,527	0,245	0,282	0,218	0,606	0,036	0,036	0,509	-0,009	0,159	0,308	-0,409	0,609	1,000						
SDT	0,664	0,682	0,018	0,455	0,655	0,269	0,291	0,145	0,073	0,318	0,264	-0,161	0,045	0,745	0,482	1,000					
T lix.	-0,269	-0,141	0,738	0,374	0,059	0,018	0,018	0,228	-0,287	0,647	0,132	-0,475	-0,405	0,451	-0,478	-0,342	1,000				
T amb.	-0,120	0,290	0,800	0,749	0,262	0,362	0,303	0,064	-0,115	0,543	-0,088	-0,153	-0,644	0,106	-0,143	-0,161	0,740	1,000			
Turb.	0,627	0,745	0,109	0,427	0,545	0,633	0,427	0,309	-0,091	0,091	-0,091	0,069	-0,182	0,764	0,509	0,464	0,337	0,014	1,000		
Pr.Pluv.	0,027	0,345	0,545	0,745	0,327	0,401	0,273	0,291	-0,455	0,845	0,465	-0,602	0,864	0,055	-0,164	0,309	0,451	0,616	0,064	1,000	
Ec	-0,380	0,343	0,664	0,636	0,023	0,456	0,261	0,092	-0,105	0,787	0,296	-0,197	-0,432	0,311	-0,105	-0,041	0,677	0,815	0,082	0,664	1,000

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos (p<0,05)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; OD = oxigênio dissolvido; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE IV

Quadro 4. Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₂ (lagoa anaeróbia)

P ₂	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1,0000										
Ba	-0,3091	1,0000									
Cd	0,4804	0,4846	1,0000								
Co	<u>0,6545</u>	-0,1364	0,4804	1,0000							
Cr	<u>0,7818</u>	-0,3182	0,4804	<u>0,9455</u>	1,0000						
Cu	-0,2182	0,5818	0,4804	-0,1091	-0,2545	1,0000					
Fe	<u>0,7091</u>	0,2091	0,1310	0,4364	0,5273	-0,0909	1,0000				
Mn	<u>0,7364</u>	0,0182	0,4804	<u>0,6818</u>	<u>0,7455</u>	-0,0818	0,5636	1,0000			
Ni	<u>0,7455</u>	-0,1182	0,4804	<u>0,9364</u>	<u>0,9273</u>	-0,0455	0,4727	<u>0,8273</u>	1,0000		
Pb	0,1818	<u>-0,6636</u>	0,4804	0,1909	0,2727	<u>-0,6273</u>	-0,1818	0,0727	0,0364	1,0000	
Zn	<u>0,7455</u>	-0,1182	0,4804	<u>0,9364</u>	<u>0,9273</u>	-0,0455	0,4727	<u>0,8273</u>	1,0000	0,0364	1,0000
Alcalin.	<u>0,6182</u>	0,0182	-0,4804	<u>0,8091</u>	<u>0,7727</u>	-0,2273	0,3727	<u>0,6909</u>	<u>0,8000</u>	0,1273	<u>0,8000</u>
C apar	<u>0,6545</u>	-0,2727	-0,4804	<u>0,6636</u>	<u>0,7182</u>	-0,1818	0,4818	0,4545	<u>0,6273</u>	0,1727	<u>0,6273</u>
C verd	-0,1273	-0,5000	-0,4804	0,0545	0,0909	<u>-0,6636</u>	-0,3091	-0,2273	-0,1364	<u>0,8182</u>	-0,1364
DBO ₅	0,5818	<u>-0,7182</u>	-0,4804	0,5182	<u>0,6182</u>	-0,5000	0,1818	0,2273	0,4364	<u>0,6909</u>	0,4364
DQO	<u>0,6727</u>	-0,3636	-0,4804	<u>0,6636</u>	<u>0,7455</u>	-0,3636	0,3273	0,4727	0,6000	0,3636	0,6000
P-total	0,4829	-0,2506	0,4804	0,5877	0,5968	0,0046	0,4875	0,3599	0,5011	0,2415	0,5011
NKT	-0,5909	-0,2727	-0,4804	-0,3455	-0,4091	0,1727	<u>-0,8818</u>	-0,5091	-0,4000	0,2091	-0,4000
N-NH ₃	-0,5091	-0,1364	-0,4804	-0,3000	-0,3636	0,3636	<u>-0,7818</u>	-0,4364	-0,2636	-0,0273	-0,2636
N-orgânico	0,0455	0,1091	0,2184	0,0364	-0,0545	0,2091	-0,1091	0,2909	0,0545	0,0273	0,0545
N-NO ₃ ⁻	0,2909	-0,2000	-0,4804	0,0818	0,1545	-0,4636	0,4273	-0,0545	-0,0636	0,4909	-0,0636
N-NO ₂ ⁻	0,1458	0,3007	0,4812	-0,1321	-0,0911	0,2733	0,5011	-0,0638	-0,2232	0,0182	-0,2232
pH	-0,2115	0,1287	0,4812	0,1931	-0,0184	0,4092	-0,3219	0,0368	0,1563	-0,2115	0,1563
S ⁻²	-0,2000	0,4455	0,4812	-0,1182	-0,2182	0,2091	-0,2000	-0,0727	-0,0091	-0,5182	-0,0091
ST	<u>0,8545</u>	-0,1545	-0,4804	<u>0,8455</u>	<u>0,8727</u>	-0,0455	0,4909	<u>0,8273</u>	<u>0,9273</u>	0,0545	<u>0,9273</u>
SST	0,5182	0,0182	-0,4804	0,5091	0,5000	0,3273	0,3000	<u>0,7364</u>	<u>0,6273</u>	0,0273	<u>0,6273</u>
SDT	<u>0,7091</u>	0,1000	-0,4804	0,6000	0,5545	0,1000	0,4636	0,5000	<u>0,6182</u>	0,0364	<u>0,6182</u>
T lix.	-0,1230	-0,4419	0,4846	-0,2779	-0,1640	<u>-0,7790</u>	-0,0547	-0,3144	-0,4237	<u>0,6970</u>	-0,4237
T amb.	0,0782	<u>-0,8322</u>	0,4846	0,0966	0,1977	<u>-0,7127</u>	-0,1977	-0,2023	-0,0690	<u>0,8138</u>	-0,0690
Turb.	<u>0,6364</u>	-0,0909	0,4812	<u>0,8727</u>	<u>0,8909</u>	-0,1000	0,6000	<u>0,6727</u>	<u>0,8909</u>	-0,0909	<u>0,8909</u>
Prec.Pluv.	0,4455	-0,4727	-0,2184	0,1545	0,2727	-0,5000	0,3636	-0,0909	0,0182	0,5909	0,0182
Ec	-0,0229	-0,4897	-0,4821	-0,1007	-0,0641	-0,4623	-0,0366	-0,3890	-0,2746	0,5355	-0,2746

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE V

Quadro 5. Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₃ (entrada da lagoa de polimento)

P ₃	Alcalin.	C apar	C verd	DBO ₅	DQO	P-total	NKT	N-NH ₃	N-orgânico	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	pH	S ⁻²	ST	SST	SDT	T lix.	T amb.	Turb.	Pr.Pluv.	EC
Alcalin.	1,000																				
C apar	0,315	1,000																			
C verd	0,287	0,119	1,000																		
DBO ₅	-0,182	<u>0,678</u>	0,406	1,000																	
DQO	0,294	0,573	-0,315	0,182	1,000																
P-total	-0,517	0,021	0,056	0,357	-0,364	1,000															
NKT	0,035	-0,315	0,259	-0,294	-0,420	0,014	1,000														
N-NH ₃	0,105	-0,266	0,105	-0,385	-0,301	-0,259	0,517	1,000													
N-orgânico	-0,280	-0,196	-0,210	-0,189	-0,413	0,455	0,280	-0,308	1,000												
N-NO ₃ ⁻	-0,336	-0,007	0,049	0,420	-0,084	0,399	<u>-0,720</u>	-0,517	-0,126	1,000											
N-NO ₂ ⁻	-0,315	-0,119	0,301	0,217	<u>-0,734</u>	<u>0,594</u>	0,014	-0,301	0,566	0,343	1,000										
pH	0,245	-0,203	-0,186	-0,550	-0,137	0,039	-0,217	0,102	0,270	-0,074	0,179	1,000									
S ⁻²	0,173	-0,329	-0,389	-0,558	-0,046	-0,237	-0,353	0,124	-0,141	0,254	-0,131	0,526	1,000								
ST	0,235	<u>0,757</u>	0,035	0,354	0,371	0,021	0,189	0,056	0,133	-0,543	-0,119	0,016	-0,421	1,000							
SST	0,385	<u>0,664</u>	-0,077	0,238	0,420	-0,175	0,189	0,266	-0,154	-0,448	-0,441	0,196	-0,067	<u>0,785</u>	1,000						
SDT	0,280	<u>0,762</u>	0,042	0,336	0,308	-0,049	0,196	0,070	0,147	-0,566	-0,056	0,060	-0,509	<u>0,949</u>	<u>0,706</u>	1,000					
T lix.	-0,343	-0,212	0,283	<u>0,601</u>	0,124	0,297	-0,244	-0,322	0,403	0,544	<u>0,802</u>	0,173	0,071	-0,384	<u>-0,615</u>	-0,304	1,000				
T amb.	-0,529	-0,427	0,325	<u>0,773</u>	0,138	0,476	0,071	-0,265	0,522	0,448	<u>0,843</u>	0,028	-0,128	-0,435	<u>-0,653</u>	-0,392	<u>0,879</u>	1,000			
Turb.	-0,301	-0,371	<u>-0,678</u>	-0,329	-0,063	0,203	0,035	-0,056	0,196	-0,063	0,007	0,130	0,237	-0,161	-0,098	-0,210	-0,325	0,102	1,000		
Pr.Pluv.	-0,049	0,392	<u>0,615</u>	<u>0,776</u>	-0,154	0,091	-0,217	-0,252	-0,098	0,462	0,350	0,473	-0,389	0,049	0,021	0,112	0,491	0,437	<u>-0,636</u>	1,000	
Ec	-0,480	-0,480	-0,480	-0,306	-0,480	0,480	-0,306	-0,131	0,480	0,480	0,480	0,481	0,486	-0,481	-0,480	-0,480	0,486	0,485	0,480	-0,218	1,000

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos (p<0,05)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; OD = oxigênio dissolvido; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE VI

Quadro 6. Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₃ (entrada da lagoa de polimento)

P ₃	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1,0000										
Ba	-0,1296	1,0000									
Cd	0,4804	0,4812	1,0000								
Co	0,2168	0,4448	0,4804	1,0000							
Cr	0,6084	-0,2802	0,4804	0,2867	1,0000						
Cu	-0,0879	0,7342	0,4829	0,5519	-0,4077	1,0000					
Fe	0,3357	0,4764	0,4804	0,4685	0,0979	0,3656	1,0000				
Mn	0,6713	-0,0420	0,4804	0,2517	0,7133	-0,2355	0,1678	1,0000			
Ni	0,5079	0,4702	0,4812	0,4518	0,1436	0,4894	0,5744	-0,0175	1,0000		
Pb	0,1608	-0,0911	0,4804	0,1678	0,4336	0,0035	-0,2517	0,4895	-0,3888	1,0000	
Zn	0,5079	0,4702	0,4812	0,4518	0,1436	0,4894	0,5744	-0,0175	1,0000	-0,3888	1,0000
Alcalin.	-0,1189	0,0245	-0,4804	-0,2308	-0,3497	-0,2285	0,0420	-0,2028	-0,0420	-0,3846	-0,0420
C apar	0,0420	-0,1856	-0,4804	0,2517	0,0839	-0,2320	0,0629	-0,2587	0,3117	-0,5175	0,3117
C verd	-0,4126	-0,5044	-0,4804	-0,4126	-0,0140	-0,5308	-0,5524	-0,2587	-0,6585	0,2797	-0,6585
DBO ₅	0,1608	-0,5779	-0,3057	0,1189	0,3007	-0,3234	-0,1958	-0,1678	0,0175	0,0140	0,0175
DQO	-0,0979	0,1226	-0,4804	0,1119	-0,5944	0,3234	0,1049	-0,5455	0,4168	-0,7832	0,4168
P-total	0,1818	-0,0245	0,4804	0,6084	0,5175	0,2320	0,1678	0,3497	0,0595	0,5524	0,0595
NKT	-0,3846	-0,3468	-0,3057	-0,2797	0,0280	-0,4218	-0,3776	0,2517	-0,7846	0,2797	-0,7846
N-NH ₃	-0,5455	0,1751	-0,1310	-0,1329	-0,2238	-0,1371	0,1538	-0,1119	-0,5009	0,0699	-0,5009
N-orgânico	0,2797	0,0175	0,4804	0,3776	0,6084	0,0492	-0,1888	0,5734	0,1121	0,4336	0,1121
N-NO ₃ ⁻	0,3986	0,0245	0,4804	0,0979	0,2028	0,2882	0,1958	-0,1119	0,4659	0,2378	0,4659
N-NO ₂ ⁻	0,3846	-0,1576	0,4804	0,1469	0,8252	-0,3058	-0,1189	0,6154	-0,0455	0,6154	-0,0455
pH	-0,0595	0,7070	0,4812	0,4413	0,0245	0,4243	0,4133	0,1226	0,3123	0,0000	0,3123
S ⁻²	0,1307	0,4850	0,4855	-0,0813	-0,1095	0,3233	0,6608	-0,0989	0,5098	-0,2898	0,5098
ST	-0,1681	-0,2035	-0,4812	0,3433	0,1611	-0,3063	-0,0175	-0,0525	0,0035	-0,4308	0,0035
SST	-0,1259	-0,2522	-0,4804	0,1189	-0,0140	-0,2953	0,2448	-0,2238	0,0806	-0,5594	0,0806
SDT	-0,0839	-0,1541	-0,4804	0,3007	0,2098	-0,3831	-0,0979	0,0699	-0,0175	-0,3357	-0,0175
T lix.	0,1908	0,0230	0,4855	-0,0883	0,5407	-0,1172	-0,2792	0,2014	0,1115	0,4841	0,1115
T amb.	0,2152	-0,2368	0,4846	-0,1023	0,6103	-0,1844	-0,3880	0,3774	-0,1802	0,7372	-0,1802
Turb.	0,5664	0,1331	0,4804	0,3357	0,2168	0,2460	0,5594	0,6364	0,2067	0,0839	0,2067
Pr. Pluv.	0,0979	-0,5814	-0,2184	-0,2308	0,3357	-0,4851	-0,4615	-0,2098	-0,1051	0,2308	-0,1051
Ec	0,4804	0,4812	1,0000	0,4804	0,4804	0,4829	0,4804	0,4804	0,4812	0,4804	0,4812

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = E. coli.

APÊNDICE VII

Quadro 7. Matriz de correlação entre os parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₄ (saída da lagoa de polimento)

P ₄	Alcalin.	C apar	C verd	DBO ₅	DQO	P-total	NKT	N-NH ₃	N-orgânico	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	pH	S ⁻²	ST	SST	SDT	T lix.	T amb.	Turb.	Pr. Pluv.	EC
Alcalin.	1,000																				
C apar	0,096	1,000																			
C verd	-0,014	-0,287	1,000																		
DBO ₅	-0,150	0,241	-0,009	1,000																	
DQO	0,319	0,465	-0,636	-0,082	1,000																
P-total	-0,128	0,556	0,236	0,755	-0,245	1,000															
NKT	-0,191	0,205	0,082	0,045	-0,391	0,455	1,000														
N-NH ₃	-0,082	0,436	-0,036	0,560	-0,269	0,729	0,273	1,000													
N-orgânico	-0,105	0,114	-0,009	-0,145	-0,118	0,164	0,855	-0,196	1,000												
N-NO ₃ ⁻	-0,105	-0,050	-0,136	0,664	0,055	0,245	-0,591	0,451	-0,764	1,000											
N-NO ₂ ⁻	-0,365	0,034	0,478	0,260	-0,752	0,615	0,729	0,342	0,542	-0,255	1,000										
pH	0,188	-0,222	-0,119	-0,568	0,183	-0,609	-0,371	-0,505	-0,275	-0,215	-0,450	1,000									
S ⁻²	-0,194	0,255	0,387	0,270	-0,448	-0,742	0,755	0,463	0,569	-0,219	0,802	-0,582	1,000								
ST	0,087	0,542	-0,045	-0,009	0,255	0,264	0,373	0,005	0,491	-0,382	0,073	-0,435	0,340	1,000							
SST	-0,005	0,337	-0,091	-0,300	0,273	-0,009	0,355	-0,096	0,482	-0,473	-0,073	-0,325	0,284	0,891	1,000						
SDT	0,005	0,647	-0,045	0,291	0,091	0,482	0,255	0,214	0,273	-0,100	0,241	-0,435	0,280	0,827	0,518	1,000					
T lix.	-0,433	-0,187	0,218	0,673	0,138	0,500	0,382	0,374	0,173	0,200	0,770	-0,215	0,574	-0,382	0,482	-0,100	1,000				
T amb.	-0,468	-0,442	0,391	0,841	0,120	0,400	0,382	0,288	0,189	0,198	0,770	-0,398	0,488	-0,299	0,386	-0,074	0,864	1,000			
Turb.	0,328	0,073	-0,300	-0,191	0,591	-0,345	-0,055	-0,665	0,355	-0,373	-0,442	0,165	-0,303	0,555	0,500	0,327	-0,591	0,501	1,000		
Pr. Pluv.	-0,114	-0,023	0,064	0,636	-0,555	0,564	0,145	0,806	-0,300	0,582	0,374	-0,307	0,275	-0,273	0,718	0,064	0,591	0,616	0,627	1,000	
Ec	0,356	-0,356	0,323	-0,516	-0,129	-0,516	-0,323	-0,485	-0,065	-0,258	-0,065	0,097	-0,298	0,000	0,000	0,000	-0,258	0,098	0,129	0,387	1,000

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; OD = oxigênio dissolvido; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE VIII

Quadro 8. Matriz de correlação entre os metais e os demais parâmetros determinados do lixiviado no ponto P₄ (saída da lagoa de polimento)

P ₄	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1,0000										
Ba	-0,5545	1,0000									
Cd	0,4804	0,4846	1,0000								
Co	0,0364	0,3545	0,4804	1,0000							
Cr	0,5877	-0,6150	0,4804	-0,4966	1,0000						
Cu	-0,5023	0,2283	0,4804	0,4795	-0,7162	1,0000					
Fe	0,3182	0,0545	0,1310	0,2909	-0,3462	0,3242	1,0000				
Mn	0,6091	-0,3545	0,4804	-0,6091	0,7198	-0,7626	0,0636	1,0000			
Ni	0,3964	0,1321	0,4804	0,2779	0,2374	-0,0572	0,3371	0,1822	1,0000		
Pb	0,1549	-0,5421	0,4804	-0,3554	0,2945	-0,3341	-0,3599	0,1731	-0,6895	1,0000	
Zn	0,2323	0,0866	0,4804	0,1412	0,1005	0,1167	0,4738	0,1185	0,9087	-0,7854	1,0000
Alcalin.	0,3645	0,3827	-0,4804	0,3827	-0,0776	-0,4394	0,2460	0,1913	0,0845	0,0365	-0,1438
C apar	0,2597	-0,0866	-0,4804	0,7198	-0,0525	0,3455	0,3007	-0,3872	0,5114	-0,1872	0,3562
C verd	0,1909	-0,4545	-0,4804	-0,4545	0,0911	-0,1735	0,1182	0,1182	-0,4875	0,6469	-0,3781
DBO ₅	0,2273	-0,3818	-0,4804	-0,1000	0,3508	-0,3607	-0,3818	0,0727	0,2369	0,2415	0,1185
DQO	0,0000	0,4455	-0,4804	0,6182	-0,4601	0,2922	0,5545	-0,1727	0,4875	-0,6651	0,4784
P-total	0,2818	-0,5091	0,4804	0,0818	0,3781	-0,1781	-0,3091	-0,1727	0,1412	0,3827	-0,0137
NKT	-0,0636	-0,4182	-0,4804	0,0000	0,3189	-0,0183	-0,5364	-0,1727	-0,4692	0,5604	-0,5968
N-NH ₃	-0,0137	-0,0501	-0,4804	0,3554	0,0890	0,0458	-0,5057	-0,4966	0,1621	0,1187	-0,0205
N-orgânico	0,0455	-0,3818	0,2184	-0,0909	0,2916	-0,0594	-0,2545	0,1000	-0,4146	0,4282	-0,5148
N-NO ₃ ⁻	0,0364	0,1273	-0,4804	-0,0545	0,0182	-0,1827	-0,1636	-0,0091	0,4784	-0,3144	0,4784
N-NO ₂ ⁻	0,0911	-0,5786	0,4812	-0,4419	0,5525	-0,2060	-0,5057	0,0957	-0,3151	0,6826	-0,4201
pH	-0,2517	0,4028	0,4812	-0,0870	-0,1124	0,0276	0,3616	0,1465	0,1147	-0,3670	0,2936
S ⁻²	0,1259	-0,4850	0,4812	-0,0979	0,3529	-0,1265	-0,4057	-0,1772	-0,2314	0,4464	-0,3342
ST	0,6182	-0,5273	-0,4804	0,4545	0,1458	0,1279	0,3091	0,0091	0,0957	0,0774	0,0046
SST	0,3000	-0,3000	-0,4804	0,4818	-0,1367	0,3516	0,2727	-0,2182	-0,1002	-0,0820	-0,0911
SDT	0,7909	-0,6455	-0,4804	0,3091	0,4601	-0,0457	0,2364	0,2182	0,4009	0,1276	0,2369
T lix.	-0,1000	-0,2909	0,4846	-0,6364	0,6287	-0,3973	-0,6727	0,2000	-0,0091	0,2916	-0,0638
T amb.	-0,0230	-0,4828	0,4846	-0,7495	0,5945	-0,4411	-0,7357	0,2943	-0,3180	0,5715	-0,3456
Turb.	0,4091	-0,1545	0,4812	0,1545	0,0638	-0,1598	0,4545	0,4273	0,0866	-0,1412	0,0957
Pr.Pluv.	0,0727	-0,1909	-0,2184	-0,1182	0,4374	-0,3744	-0,6909	-0,0364	0,0911	0,2597	-0,0456
EC	0,3227	0,1290	-0,4820	-0,1936	-0,0323	-0,1296	0,3872	0,4518	-0,0970	0,1293	-0,1617

Os valores em negrito e sublinhado são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Legenda: Alcalin = alcalinidade; C apar = cor aparente; C verd = cor verdadeira; DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; P-total = fósforo total; NKT = nitrogênio Kjeldahl total; N-NH₃ = nitrogênio amoniacal; N-orgânico = nitrogênio orgânico; N-NO₃⁻ = nitrogênio nitrato; N-NO₂⁻ = nitrogênio nitrito; OD = oxigênio dissolvido; pH = potencial hidrogeniônico; S⁻² = sulfeto; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos; SDT = sólidos dissolvidos; T lix = temperatura do lixiviado; T amb = temperatura do ambiente; Turb = turbidez; Pr. Pluv. = precipitação pluviométrica; Ec = *E. coli*.

APÊNDICE IX

Quadro 9. Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P₁

Parâmetros	Unidade	Ponto 1 - P ₁		
		variação	média	desvio padrão
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	2975,00 - 4890,00	4123,92	534,902
cor aparente	mg/L Pt	3970,00 - 17450,00	6938,50	3552,788
cor verdadeira	mg/L Pt	3456,00 - 11452,00	5830,67	2119,472
DBO ₅	mg/L O ₂	135,20 - 1567,32	929,50	562,377
DQO	mg/L O ₂	2124,10 - 9622,40	3731,09	1991,043
P-total	mg/L P	6,59 - 12,87	10,18	2,319
N-amoniaco	mg/L N	421,12 - 987,43	717,52	224,930
N-orgânico	mg/L N	44,63 - 145,21	88,87	31,490
N-nitrato	mg/L N	26,34 - 52,95	38,24	7,793
N-nitrito	mg/L N	31,00 - 67,10	42,96	11,341
pH	-	8,12 - 8,70	8,4	0,160
ST	mg/L	5012,00 - 48722,00	13599,25	12162,910
SST	mg/L	118,23 - 4784,00	1698,56	1564,150
SDT	mg/L	1896,00 - 43988,00	11921,43	11505,870
Sulfeto total	mg/L S	2,90 - 5,10	3,71	0,780
Temperatura lixiviado	°C	21,0 - 31,0	26,89	3,120
Turbidez	NTU	5,10 - 42,00	26,85	11,360
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100 mL	5700 - 21000	11870	4904,880
Coliformes totais	NMP/100 mL	7700 - 36000	21170	10972,700
Metais				
Alumínio total	mg/L	0,53 - 21,09	4,76	5,850
Bário total	mg/L	0,08 - 1,58	1,03	0,430
Cádmio total	mg/L	nd	-	-
Chumbo total	mg/L	0,60 - 2,65	1,48	0,760
Cobalto total	mg/L	1,03 - 1,76	1,38	0,223
Cromo total	mg/L	0,32 - 2,11	1,32	0,661
Cobre dissolvido	mg/L	0,20 - 0,75	0,44	0,164
Ferro dissolvido	mg/L	31,43 - 166,81	61,41	41,915
Managanês dissolvido	mg/L	0,81 - 6,88	2,61	2,136
Níquel total	mg/L	1,11 - 1,77	1,44	0,194
Zinco total	mg/L	0,29 - 6,02	1,61	1,478

DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; pH = potencial hidrogeniônico; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais.

nd = não detectado

APÊNDICE X

Quadro 10. Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P₂

Parâmetros	Unidade	Ponto 2- P ₂		
		variação	média	desvio padrão
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	2134,00 - 4900,00	3507,17	885,657
cor aparente	mg/L Pt	3030,00 - 7040,00	5322,25	1328,456
cor verdadeira	mg/L Pt	880,00 - 5980,00	3329,83	1819,485
DBO ₅	mg/L O ₂	120,01 - 1518,74	652,92	434,700
DQO	mg/L O ₂	1578,67 - 3998,01	2571,93	900,154
P-total	mg/L P	1,09 - 7,78	5,03	2,603
N-amoniaco	mg/L N	198,09 - 310,46	246,08	32,264
N-orgânico	mg/L N	14,88 - 66,42	41,28	17,830
N-nitrato	mg/L N	12,67 - 38,07	27,64	8,813
N-nitrito	mg/L N	15,02 - 38,11	30,75	7,769
pH	-	8,30 - 9,08	8,66	0,212
ST	mg/L	2052,00 - 48964,00	10604,17	11985,374
SST	mg/L	224,00 - 4168,00	1318,83	1307,531
SDT	mg/L	620,00 - 42796,00	9249,10	11322,553
Sulfeto total	mg/L S	1,17 - 5,20	2,82	1,156
Temperatura lixiviado	°C	17,00 - 30,50	25,40	4,826
Turbidez	NTU	15,00 - 39,00	27,55	7,457
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100 mL	1000 - 6000	3150	1972,730
Coliformes totais	NMP/100 mL	19000 - 22000	12900	7573,411
Metais				
Alumínio total	mg/L	0,56 - 5,69	1,97	1,415
Bário total	mg/L	0,04 - 1,48	0,86	0,445
Cádmio total	mg/L	nd	-	-
Chumbo total	mg/L	0,50 - 2,50	1,17	0,681
Cobalto total	mg/L	0,47 - 1,385	1,04	0,268
Cromo total	mg/L	0,07 - 1,59	0,83	0,531
Cobre dissolvido	mg/L	0,05 - 0,65	0,28	0,195
Ferro dissolvido	mg/L	18,67 - 66,72	35,81	14,989
Manganês dissolvido	mg/L	0,50 - 2,47	1,26	0,589
Níquel total	mg/L	0,32 - 1,42	0,98	0,373
Zinco total	mg/L	0,43 - 1,20	0,78	0,289

DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; pH = potencial hidrogeniônico; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais.

nd = não detectado

APÊNDICE XI

Quadro 11. Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P₃

Parâmetros	Unidade	Ponto 3 - P ₃		
		variação	média	desvio padrão
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	2189,00 - 4400,00	3108,08	672,893
cor aparente	mg/L Pt	1979,00 - 4130,00	2958,42	772,222
cor verdadeira	mg/L Pt	460,00 - 1706,00	1106,75	342,145
DBO ₅	mg/L O ₂	50,80 - 421,90	266,98	130,921
DQO	mg/L O ₂	673,10 - 2780,00	1425,71	602,692
P-total	mg/L P	0,71 - 2,15	1,62	0,514
N-amoniaco	mg/L N	53,09 - 132,90	106,18	26,311
N-orgânico	mg/L N	5,315 - 44,27	17,26	12,934
N-nitrato	mg/L N	4,20 - 28,33	17,64	7,736
N-nitrito	mg/L N	3,00 - 19,89	8,17	6,277
pH	-	8,18 - 9,29	8,80	0,325
ST	mg/L	719,00 - 26119,00	7072,92	8987,780
SST	mg/L	267,00 - 5312,00	1241,97	1597,132
SDT	mg/L	495,00 - 20536,00	3891,31	5505,146
Sulfeto total	mg/L S	0,98 - 3,70	1,87	1,059
Temperatura lixiviado	°C	16,00 - 32,00	25,67	5,348
Turbidez	NTU	16,40 - 34,00	25,22	5,307
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100 mL	100 - 1000	300	298,142
Coliformes totais	NMP/100 mL	500 - 7000	3910	2234,303
Metais				
Alumínio total	mg/L	nd - 1,87	1,16	0,556
Bário total	mg/L	nd - 1,32	0,68	0,429
Cádmio total	mg/L	nd	-	-
Chumbo total	mg/L	0,35 - 2,05	0,84	0,476
Cobalto total	mg/L	0,21 - 0,90	0,65	0,231
Cromo total	mg/L	0,02 - 0,56	0,27	0,208
Cobre dissolvido	mg/L	nd - 0,58	0,25	0,218
Ferro dissolvido	mg/L	2,24 - 13,00	8,2	3,343
Manganês dissolvido	mg/L	0,31 - 1,18	0,78	0,337
Níquel total	mg/L	0,12 - 0,47	0,26	0,107
Zinco total	mg/L	0,20 - 0,78	0,41	0,204

DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; pH = potencial hidrogeniônico; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais.

nd = não detectado

APÊNDICE XII

Quadro 12. Composição do lixiviado, sua variação, valor médio e desvio-padrão no ponto P₄

Parâmetros	Unidade	Ponto 4 - P ₄		
		variação	média	desvio padrão
Alcalinidade	mg/L CaCO ₃	2191,00 - 4850,00	3216,65	753,418
cor aparente	mg/L Pt	1600,00 - 4220,00	2927,25	866,485
cor verdadeira	mg/L Pt	320,00 - 1600,00	948,25	391,036
DBO ₅	mg/L O ₂	54,80 - 324,19	208,93	84,312
DQO	mg/L O ₂	651,50 - 2236,67	1238,13	568,546
P-total	mg/L P	0,68 - 2,87	1,70	0,725
N-amoniaco	mg/L N	15,27 - 22,86	19,10	2,326
N-orgânico	mg/L N	4,25 - 43,04	12,62	11,779
N-nitrato	mg/L N	3,80 - 21,87	12,89	6,472
N-nitrito	mg/L N	1,80 - 11,12	5,08	3,551
pH	-	8,0 - 9,0	8,78	0,275
ST	mg/L	570,00 - 16912,00	4266,75	4338,072
SST	mg/L	120,00 - 4600,00	1006,06	1395,187
SDT	mg/L	370,00 - 12312,00	3183,70	3276,613
Sulfeto total	mg/L S	0,67 - 1,70	1,00	0,384
Temperatura lixiviado	°C	15,0 - 32,0	25,17	6,287
Turbidez	NTU	15,80 - 34,50	25,42	5,864
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100 mL	nd	-	-
Coliformes totais	NMP/100 mL	300 - 5000	2660	1864,403
Metais				
Alumínio total	mg/L	nd - 2,69	0,78	0,767
Bário total	mg/L	nd - 1,28	0,41	0,439
Cádmio total	mg/L	nd	-	-
Chumbo total	mg/L	0,20 - 1,95	0,67	0,499
Cobalto total	mg/L	0,20 - 0,92	0,55	0,221
Cromo total	mg/L	0,01 - 0,47	0,19	0,141
Cobre dissolvido	mg/L	nd - 0,34	0,18	0,123
Ferro dissolvido	mg/L	2,62 - 12,67	6,47	2,841
Manganês dissolvido	mg/L	0,29 - 1,22	0,68	0,339
Níquel total	mg/L	0,10 - 0,44	0,23	0,113
Zinco total	mg/L	0,13 - 0,77	0,39	0,218

DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; pH = potencial hidrogeniônico; ST = sólidos totais; SST = sólidos suspensos totais; SDT = sólidos dissolvidos totais.

nd = não detectado

APÊNDICE XIII

Quadro 13. Análise de variância dos parâmetros físico-químicos pesquisados entre os pontos P₁ x P₂, P₂ x P₃ e P₃ x P₄

Parâmetros	Pontos		
	P ₁ x P ₂	P ₂ x P ₃	P ₃ x P ₄
	P-valor	P-valor	P-valor
Alcalinidade	0,0061*	0,0040*	0,0041*
Cor aparente	0,0021*	0,0023*	0,8751
Cor verdadeira	0,0032*	0,0045*	0,0667
DBO ₅	0,0022*	0,0022*	0,0121*
DQO	0,0022*	0,0076*	0,0414*
P-total	0,0076*	0,0108*	0,7671
N-amoniaco	0,0076*	0,0076*	0,0760
N-orgânico	0,0076*	0,0078*	0,0284*
N-nitrato	0,0208*	0,0151*	0,0076*
N-nitrito	0,0284*	0,0076*	0,0173*
pH	0,0050*	0,1423	0,6566
Sólidos Totais	0,0028*	0,0341*	0,0229*
Sólidos Suspensos Totais	0,0280*	0,7536	0,1580
Sólidos Dissolvidos totais	0,0021*	0,0047*	0,4328
Sulfeto total	0,0108*	0,0077*	0,0076*
Temperatura do lixiviado	0,1386	0,0747	0,5541
Turbidez	0,8939	0,1698	0,6464
Alumínio total	0,0060*	0,0060*	0,0603
Bário total	0,0022*	0,0037*	0,0208*
Cádmio total**	-	-	-
Chumbo total	0,0028*	0,0023*	0,0022*
Cobalto total	0,0022*	0,0028*	0,0120*
Cromo total	0,0022*	0,0022*	0,0150*
Cobre dissolvido	0,0021*	0,1580	0,2027
Ferro dissolvido	0,0022*	0,0022*	0,0920
Manganês dissolvido	0,0060*	0,0076*	0,1824
Níquel total	0,0022*	0,0023*	0,0281*
Zinco total	0,0060*	0,0060*	0,4802
<i>Escherichia coli</i>	0,0052*	0,0050*	0,0179*
Coliformes totais	0,0050*	0,0055*	0,0076*

DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO = Demanda Química de Oxigênio; pH = potencial hidrogeniônico; **Cádmio total – Não detectado.

* significativo p <0,05

APÊNDICE XIV

Quadro 14. Concentrações (mg/L) a partir das quais há comprometimento dos processos bioquímicos

Metais	Comprometimento	
	carbonáceo	nitrificação
Cádmio	de 15 a 26	nada consta
Chumbo	nada consta	nada consta
Cobre	1,00	0,005 a 0,5
Ferro	nada consta	nada consta
Manganês	nada consta	nada consta
Níquel	de 1,0 a 2,5	0,25
Prata	5,0	nada consta
Zinco	de 0,8 a 10,0	0,08 a 0,5
P-total	nada consta	nada consta

Fonte: METCALF & EDDY, 1991 apud SILVA, 2005

APÊNDICE XV

PUBLICAÇÕES

Congressos/Simpósios/Seminários

1. A questão dos resíduos sólidos domiciliares no município de Paranavaí – COBEQ 2006, Santos – 24 a 27 de setembro/2006.
2. Avaliação do processo de tratamento do chorume do aterro sanitário de Paranavaí – PR. IC – São Carlos - setembro/ 2006.
3. Análise dos parâmetros físico-químicos e biológicos do chorume tratado do aterro sanitário de Paranavaí – EAIC/2007 – Maringá. 26 a 29 de setembro/2007.
4. Caracterização físico-química do lixiviado tratado do aterro sanitário de Paranavaí: estudo de caso – I ISEQ/2007 – UEM, Maringá - dezembro/2007.
5. Avaliação da remoção de nitrogênio e fósforo do chorume do aterro sanitário em lagoas de estabilização – I ISEQ/2007 – UEM, Maringá - dezembro/2007.
6. Análise da qualidade do chorume do aterro sanitário de Paranavaí (PR) proveniente da lagoa de estabilização – XIII Simpósio Luso Brasileira de Engenharia Sanitário e Ambiental – XIII SILUBESA – Belém, PA - 0 a 14 de março/2008.
7. Estudo das espécies de nitrogênio em amostras de chorume de resíduos sólidos domiciliares oriundos das lagoas de tratamento - XIII Simpósio Luso Brasileira de Engenharia Sanitário e Ambiental – XIII SILUBESA – Belém, PA -10 a14 de março/2008.
8. Estudo dos metais em amostras de chorume de um aterro sanitário oriundo das lagoas de tratamento – COBEQ/2008 – Recife , PE -14 a 17 de setembro/2008.
9. Avaliação da eficiência do tratamento de lixiviado de resíduos sólidos urbanos em lagoas de estabilização – XXXI Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambietal – AIDIS – 12 a 15 de outubro/2008, SANTIAGO, Chile.
10. Tratamento de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por processo oxidativo: reagente Fenton - XXXI Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambietal – AIDIS – 12 a 15 de outubro/2008, SANTIAGO, Chile.
11. Avaliação da aplicabilidade do coagulante tanino no tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Paranavaí – EAIC – 19 a 22 de novembro/2008 – Unioeste – Foz do Iguaçu.

12. Tratamento do lixiviado com coagulante orgânico derivado do tanino e caracterização do lodo gerado – 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – 20 a 25 de setembro/2009 – Recife, PE (aceito).
13. Características do lixiviado gerado no aterro sanitário de Paranaíba – Paraná. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – 20 a 25 de setembro/2009 – Recife, PE (aceito).
14. Extração sequencial de metais pesados nas amostras de lodo resultantes do tratamento com reagente Fenton. III Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos - 06 a 09 de maio/2009 – Buenos Aires, Argentina (aceito).
15. Geração de caracterização de resíduos sólidos urbanos – estudo de caso. III Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos - 06 a 09 de maio/2009 – Buenos Aires, Argentina (aceito).

Publicações em periódicos

1. Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos – uma proposta para o município de Paranaíba, Estado do Paraná – Acta Scientiarum (Technology) – aceito para publicação.
2. Avaliação dos níveis de metais no chorume do aterro sanitário de Paranaíba e sua relevância para saúde pública - Acta Scientiarum (Health) – aceito para publicação.