

OTIMIZAÇÃO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

Optimization of the coagulation/flocculation for leachate treatment

Patrícia Maria de Souza Paulino*

Etiene Elayne Meireles da Rocha**

Joelma Morais Ferreira***

Maurício Alves da Motta Sobrinho****

RESUMO – Os riscos ambientais apresentados pelo descarte de lixiviados estão relacionados às altas concentrações de poluentes orgânicos e nitrogênio amoniacal. O presente trabalho consiste na avaliação do processo de coagulação/floculação no tratamento de lixiviados gerados no Aterro da Muribeca-PE. Foi determinada a melhor dosagem da cal através de um planejamento fatorial 24. Para análise dos resultados do planejamento experimental fatorial, diagramas de Pareto com nível de significância de 95% foram empregados para ilustrar as estimativas dos efeitos principais lineares e de segunda ordem. A significância dos efeitos foi testada por análise de variância (ANOVA). Através do planejamento fatorial observou-se que a concentração de cal influenciou o processo tanto nos resultados da turbidez como para a remoção da cor e que estes resultados não estão associados apenas à concentração do agente coagulante, mas também a influência de outros fatores como a velocidade de floculação, tempo de floculação, massa do coagulante e tempo de sedimentação.

ABSTRACT – The great environmental impact of leachates is due to the high concentrations of organic pollutants and ammonia. To minimize the problems caused by the discharge of effluents into the environment it is important to develop and optimize more efficient treatment methods. The present study evaluates the coagulation/flocculation treatment of leachate generated in the landfill Muribeca-PE. The best dose of calcium hydroxide was determined through a 24 factorial design. For analyzing the results of the experimental design, Pareto diagrams with a significance level of 95% were used to illustrate the estimates of main linear and second order effects. The significance of the effects was tested by analysis of variance (ANOVA). Through factorial design it was observed that the concentration of lime to the optimum conditions has influenced the process both for the results of turbidity and for the removal of color and that these results are not only linked to the concentration of coagulant, but also to the influence of other factors (flocculation speed, flocculation time, etc.).

PALAVRAS CHAVE – Resíduo sólido, planejamento experimental, hidróxido de cálcio.

* Bolsista de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Civil pela UFPE. E-mail: patricinhapaulino@gmail.com

** Bolsista de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Civil pela UFPE. E-mail: etirocha@gmail.com

*** Bolsista de Pós-Doutorado PNPd/FACEPE/CAPEs, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Doutora e Mestre em Engenharia Química pela UFCG. E-mail: joelma@ufpe.br

**** Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Doutor em Engenharia Química pelo INPL (Nancy-França), Pesquisador 2 do CNPq. E-mail: mottas@ufpe.br

1 – INTRODUÇÃO

A movimentação da água, oriunda da umidade e das chuvas, através do aterro sanitário que carrega materiais em suspensão e dissolvido, com alto potencial de contaminação do meio ambiente, é um dos principais problemas ambientais do tratamento de resíduos sólidos por disposição em solos. Este efluente, com elevado grau de poluição, é denominado "lixiviado" ou "líquido percolado". A composição dos lixiviados depende da natureza dos resíduos armazenados, da idade do aterro sanitário, do estágio de evolução, do tipo de técnica de armazenamento e da administração do aterro ou lixão.

A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à degradação ambiental de áreas localizadas próximas ao local de disposição final dos resíduos sólidos, uma vez que o tratamento desses efluentes tem-se mostrado um grande desafio. Esta dificuldade é função da significativa variabilidade de suas características, dependente de inúmeros fatores, quase sempre de difícil determinação, além da imprevisibilidade das vazões aplicadas, da recalcitrância destes e de sua elevada carga poluente.

A legislação ambiental exige tratamento adequado para o lançamento dos lixiviados em corpos hídricos. Geralmente, para atender os padrões estabelecidos, é necessária uma combinação de diferentes métodos (Trebouet *et al.*, 2001).

Se o aterro sanitário não dispuser de um sistema de coleta de lixiviados, estes contaminantes podem alcançar os lençóis freáticos e causar problemas ambientais e de saúde pública em um raio que pode atingir centenas de quilômetros do ponto de contaminação. Tipicamente, o lixiviado é anóxico, rico em íons e com altas concentrações de íons metálicos, especialmente de ferro. As principais razões associadas à periculosidade dos lixiviados são as altas concentrações de compostos orgânicos e de nitrogênio amoniacal. Agentes patogênicos e substâncias químicas tóxicas podem também estar presentes (Renou *et al.*, 2008a; Qasim e Chiang, 1994; Mahmud *et al.*, 2012; Sisinnio, 2000).

A precipitação química é a técnica mais comumente usada para a remoção de metais pesados de águas residuárias. Uma remoção mais eficiente pode ser obtida com a precipitação na forma de sulfetos, mas a precipitação na forma de hidróxidos, usando cal ou soda cáustica, é a mais usada. Isto se deve ao fato da precipitação com sulfeto apresentar maior custo e poder gerar gás sulfídrico, enquanto que a precipitação com hidróxido apresenta menor custo e é menos perigosa (Castilhos Junior *et al.*, 2006; Rodrigues Filho, 2007).

Os efeitos de diferentes dosagens de coagulante e de diferentes valores de pH sobre os processos de coagulação foram avaliados por Maleki *et al.* (2009). Eles utilizaram cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes primários. Os resultados experimentais mostraram uma remoção de DQO e de metais pesados de 18% e de 90%, respectivamente, obtidas em pH 6,5 (ótimo para alumínio) com a adição de 1,4 g/L de alumínio e uma remoção de 28% da DQO e de 86% dos metais pesados em pH 10 (ideal para o cloreto férrico) com a adição de 2,0 g/L de cloreto férrico.

Os processos de coagulação-floculação têm sido largamente empregados, também, para remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e metais pesados do lixiviado (Urase *et al.*, 1997). Amokrane *et al.* (1997) utilizaram sais de ferro e de alumínio no tratamento de lixiviados com baixa relação DBO5/DQO, obtendo eficiências de até 65% na redução de DQO e de carbono orgânico total.

Lixiviados do aterro de resíduos sólidos do município de Konya (Turquia) foram utilizados por Yilmaz *et al.* (2010) para avaliar a remoção de cor e matéria orgânica utilizando diferentes coagulantes (Alumínio, FeCl_3 , FeSO_4), com ajuste de pH com cal, NaOH e H_2SO_4 . Para a remoção de matéria orgânica, as maiores eficiências foram alcançadas com 44% usando 9 g/L de alumínio em pH 11 ajustado com cal e em 45% utilizando 15 g/L de FeCl_3 em pH 3. Estudos de remoção de cor indicaram que a maior eficiência de remoção da cor foi obtida quando o pH foi ajustado com a cal.

A intensidade da cor do lixiviado de aterros é conferida basicamente pela presença de substâncias recalcitrantes de alto peso molecular, denominadas húmicas, que estão presentes na matéria orgânica natural (Renou *et al.*, 2008a), enquanto a turbidez é devida à presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, de natureza orgânica ou inorgânica e outros organismos microscópicos (Sawyer *et al.*, 2003).

Estudos focados principalmente em tratamento de águas superficiais e subterrâneas, mostram que a precipitação química com hidróxido de cálcio é capaz de remover moléculas orgânicas recalcitrantes de alto peso molecular, tais como os ácidos húmicos e fúlvicos (Renou *et al.*, 2008b), bem como metais pesados na forma de hidróxido (Kurniawan *et al.*, 2006).

Trabalhos realizados pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) avaliaram diversas técnicas de tratamento físico-químico, tais como: precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de Fenton, sendo que os melhores resultados foram obtidos com o processo de coagulação/floculação, seguido da oxidação com reagente de Fenton (Amorim *et al.*, 2009).

Neste trabalho objetivou-se otimizar o processo de precipitação química de lixiviados oriundos de aterros de resíduos sólidos urbanos através de um planejamento fatorial 24 utilizando leite de cal (solução de cal) de três fabricantes diferentes, avaliando-se a eficiência do tratamento na redução da cor e da turbidez com cada um deles.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Descrição da área de estudo

O Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca (Figura 1) está situado na zona rural, localizado a 16 km da Cidade do Recife, no município de Jaboatão dos Guararapes/PE. O aterro possui uma área total de 64 hectares, com perímetro de 3,85 km.



Fig. 1 – Vista aérea do aterro da Muribeca e da estação de tratamento de lixiviados.

O Aterro da Muribeca funcionou como vazadouro a céu aberto (lixão) desde 1985, atendendo a cidade do Recife e ao município de Jaboatão dos Guararapes, onde recebia todo tipo de resíduos sólidos. Na década de 90, após um diagnóstico do local, foi iniciado um estudo do processo de tratamento dos resíduos e recuperação ambiental, visando à recuperação da área, com o intuito de aumentar o tempo de vida útil do aterro, transformando o lixão em aterro controlado. Esse processo consistiu na construção de nove células, com largura e comprimento médios de 200 m \times 200 m, respectivamente, com altura variando de 20 a 40 m, aproximadamente (Lins, 2011). O aterro foi fechado em meados de 2009.

Em 2002, o lixiviado gerado no Aterro da Muribeca deixou de ser lançado diretamente ao Rio Muribequinha e passou a ser drenado e encaminhado para o tratamento na Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL) apresentada na Figura 1. A ETL consta de um tratamento biológico que consiste numa série de lagoas de estabilização ordenadas (1 anaeróbia seguida de 3 facultativas) e o tratamento bioquímico, constituído por duas barreiras bioquímicas que utilizam a fitorremediação, para polimento final do lixiviado. O efluente tratado é posteriormente direcionado através de um emissário até o Rio Jaboatão onde é descartado. Anterior a este sistema há duas lagoas de decantação, de onde uma parte do lixiviado é recirculado para o aterro, seguido de uma caixa de medição de vazão.

2.2 – Composição do lixo

Quando em atividade, o aterro da Muribeca recebia diariamente, em média, 2600 toneladas de resíduos sólidos regulares (domésticos), sólidos volumosos (entulhos e raspagens) e resíduos de podaço. A composição gravimétrica do aterro, baseada em dados obtidos para a célula experimental da CHESF (Companhia Hidroelétrica do São Francisco), compreende: 46,3% de matéria orgânica; 12,2% de papel/papelão; 19,4% de plástico; 1,9% de metal; 2,7% de madeira; 3,5% de materiais têxteis; 0,8% de borracha e couro; 1% de vidro; 3,6% de fraldas descartáveis; 6% de coco e 2,6% outros (Maciel, 2009).

2.3 – Coleta e preservação das amostras

As amostras foram coletadas na caixa de vazão de entrada da estação de tratamento de lixiviados, situada entre a lagoa de decantação e a lagoa anaeróbia (indicada pela seta na Figura 1. Estas amostras constituíram-se em cerca de 300 litros de lixiviados acondicionados em bombonas plásticas de polietileno, previamente higienizadas. As mesmas foram transportadas ao laboratório do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, e preservadas a 4°C em um *freezer*.

As análises físico-químicas e os ensaios de precipitação química foram realizados no Laboratório de Contaminação Ambiental do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS), no Departamento de Engenharia Civil da UFPE. Ressalta-se que as análises foram realizadas em duplicatas.

2.4 – Parâmetros analisados

Os critérios para caracterização dos efluentes brutos foram rigorosamente seguidos, a partir dos *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 1998). Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos para a caracterização dos lixiviados: pH; Cor; Condutividade; Turbidez; Sólidos Totais (ST); Sólidos Suspensos Totais (SST); Sólidos Dissolvidos Totais (SDT); Sólidos Sedimentáveis (SS); Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO5). O Quadro 1 apresenta a metodologia utilizada para cada um destes parâmetros. Os parâmetros cor e turbidez foram analisados antes e após os ensaios de coagulação/floculação.

Quadro 1 – Metodologias utilizadas na caracterização do lixiviado (APHA *et al.*, 1998).

Parâmetro	Método	Equipamentos
pH	Eletrométrico - SMEWW 4500 B	Potenciômetro - DM 22 (Digimed)
Cor (Hazen)	Fotocolorimétrico - SMEWW 2120 C	Espectrofotômetro - Spectroquant Nova 60 (MERCK)
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Condutância elétrica - SMEWW 2510 B	Condutivímetro - DM 32 (Digimed)
Turbidez (NTU)	Nefelométrico - SMEWW 2130 B	Turbidímetro - turbiquant 1000 IR (MERCK)
Sólidos Totais (mg/L)	Gravimétrico	Estufa Fanen
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 C, 2540 D	Estufa Fanen
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 C, 2540 D	Estufa Fanen
Sólidos Sedimentáveis (mg/L)	Método do cone Imhoff	
DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	Titulométrico (Digestão com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) - SMEWW 5220 C	Termoreator de DQO para 8 tubos - ECO 8 (Velp)
DBO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	Manométrico adaptado do SMEWW 5210	Garrafas âmbar com agitador e cabeçotes de leitura de pressão

2.5 – Descrição do procedimento da precipitação química

Os ensaios foram realizados sempre utilizando lixiviado bruto. Como coagulante, foi utilizado o hidróxido de cálcio comercial (CPE e CSP) e o hidróxido utilizado em análise laboratorial (CPA) conforme descritos no Quadro 2. As cales são constituídas basicamente de óxido de cálcio ou óxido de magnésio ou mais comumente pela mistura destes dois compostos.

Quadro 2 – Descrição das diferentes marcas comerciais de hidróxido de cálcio utilizado na pesquisa.

Produto	Descrição	Fabricante	Custo (Kg)
P.A. (CPA)	Uso em laboratório	Fmaia	R\$ 22,40
Comercial (CPE)	Construção civil	Hidrafort	R\$ 1,40
Comercial (CSP)	Construção civil	Quallical	R\$ 0,80

Os ensaios de coagulação/floculação do lixiviado foram realizados em reatores estáticos em batelada *Jar Test* (modelo JT-203). O equipamento possui controle de rotação (agitação mecânica) ajustável até 120 rpm e seis reatores ou jarros, com a forma tronco-prismática de seção transversal quadrada, com capacidade para até 2 L (Figura 2).

Os ensaios no *jar test* foram utilizados com o objetivo de simular em escala de laboratório as condições físicas de coagulação, floculação e sedimentação que poderiam ser observadas posteriormente em escala de campo, seguindo 5 fases: fase 1 - tempo de coagulação; fase 2 - velocidade de

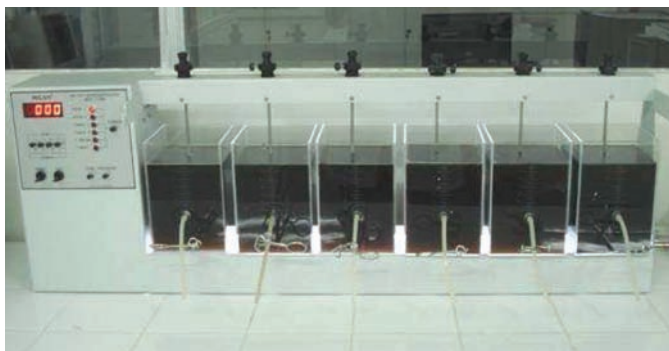


Fig. 2 – Equipamento de *jar test* utilizado nos ensaios de precipitação química.

coagulação; fase 3 - tempo de floculação; fase 4 - velocidade de floculação; fase 5 - tempo de sedimentação. Após os ensaios, foram realizadas as análises do lixiviado tratado avaliando a eficiência quanto à remoção de cor e redução de turbidez.

2.6 – Delineamento experimental para a otimização de condições do processo

O estudo da otimização das condições do processo de coagulação/floculação foi realizado utilizando a metodologia do planejamento experimental do tipo fatorial completo.

O planejamento fatorial de experimentos é uma ferramenta utilizada em otimizações de processos, a qual reduz a quantidade de ensaios a serem realizados no experimento, através de “design” de aproximações geométricas que proporcionam uma forma simples, confiável e eficiente de análise dos dados, já que se utiliza a metodologia de análise de superfície de resposta (RSM). Seus modelos são avaliados por parâmetros estatísticos específicos, contidos na metodologia de análise de variância dos dados (ANOVA). Nesta metodologia de otimização, as variáveis independentes são conhecidas como sendo os fatores, suas variações são chamadas de níveis, enquanto que as variáveis dependentes são tidas como sendo as respostas (Barros Neto *et al.*, 1995).

Elaborou-se um planejamento experimental fatorial completo 2^4 constituído por 19 ensaios, incluindo 3 repetições no ponto central, para verificar os efeitos e as interações das variáveis independentes escolhidas: velocidade de floculação, tempo de floculação, massa do coagulante e tempo de decantação sobre as variáveis resposta cor e turbidez, para os três coagulantes estudados (cal P.A (CPA), cal comercial (CPE) e cal comercial (CSP)). Os parâmetros tempo (60 segundos) e velocidade de coagulação (115 rpm) adotados nesse estudo, foram definidos a partir de estudos realizados por Mello (2011). Os experimentos com as três cales foram realizados em duplicata, com triplicata para o ponto central, permitindo obter-se uma estimativa da influência do erro experimental sobre os resultados dos ensaios.

O Quadro 3 apresenta os níveis das variáveis utilizadas nos ensaios experimentais, onde as combinações dos tratamentos foram aplicadas.

Baseado nos valores dos trabalhos de Andrés *et al.* (2007), Yilmaz *et al.* (2010) e Lins (2011) optou-se por se trabalhar na faixa de concentração de 5,0 a 15,0 g/L para as soluções de cal (leite de cal). Desta forma, foram previamente preparadas dissolvendo 50, 100 e 150g de cal em 1000 mL de água deionizada ($C= 50\text{g/L}$ ou 5%; 100g/L ou 10% e 150g/L ou 15%). Em seguida foi adicionado 100 mL do leite de cal em 900 mL do lixiviado, compreendendo um volume final de 1000 mL no *jar test*.

A partir do Quadro 3, foi gerada uma matriz experimental (Quadro 4) com todas as possíveis combinações de níveis dos parâmetros a serem analisados.

Quadro 3 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2⁴.

Variáveis	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Velocidade de floculação (rpm)	36	72	108
Tempo de floculação (min)	5	15	25
Massa do coagulante (g)	50	100	150
Tempo de decantação (min)	10	35	60

Quadro 4 – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2⁴.

Experimento	Massa do coagulante (g)	Velocidade de floculação (rpm)	Tempo de floculação (min)	Tempo de decantação (min)
1	15	108	25	60
2	15	108	25	10
3	15	108	5	60
4	15	108	5	10
5	15	36	25	60
6	15	36	25	10
7	15	36	5	60
8	15	36	5	10
9	5	108	25	60
10	5	108	25	10
11	5	108	5	60
12	5	108	5	10
13	5	36	25	60
14	5	36	25	10
15	5	36	5	60
16	5	36	5	10
17	10	72	15	35
18	10	72	15	35
19	10	72	15	35

Os dados obtidos passaram por uma regressão quadrática, pelo método dos mínimos quadrados em modelos empíricos. A avaliação do ajuste dos dados aos modelos empíricos propostos foi feita pela metodologia da análise de variância (ANOVA) e a otimização do sistema pela metodologia da análise da superfície de resposta (RSM), descritas em Barros Neto *et al.* (1995).

Gráficos de Pareto com nível de significância de 95% foram empregados para ilustrar as estimativas dos efeitos principais lineares e de segunda ordem, em valor absoluto, dos fatores em relação às variáveis respostas estudadas. No gráfico de Pareto, a magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de p igual a 0,05 e indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. O ponto no qual os efeitos estimados são significativos ($p = 0,05$) será indicado pela linha vertical, nas figuras apresentadas.

As análises estatísticas dos planejamentos experimentais, incluindo o gráfico de Pareto foram realizadas usando o programa *Statistica*® versão 5.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização do lixiviado

Nos estudos dos métodos físico-químicos foram empregadas amostras de lixiviado coletadas em diferentes meses do ano. A coleta foi realizada em setembro de 2010. Os resultados da caracterização são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 – Valores médios dos parâmetros obtidos na caracterização das amostras coletadas.

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
DBO (mg/L)	1510,0	Sólidos Sedimentáveis 60' (mL/L)	0,0
DQO (mg/L)	2822,0	pH	8,34
DBO/DQO (mg/L)	0,54	Cor (Hazen)	5505,0
Sólidos Totais (ST) (mg/L)	8784,0	Cloretos (mg/L)	670,0
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg/L)	2070,0	Sulfetos (mg/L)	0,20
STV/ST (mg/L)	0,24	Fósforo Total (mg/L)	10,75
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (mg/L)	8116,0	Turbidez (NTU)	33,18
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) (mg/L)	1608,0	Alcalinidade Total (mg/L CaCO ₃)	8558,0
SDV/SDT (mg/L)	0,2	Condutividade (mS/cm)	22,64
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg/L)	1,01	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	2365,0
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (mg/L)	462,0	SSV/SST (mg/L)	0,69

Os valores elevados obtidos (Quadro 5) para os parâmetros cor e turbidez, assim como os teores de metais (Quadro 6) indicam o processo de coagulação/floculação como uma das etapas de um sistema de tratamento. Conforme pode ser observado, a maior parte dos parâmetros obtidos no Quadro 5 está acima dos limites de lançamento exigidos pela legislação, portaria CONAMA 357/05 e sua portaria retificadora CONAMA 430/2011.

Dentre os valores de metais pesados apresentados, observa-se que a maioria desses está bem abaixo dos valores máximos permitidos para lançamento de efluentes em corpos receptores, excetuando-se o Cromo. Destaca-se a elevada concentração de ferro, que tem baixa toxicidade, o qual pode ser facilmente removido. Ressalta-se que o solo da região tem bastante ferro, podendo este não ser originário dos resíduos sólidos depositados no aterro.

Quadro 6 – Resultados das análises de metais presentes na amostra bruta de lixiviado e os respectivos limites de lançamento para efluentes em corpos receptores.

Elemento	Concentração (mg/L)	*VMP (mg/L)
Fe	7,325	15,0 **
Mn	3,575	1,0**
Zn	4,625	5,0
Cu	N.D.	1,0 **
Ni	N.D.	2,0
Pb	N.D.	0,5
Cr	0,575	0,5

* Valores Máximos Permitidos por Lei para lançamento de efluentes determinados pelas Resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 430/11 (N.D. – Não detectado; ** Dissolvido)

3.2 – Planejamento experimental fatorial 2⁴

3.2.1. – Análise de turbidez

A partir dos resultados do planejamento fatorial completo, o gráfico de Pareto (Figura 3) foi obtido para visualização dos efeitos estimados dos fatores principais.

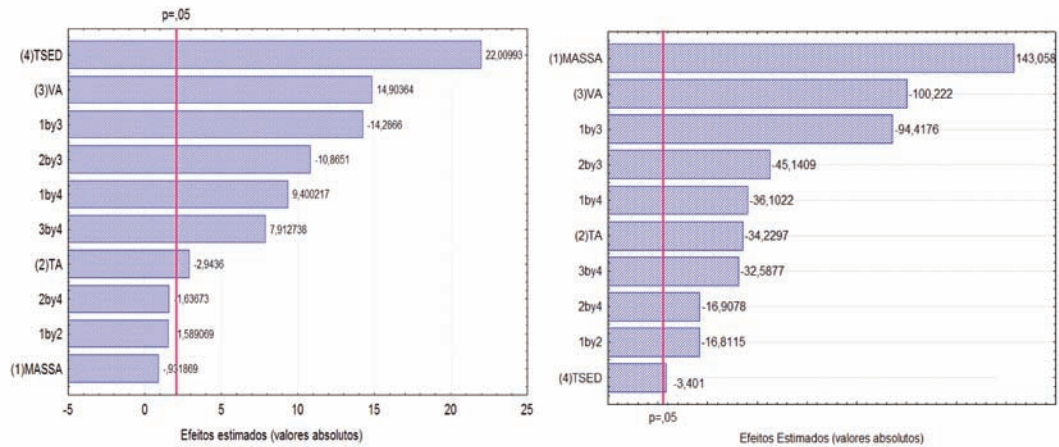


Fig. 3 – Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da turbidez para a cal CSP (A) e CPA (B).

Foi possível observar, com auxílio do gráfico de Pareto (Figura 3), que as variáveis que mais influenciaram de forma significativa o processo de coagulação/floculação foram o tempo de sedimentação e a massa do coagulante para cal CSP e CPA respectivamente. Para a cal CPE não foi verificada nenhuma influência significativa no processo das variáveis de entrada nos níveis estudados, fato pelo qual não foi realizado estudo estatístico.

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância, análise de regressão e teste F. Verificou-se, conforme os dados contidos no Quadro 7, que o modelo

para a CPA apresenta um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,93$) satisfatório e uma regressão estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} > 1$), ao nível de 95% de confiança, de acordo com Barros Neto *et al.* (1995). Para a CSP e CPE, o teste F confirma, para regressão, o baixo valor de R^2 obtido de 0,48 e 0,27 respectivamente. Todavia é necessário um ajuste nestes modelos, visto que os valores do teste F_{cal} foram inferiores aos do F_{tab} .

Quadro 7 – Valores calculados da análise da variância (ANOVA) para variável turbidez mediante a utilização do programa Statistica 5.0.

	TURBIDEZ		
	CPA	CSP	CPE
R^2	0,93	0,48	0,27
$F_{\text{calculado}}$	27,22	1,92	0,76
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$	11,73	0,83	0,33

Através da regressão dos dados experimentais da cal CPA com relação ao parâmetro resposta turbidez, foi possível obter um modelo matemático linear codificado para o sistema experimental analisado. Este modelo permite obter o valor aproximado da turbidez, a partir dos parâmetros significativos, sendo representado pela Equação 1.

$$\begin{aligned}
 Turb = & 88,11 - 30,66 M + 7,34 TA + 21,48 VA + 3,60 M \times TA + 20,24 M \times VA + \\
 & + 7,74 M \times TS + 9,67 TA \times VA + 3,62 TA \times TS + 6,98 VA \times TS
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

na qual: M = massa do coagulante (g); TA = tempo de floculação da amostra; VA = velocidade de floculação (rpm); TS = tempo de sedimentação (s).

Por não ter obtido uma correlação confiável com relação ao parâmetro resposta turbidez, decidiu-se não apresentar a equação empírica e superfícies de resposta para a cal CSP e CPE.

Após uma triagem dos fatores utilizando o planejamento fatorial, uma análise de superfície de resposta foi realizada para a cal CPA. A utilização da Metodologia de Superfície de Resposta possibilita a pesquisa de duas variáveis simultaneamente e a determinação de regiões maximizadas e minimizadas.

A Figura 4 apresenta as superfícies de resposta construídas a partir do modelo obtido para a cal CPA. Através desta observa-se o efeito da velocidade de floculação e da massa sobre a redução da turbidez (Figura 4A) e o efeito da velocidade sobre o tempo de floculação (Figura 4B), onde percebe-se uma redução da turbidez quando utilizou-se maiores faixas de velocidade com menores concentrações da cal e com maiores tempos de floculação, respectivamente.

Estudos como o de Camp (1953), o de Bratby (1981) e o de Di Bernardo (1993) têm previsto a possibilidade de melhorar o desempenho das unidades de floculação quando o gradiente de velocidade é escalonado em sentido decrescente. Esta hipótese baseia-se no fato de que no início da floculação, as partículas encontram-se bastante dispersas na água, de modo que devem ser empregados valores de gradiente de velocidade relativamente altos para aumentar as hipóteses de contato das partículas previamente desestabilizadas, para que assim se formem os flocos. Contudo, à medida que ocorre a floculação, há necessidade de reduzir o gradiente de velocidade para evitar a ruptura excessiva dos flocos que vão se formando. Preferencialmente, os gradientes de velocidade devem ser otimizados a partir de ensaios realizados em reatores estáticos (*jar test*). Neste estudo, a velocidade de floculação foi mantida constante no decorrer do experimento.

A turbidez mostrou-se um parâmetro importante na avaliação da *performance* dos coagulantes, pois a sua redução indica a remoção dos sólidos em suspensão no lixiviado no seu tratamento.

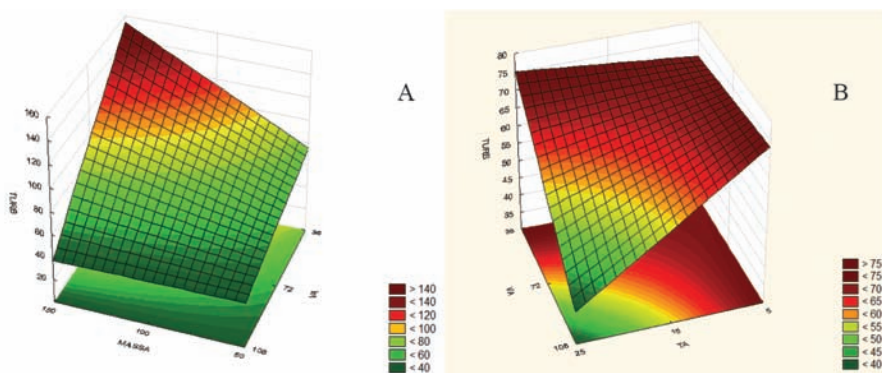


Fig. 4 – Superfícies de resposta em função da redução da turbidez para cal CPA.

3.2.2. – Análise da cor

A Figura 5 apresenta o Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a variável dependente cor, no qual o efeito é tão significativo na remoção da cor quanto mais à direita da linha vertical estiver. Também são mostrados os efeitos das interações das variáveis duas a duas. A partir dos gráficos da Figura 5, pode-se observar que todas as variáveis apresentaram efeito significativo na remoção da cor para as três cales estudadas.

O tempo de agitação (TA) e a massa (M) interferiram na remoção da cor de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior esse tempo ou a massa ter-se-á menos cor no lixiviado. Considerando as quatro variáveis, a velocidade de agitação (VA) foi a que menos influenciou no processo para as três cales. Avaliando o tempo de sedimentação percebe-se sua influência representativa para a cal CSP (Figura 5A). A interação entre tempo e velocidade de floculação (2 e 3) também exerceu influência para as três cales, afetando na remoção da cor.

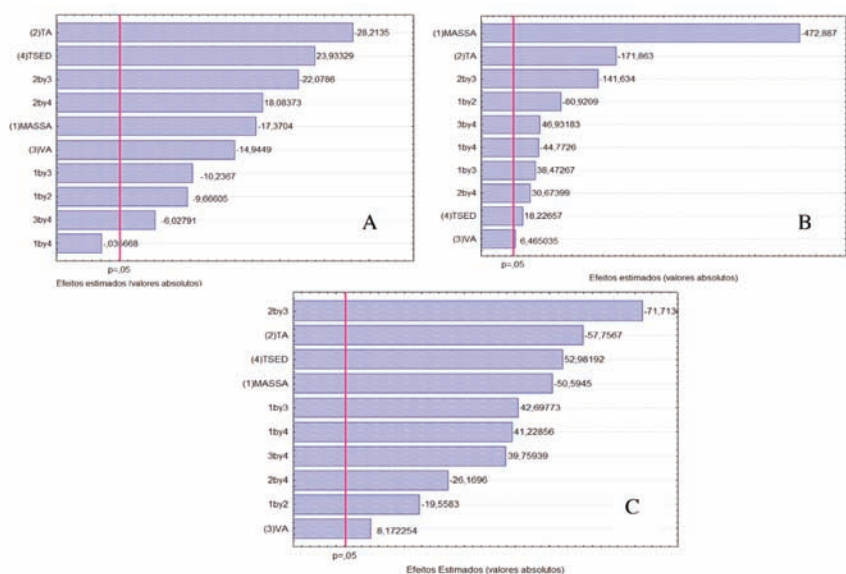


Fig. 5 – Gráficos de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de remoção de cor para a cal CSP (A), CPA (B) e CPE (C).

O Quadro 8 ilustra os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), para as cales CPA, CSP e CPE calculados, mediante a utilização do programa *Statistica*® 5.0.

Quadro 8 – Valores calculados da análise da variância (ANOVA) para variável cor.

	COR		
	CPA	CSP	CPE
R ²	0,86	0,92	0,82
F _{calculado}	1,95	22,68	9,51
F _{calculado} /F _{tabelado}	0,84	9,77	4,01

Uma análise de significância estatística dos valores observados no Quadro 8 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais são utilizados para produzir um modelo empírico, através da regressão. O coeficiente de determinação R² quantifica a qualidade do ajuste do modelo, pois fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. O teste F apresenta a razão entre o F_{calculado} e o F_{tabelado}: sempre que esta relação for maior que 1 a regressão é estatisticamente significativa, havendo relação entre as variáveis independentes e dependentes. Para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que 4 (Barros Neto *et al.*, 1995).

De acordo com os valores apresentados no Quadro 8, verifica-se um coeficiente de determinação (R²) satisfatório para as três cales utilizadas no processo de remoção da cor, no entanto os resultados obtidos através do teste F, indicam que o modelo para a cal CPA necessita de um melhor ajuste, pelo fato da razão de F_{calculado} por F_{tabelado} ter sido inferior a 1.

Pelo fato da cal CSP ter apresentado o melhor ajuste para a remoção da cor, apenas seus resultados serão discutidos. A Figura 6 mostra as superfícies de resposta geradas em *Software Statistica for Windows 5.0*, através do uso dos dados obtidos experimentalmente, após uma otimização realizada com auxílio do planejamento fatorial. Percebe-se a tendência da redução de cor com o aumento do tempo e velocidade de floculação (Figura 6A) e com a diminuição do tempo de sedimentação (Figura 6B).

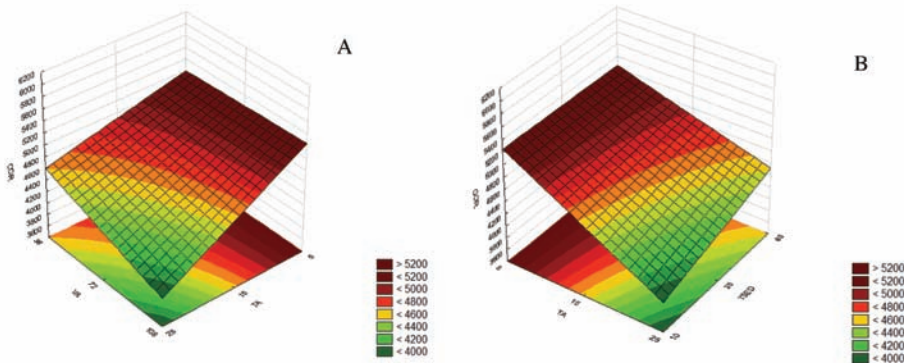


Fig. 6 – Superfície de resposta em função da cor para cal CSP.

Através da regressão dos dados experimentais da cal CSP, com relação ao parâmetro resposta cor, foi possível obter um modelo matemático linear codificado para o sistema experimental analisado. Este modelo pode ser representado na Equação 2.

$$Cor = 5096,05 + 150,0 M + 247,19 TA + 130,94 VA - 209,69 TS + 84,69 M \times TA + \quad (2) \\ + 89,69 M \times VA + 193,44 TA \times VA - 158,44 TA \times TS + 52,81 VA \times TS$$

onde: M = massa do coagulante utilizado (g); TA = tempo de floculação (min); TS = tempo de sedimentação (min); VA = velocidade de floculação (rpm).

Este modelo matemático linear é aplicado para remoção de cor nessas condições estudadas. Os resultados discordaram de Nunes (1996), que afirma que na precipitação com hidróxido de cálcio só há necessidade de mistura rápida.

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, verificou-se que dentro dos níveis estudados, todas as variáveis independentes evidenciaram a influência significativa dos efeitos principais para redução da turbidez e cor, excepcionalmente quando trabalhou-se com a cal CSP, cujo efeito da concentração de Ca(OH)_2 foi observado apenas através da interação desta variável com as demais para o decréscimo da turbidez.

A clarificação do lixiviado ocorreu progressivamente com o aumento da velocidade de floculação e com o decréscimo dos tempos de sedimentação e floculação, sendo observado que a cor marrom escuro a preta inicial, muda gradualmente de marrom claro a amarelo translúcido. Observou-se ainda que a concentração de cal para as condições ótimas influenciou o processo para a remoção da cor.

Pode-se concluir que o processo de coagulação/floculação com cal pode remover ao mesmo tempo a cor e a turbidez, com valores significativos para o parâmetro cor acima de 80%.

Verificou-se ainda que a velocidade de floculação favorece a remoção da cor por um contato mais íntimo do floco com o líquido, todavia, desfavorece a remoção de turbidez pela desestruturação do floco.

Em relação aos parâmetros físico-químicos analisados nessa pesquisa, e para a correlação estabelecida entre as variáveis estudadas, foi observado que a eficiência do método não está associada apenas à concentração do agente coagulante, mas também a influência de outros fatores (velocidade de floculação, tempo de floculação, etc.).

De acordo com as análises estatísticas, verificou-se que a cal CPA apresentou melhor decréscimo da turbidez enquanto que a cal CSP foi a que mais favoreceu a remoção da cor.

5 – AGRADECIMENTOS

Ao PROSAB5/MCT/FINEP, CAPES, FACEPE e CNPq.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amokrane, A.; Comel, C.; Veron J. (1997). *Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation*. Water Research, vol. 31, nº 11, pp. 2775-2782.
- Amorim, A. K. B.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009). *Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e reagente de Fenton*. In: Gomes, L.P. (coord.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, vol. 1, pp. 97-139.

- Andrés, P.; Diaz, A.; Cortijo, M. (2007). *Coagulation-flocculation and ammoniacal stripping of leachates from municipal solid waste landfill*. Journal of Environmental Science and Health, vol. 42, nº 13, pp. 2033-2038.
- APHA – AWWA – WEF (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, D.C., USA.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. (1995). *Planejamento e otimização de experimentos*, vol.1, 1^a.ed., Série Manuais, Campinas: UNICAMP, 302 p.
- Bratby, J.R. (1981). *Interpreting laboratory results for the design of rapid mixing flocculation systems*. Journ. AWWA, vol. 73, nº 6, pp.318-25.
- Castilhos Junior, A. B; Lange, L. C.; Costa, R. H. R.; Máximo, V. A.; Rodrigues, M. C.; Alves, J. F. (2006). *Principais processos físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. In: Castilhos Junior, A. B (Coord.). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Florianópolis, ABES, Projeto PROSAB, 494 p.
- Camp, T. R. (1953). *Flocculation and flocculation basins*. ASCE Transactions, vol. 120, pp.1-16.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005). Resolução nº 357 de 17 de março: 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.
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 28 de janeiro de 2008.
- Di Bernardo, L. (1993). *Coagulação e Floculação*. In: Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Rio de Janeiro: ABES. vol. 1, Brasil.
- Kurniawan, T. A.; Lo, W.; Chan, G. Y. S. (2006). *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, vol. 129, nos 1-3, pp. 80-100.
- Lins, E. A. M. (2011). *Proposição e avaliação de um sistema experimental de processos físicos e químicos para tratamento de lixiviado*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 227 p.
- Maciel, F. J. (2009). *Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- Mahmud, K.; Hossain, M. D.; Shams, S. (2012). *Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries*. Waste Management, vol. 32, pp. 2096-2105.
- Maleki, A.; Zazouli, M. A.; Izanloo, H.; Rezaee, R. (2009). *Composting plant leachate treatment by coagulation-flocculation process*. American-Eurasian Journal Agriculture & Environ. Science, vol.5 , nº 5, pp. 638-643.
- Mello, V. F. B. (2011). *Estudo e otimização do tratamento de lixiviados e corantes por processos físico-químicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Geotecnia Ambiental), Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 96 p.

- Nunes, J. A. (1996). *Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais*. 4ª edição revista e ampliada. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade Ltda.
- Qasim, S.R.; Chiang, W. (1994). *Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment*. 1st edition, CRC Press, Boca Raton, 352 p.
- Renou, S.; Givaudan, J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P. (2008a). *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*. Journal of Hazardous Materials, vol. 150, n° 3, pp. 468-493.
- Renou, S.; Poulain, S.; Givaudan, J.G.; Moulin, P. (2008b). *Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis*. Journal of Membrane Science, vol. 313, n° 1-2, pp. 9-22.
- Rodrigues Filho, G. M. (2007). *Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do aterro sanitário da Muribeca (PE)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 74 p.
- Sawyer, C.N.; McCarty, P.L.; Parkin, G.F. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science*. 5th ed., New York: McGraw-Hill, 752 p.
- Sisinno, C. L. S. (2000). *Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: uma Visão Multidisciplinar*. Editora FIOCRUZ, Rio de Janeiro.
- Trebouet, D.; Schlumpf, J.P.; Jaouen, P.; Quemeneur, F. (2001). *Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes*. Water Research, vol. 35, n° 12, pp. 2935-2942.
- Urase T.; Salequzzaman M.; Kobayashi S.; Matsuo T.; Yamamoto K.; Suzuki N. (1997). *Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level*. Water Science Technology, vol. 36, n° 12, pp. 349-356.
- Yilmaz, T.; Apaydin, S.; Berkay, A. (2010). *Coagulation-flocculation and air stripping as a pretreatment of young landfill leachate*. The Open Environmental Engineering Journal, vol. 3, pp. 42-48.