



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
ISOLADOS E CONJUGADOS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO
BRUTO E ANTIGO VISANDO REÚSO**

SAMARA TEIXEIRA PEREIRA

JOÃO PESSOA
2018

SAMARA TEIXEIRA PEREIRA

**INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
ISOLADOS E CONJUGADOS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO
BRUTO E ANTIGO VISANDO REÚSO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha

JOÃO PESSOA
2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P436i Pereira, Samara Teixeira.

Investigação de processos oxidativos avançados isolados e conjugados no tratamento de lixiviado bruto e antigo visando reúso / Samara Teixeira Pereira. - João Pessoa, 2018.

86 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia Civil e Ambiental. 2. Saneamento Ambiental. 3. Remoção de cor e DQO. 4. Efluentes recalcitrantes. 5. Reutilização de águas residuárias.
I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

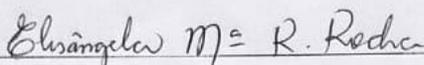
UFPB/BC

**“INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
ISOLADOS E CONJUGADOS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO
BRUTO E ANTIGO VISANDO REÚSO”**

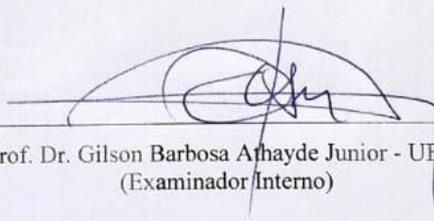
SAMARA TEIXEIRA PEREIRA

Dissertação aprovada em 27 de abril de 2018

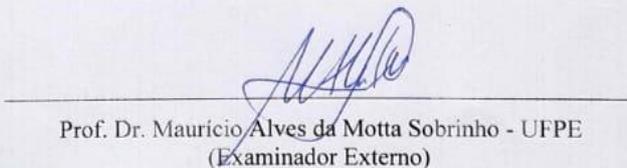
Período Letivo: 2018.1



Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha- UFPB
(Orientadora)



Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Junior - UFPB
(Examinador Interno)



Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho - UFPE
(Examinador Externo)

**João Pessoa/PB
2018**

Dedico aos meus pais, Ivete Teixeira e Manoel Romar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aquele que me deu o dom da vida, a fé que me move diariamente e por me proporcionar tamanha coragem, determinação e sabedoria. Muito obrigada, meu Grandioso Deus!

Aos meus pais, o amor incondicional, a educação e os valores que estão enraizados em mim. Ao meu sobrinho, Pedro Luca, e a minha irmã, Iana, agradeço a leveza nos momentos de carinho e distração, que mesmo distantes, fazem os meus dias melhores. Aos demais familiares, o apoio durante esse período de extrema dedicação.

Aos meus amigos, Paulo e Balta, os melhores anfitriões de João Pessoa, agradeço a amizade que se iniciou de forma única.

A Mari, Kel e Cindy, que foram minha válvula de escape nos momentos mais difíceis, obrigada por terem segurado a “barra” junto comigo, além dos momentos de diversão. Vocês são minha família Pessoense.

Aos meus amigos que o mestrado me presenteou Euler, Nathan e Patrícia. Vocês tiveram papel crucial durante esses dois anos, e isso persistirá.

Agradeço, especialmente, a minha querida orientadora, Prof.^a Elisângela, por me abrir as portas e as janelas do desconhecido de forma paciente, compreensiva e muito bem orientada. Agradeço as lições diárias de aprendizado compartilhado, a confiança, amizade e empatia. A Sr.^a é um grande exemplo caráter e profissionalismo, que ama o que faz, e sempre espelha os seus queridos “Pupilos”.

A Camila, Adrielle, Shara, Érika, Maria, Giulia, Tallyson, Wanessa, Elda, Arthur e Larissa, ao belo trabalho desenvolvido em grupo, as conversas e experiências. Obrigada pelo apoio na realização dos experimentos.

A equipe do Laboratório de Saneamento da UFPB, em nome da Professora Carmem, em especial aos técnicos Elson, Romildo, Fabiana e Dorivaldo, a toda ajuda e esclarecimentos, resumindo em momentos de muito aprendizado.

Agradeço a colaboração e empréstimo de equipamentos, aos professores Ilda Toscano do Laboratório de Estudos em Química Ambiental, Rênio Sena do Laboratório de Carvão Ativado e Fábio Marcel do Laboratório de Parasitologia do Centro de Saúde da UFPB.

Aos professores Gilson Athayde e Maurício Sobrinho, ao terem prontamente aceitado o convite para participar da banca examinadora.

A Samir e a toda equipe da Autarquia Especial Municipal de Limpeza Urbana de João Pessoa (EMLUR), ao viabilizar a coleta de lixiviado, o que foi de suma importância para o desenvolvimento da pesquisa.

A CAPES, a bolsa de pesquisa, e a UFPB, a oportunidade tão enriquecedora.

Finalmente agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse projeto. Obrigada!

RESUMO

O tratamento de lixiviado proveniente de aterros sanitários é considerado um dos maiores desafios em termos de poluição das águas e gestão dos resíduos sólidos, especialmente devido ao seu elevado potencial poluidor, com elevada concentração de matéria orgânica refratária. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a investigação do potencial de tratamento para lixiviado bruto e com características de antigo, para remoção de matéria orgânica, a partir de combinações de processos oxidativos avançados (POAs), assim como, definir as alternativas de reutilização do lixiviado tratado. O objeto de estudo foi o lixiviado bruto proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP), criado em 05/08/2003. Para isso, avaliou-se a eficiência da remoção de cor e DQO das rotas de tratamentos compostas por aplicações de formas conjugadas e isoladas dos seguintes POAs: $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$; foto-Fenton solar e Fenton. Os POAs foram testados sob diferentes condições de tempo e concentração de reagentes. Os resultados encontrados apontaram que, o lixiviado bruto proveniente do ASMJP, apresentou características como elevada cor (9425,22 mg/LPt-Co) e concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (6273,32 mg de $\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$). As rotas de tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido do foto-Fenton solar e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido do Fenton, ambas com 60 minutos de tratamento, e o foto-Fenton solar aplicado diretamente no lixiviado bruto, com 120 minutos de tratamento, atingiram remoções superiores a 90% para cor e 70% para DQO. Nessas condições, o foto-Fenton direto no lixiviado bruto garantiu a melhor qualidade do efluente tratado, destacando elevada remoção de DQO, menor volume de lodo gerado e menor percentual de peróxido residual. Após o tratamento pelas três rotas supracitadas, o lixiviado se enquadrou nos limites impostos pela Resolução do COEMA 02 de fevereiro de 2017 do estado do Ceará, para o reúso direto de água não potável para fins urbanos, agrícolas, ambientais e para aquicultura. Diante disso, os resultados encontrados, destacam e comprovam o importante papel do tratamento e destinação do lixiviado, os quais podem contribuir para o melhor desenvolvimento da gestão de resíduos sólidos urbanos. O tratamento do lixiviado seguido do reúso refletirá em benefícios, principalmente, referente à redução de carga poluente em corpos hídricos e no solo, demanda do consumo de água potável e aplicação de água de reúso para usos menos nobres.

Palavras chave: Remoção de cor e DQO. Efluentes recalcitrantes. Reutilização de águas residuárias.

ABSTRACT

The treatment of leachate from landfills is considered one of the major challenges in terms of water pollution and solid waste management, especially due to its high polluting potential, with high concentration of refractory organic matter. In this context, the present work had the objective of investigating the treatment potential for crude leachate with characteristics of old, for the removal of organic matter, from combinations of advanced oxidative processes (POAs), as well as to define the reuse alternatives of leachate treated. The object of study was the crude leachate from the Metropolitan Sanitary Landfill of João Pessoa (ASMJP), created on 08/05/2003. For this, was evaluated the efficiency of the color removal and COD of the routes of treatments composed by applications of conjugated forms and isolated of the following POAs: TiO₂/UV-A; H₂O₂/UV-C; H₂O₂/UVsolar; photo-Fenton solar and Fenton. POAs were tested under different time conditions and reagent concentration. The results showed that the crude leachate from ASMJP presented high color characteristics (9425.22 mg/LPt-Co) and organic matter concentration, in terms of COD (6273.32 mg of O₂.L⁻¹). The treatment route H₂O₂/UV-C followed by solar photo-Fenton and the treatment route H₂O₂/UV-C followed by Fenton, both with 60 minutes of treatment, and the solar photo-Fenton applied directly to the crude leachate with 120 minutes of treatment, reached removals above 90% for color and 70% for COD. In these conditions, the direct photo-Fenton in the raw leachate guaranteed the best quality of the treated effluent, highlighting high COD removal, lower sludge generated and lower percent residual peroxide. After the treatment of the three routes referred to above, the leachate complied with the limits imposed by the Resolution of COEMA February 02, 2017 of the state of Ceará, for the direct reuse of non-potable water for urban, agricultural, environmental and aquaculture purposes. Therefore, the results found highlight and prove the important role of the treatment and destination of leachate, which can contribute to the better development of urban solid waste management. The treatment of the leachate followed by the reuse will reflect in benefits, mainly, referring to the reduction of the pollutant load in water bodies and in the soil, demand of the consumption of drinking water and application of reuse water for less noble uses.

Keywords: Color removal and COD. Recalcitrant effluents. Reuse of wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Aterro Sanitário metropolitano de João Pessoa, com destaque para o sistema de tratamento de lixiviado: P1 = Ponto de coleta; 1 = Lagoas de decantação (L1); 2 = Lagoas Anaeróbias (L2); 3 = Lagoas facultativas (L3); 4 Lagoa de reservação (LRv) com os dois Charcos (C1 e C2); 5 = Lagoas para recirculação (LRc)38
Figura 2-	Coleta do lixiviado bruto proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.....39
Figura 3-	Fotorreator utilizado nos experimentos com radiação UV artificial. I = Fotorreator posicionado sob os agitadores magnéticos. II = amostras inseridas na área interna do fotorreator; III = lâmpadas UV-A acopladas ao fotorreator F1; IV = lâmpadas UV-C acopladas ao fotorreator F2.....43
Figura 4-	Rotas de tratamentos desenvolvidas nos experimentos.....45
Figura 5-	Ensaio dos POA/UV-solar em escala de bancada.....46
Figura 6-	Eficiência de remoção de cor dos POAs e TiO ₂ /UV-A e H ₂ O ₂ /UV-solar conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....57
Figura 7-	Eficiência de remoção de DQO dos POAs e TiO ₂ /UV-A e H ₂ O ₂ /UV-solar conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....58
Figura 8-	Eficiência de remoção de cor dos processos H ₂ O ₂ /UV-C e foto-Fenton solar conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....59
Figura 9-	Eficiência de remoção de DQO dos POAs H ₂ O ₂ /UV-C e foto-Fenton solar conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....60
Figura 10-	Eficiência de remoção de cor dos POAs H ₂ O ₂ /UV-C e Fenton conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....63
Figura 11-	Eficiência de remoção de DQO dos H ₂ O ₂ /UV-C e Fenton conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto.....64
Figura 12-	Amostra bruta (lixiviado inicial ao processo) e as cinco amostras pós-tratadas pelas rotas HFF, HFE e FF.....79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Potencial redox de alguns compostos oxidantes.....	24
Tabela 2-	Principais POAs homogêneos e heterogêneos.....	25
Tabela 3-	Classe das principais radiações UV segundo a norma ISO 21348.....	27
Tabela 4-	Parâmetros e métodos analíticos.....	40
Tabela 5-	Concentração de reagentes e tempo de exposição das combinações entre processos TiO ₂ /UV-A e H ₂ O ₂ /UV-solar testadas no experimento 1.....	47
Tabela 6-	Concentração de reagentes e tempo de exposição das combinações entre processos H ₂ O ₂ /UV-C e foto-Fenton testadas no experimento 2.....	48
Tabela 7-	Condições operacionais variadas no processo foto-Fenton.....	49
Tabela 8-	Concentração de reagentes e tempo de exposição das combinações entre processos H ₂ O ₂ /UV-C e Fenton testadas no experimento 3.....	50
Tabela 9-	Limites dos parâmetros para alternativas de reúso.....	52
Tabela 10-	Características físicas e químicas do lixiviado bruto proveniente do ASMJP.....	54
Tabela 11-	Eficiência de remoção de cor e DQO do lixiviado bruto tratado pelos processos TiO ₂ /UV-A e H ₂ O ₂ /UV-C.....	55
Tabela 12-	Estatística do teste de Man-Whitney para a remoção de DQO entre os processos com radiação artificial: TiO ₂ /UV-A e H ₂ O ₂ /UV-C.....	55
Tabela 13-	Condições das variáveis interferentes e as respostas utilizadas na otimização do processo foto-Fenton solar.....	62
Tabela 14-	Volume de lodo gerado e percentual de H ₂ O ₂ residual ao final do experimento 3.....	65
Tabela 15-	Melhores condições dos POAs utilizados no tratamento do lixiviado bruto do ASMJP.....	66
Tabela 16-	Valores médios de desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos de análise qualidade do lixiviado tratado e resultado do teste estatístico a um nível de significância de 0,05.....	67
Tabela 17-	Resultados dos parâmetros visando o reúso do lixiviado tratado pelos POAs PFE, PFF e FF e os limites legais impostos pela Resolução do COEMA N° 02, de fevereiro de 2017, do estado do Ceará.....	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton.....	34
Quadro 2-	Aplicações do lixiviado tratado pelos processos HFE, HFF e FF.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Absorbância
AESA	Agência Executiva de Gestão das Águas
ANOVA	Análise de Variância
ASMJP	Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
CC	Culturas a serem consumidas cruas
CCEN	Centro de Ciências Exatas e da Natureza
CE	Condutividade Elétrica
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
COEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Ceará
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONDIAM	Consórcio de Desenvolvimento Intermunicipal da Área Metropolitana de João Pessoa
COXs	Compostos Orgânicos Xenobióticos
CV	Coefficiente de Variação
CT	Coliformes Termotolerantes
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio, a uma temperatura média de 20° durante 5 dias
DBO ₅ /DQO	Razão de Biodegradabilidade
DC	Demais culturas
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMLUR	Autarquia Especial Municipal Limpeza Urbana de João Pessoa
F	Rota de tratamento composta pela fotólise solar
FE	Rota de tratamento composta pelo processo Fenton
FF	Rota de tratamento composta pelo processo foto-Fenton solar
FIESP	Fundação das Indústrias do Estado de São Paulo
H	Rota de tratamento composta pelo processo H ₂ O ₂ /UV-solar

HF	Rota de tratamento composta pelo processo H ₂ O ₂ /UV-C seguido da fotólise solar
HFE	Rota de tratamento composta pelo processo H ₂ O ₂ /UV-C seguido do Fenton
HFF	Rota de tratamento composta pelo processo H ₂ O ₂ /UV-C seguido do foto-Fenton solar
H ₂ O ₂ /UV	Processo de oxidação com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta
H ₂ O ₂ /UV-C	Processo de oxidação com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta C artificial
H ₂ O ₂ /UV-solar	Processo de oxidação com peróxido de hidrogênio e radiação solar
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
ISO	International Organization for Standardization
KW	Teste de Kruskal Wallis
LABSAN	Laboratório de Saneamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba
LEQA	Laboratório de Química Ambiental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba.
Md	Média
Me	Mediana
MSR	Metodologia de Superfície Resposta
N	Número de amostra
NBR	Norma brasileira
NC	Número de cor
ND	Não detectado
pH	Potencial hidrogênico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POAs/UV-artificial	Processos Oxidativos Avançados irradiados artificialmente
RA	Reúso para fins agrícolas
RAM	Reuso para fins ambientais
RAS	Razão de adsorção de sódio
RU	Reúso para fins urbanos
SAC	<i>Spectral absorption coefficient</i>

SR	Sem Restrição
ST	Sólidos Totais
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SW	Teste de Shapiro Wilk
TF	Rota de tratamento composta pelo processo $TiO_2/UV-A$ seguido da fotólise solar
TH	Rota de tratamento composta pelo processo $TiO_2 /UV-A$ seguido do H_2O_2 /UV -solar
TiO_2/UV	Processo fotocatalítico com óxido de titânio e radiação ultravioleta
$TiO_2/UV-A$	Processo fotocatalítico com óxido de titânio e radiação ultravioleta A
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Radiação ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta A
UV-B	Radiação ultravioleta B
UV-C	Radiação ultravioleta C

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE QUADROS.....	XII
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	21
3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	21
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	24
3.2.1 Características gerais	24
3.2.2 Classificação.....	26
3.2.3 Processos fotocatalíticos.....	27
3.2.3.1 Radiação ultravioleta (UV).....	27
3.2.3.2 Processo H ₂ O ₂ /UV.....	29
3.2.3.3 Processo TiO ₂ /UV	31
3.2.3.4 Processos Fenton e foto-Fenton.....	32
3.3 COMBINAÇÕES ENTRE PROCESSOS	35
3.4 ASPECTOS LEGAIS PARA REÚSO DE LIXIVIADO TRATADO	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO.....	38
4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	40
4.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	40
4.2.2 Número de Cor (NC).....	40
4.2.3 Determinação do H ₂ O ₂ residual.....	41
4.2.4 Volume de lodo	41
4.2.5 Eficiência dos processos.....	41
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.3.1 Etapa 1: investigação dos POAs/UV-artificial	42
4.3.1.1 Processo H ₂ O ₂ /UV-C.....	43
4.3.1.2 Processo TiO ₂ /UV-A	44

4.3.2 Etapa 2: investigação das combinações de POAs	44
4.3.2.1 Experimento 1: TiO ₂ /UV-A com POAs/UVsolar	46
4.3.2.2 Experimento 2: H ₂ O ₂ /UV-C com foto-Fenton solar e fotólise solar	47
4.3.2.2.1 Estudo das variáveis de entrada do processo foto-Fenton: tempo e fator de H ₂ O ₂ ...	48
4.3.2.3 Experimento 3: H ₂ O ₂ /UV-C com Fenton	49
4.3.3 Etapa 3: análise da qualidade do efluente tratado nas melhores conjugados dos POAs visando as alternativas de reutilização.....	50
4.3.3.1 Análise de qualidade do efluente tratado.....	50
4.3.3.2 Alternativas para reúso do efluente tratado	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO	53
5.2. ETAPA 1: INVESTIGAÇÃO DOS POAS/UV-ARTIFICIAL.....	54
5.3 ETAPA 2: INVESTIGAÇÃO DAS COMBINAÇÕES DOS POAS.....	56
5.3.1 Experimento 1 – TiO ₂ /UV-A com H ₂ O ₂ /UV-solar e Fotólise solar.....	56
5.3.2 Experimento 2: H ₂ O ₂ /UV-C com foto-Fenton solar e fotólise solar	58
5.3.2.1 Estudo das variáveis de entrada do processo foto-Fenton: tempo e fator de H ₂ O ₂	61
5.4 ETAPA 3: ANÁLISE DA QUALIDADE DO LIXIVIADO TRATADO PELAS MELHORES COMBINAÇÕES POAS VISANDO ALTERNATIVAS DE REUTILIZAÇÃO.....	66
5.4.1 Análise da qualidade do lixiviado tratado	66
5.4.2 Análise das alternativas para reúso do efluente tratado.....	69
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A	86

1. INTRODUÇÃO

Os aterros sanitários constituem em uma das formas de disposição final de resíduos sólidos urbanos, amplamente utilizada no Brasil. Essa técnica necessita de critérios e normas específicas para o controle da poluição ambiental e proteção à saúde pública (MAUS et al., 2009; JUCÁ et al., 2014). Porém, mesmo o aterro sanitário operando de forma ambientalmente adequada, há a produção de efluentes líquidos e gasosos, e o maior problema ambiental reside na fase líquida conhecida como lixiviado (FERRAZ; POVINELLI, 2015).

O lixiviado possui elevada complexidade sendo formado pela solução do chorume e água de origem superficial (chuva ou escoamento) ou subterrânea (infiltração), e em consequência das decomposições físicas, químicas e microbiológicas ocorridas no interior das células dos aterros (CHRISTENSEN et al., 2001, ROCHA, 2005).

A idade do aterro sanitário e a razão de biodegradabilidade (Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO₅/DQO) são fatores importantes para avaliação da tratabilidade desse efluente (SINGH; TANG, 2013). Diante disso, os lixiviados proveniente de aterros antigos (>10 anos) com a relação DBO₅/DQO inferior a 0,3, apresenta elevada fração de substâncias tóxicas e/ou recalcitrantes (AMOR et al., 2015), o que dificulta o seu tratamento por processos biológicos.

Nesse contexto, dentre as diversas alternativas e tecnologias para o tratamento do lixiviado baseadas, sobretudo, em processos físico-químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aparecem como uma alternativa promissora, especialmente devido às características como elevadas capacidade e velocidade de degradação de compostos recalcitrantes (CAVALCANTI, 2013).

Os POAs que associam radiações com a adição de um agente auxiliar (agente oxidante forte ou catalisador), têm sido aplicados com sucesso no tratamento de efluentes recalcitrantes, sendo que a maior parte das reações fotocatalíticas utiliza radiação ultravioleta (UV) para gerar radicais hidroxila (NOGUEIRA; MODÉ, 2002).

Nesses casos, os processos artificiais com as UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. Por outro lado, o processo de fotocatalise solar, o qual associa a oxidação avançada com radiação solar, é um sistema vantajoso, pois desfruta-se de energia limpa e abundante, principalmente, no nordeste brasileiro. Esse processo é considerado um dos principais no cenário do tratamento de lixiviado antigo, especialmente na degradação da matéria orgânica (CAHINO et al., 2014; ROCHA et al., 2013).

Entretanto, como em qualquer outra técnica de tratamento, existem limitações para a aplicabilidade da oxidação avançada, as quais impedem a sua aplicação isolada e indiscriminada a qualquer tipo de resíduo (MORAIS, 2005). Essas limitações estão relacionadas, principalmente aos elevados custos com consumo energético e à possibilidade de formação de subprodutos tóxicos (DOMÈNECH et al., 2001; FREIRE et al., 2000).

Em contrapartida, com o intuito de diminuir essas restrições, a integração dos POAs com outras técnicas de tratamento, bem como combinações entre os POAs vem sendo investigada (MORAIS, 2005; MORAVIA, 2010; VILAR et al., 2011; WANG et al., 2002).

Nesse contexto, a combinação entre sistemas é uma tendência para sanar as limitações de cada processo, de modo a possibilitar o aumento da eficiência na degradação de poluentes somado a redução dos custos do tratamento, bem como, as condições de qualidade do lixiviado tratado que permita sua reutilização.

Assim, os estudos reunidos neste trabalho justificam-se por constituírem o conhecimento acerca da associação de POAs no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário antigo. Da mesma forma, poderá contribuir na adoção de uma tecnologia com boa eficiência na remoção da matéria orgânica e conseqüentemente na redução do seu potencial poluidor, permitindo, assim, a reutilização do efluente.

Portanto, na presente pesquisa, estão em evidência os questionamentos relativos à aplicação da radiação UV artificial na composição de processos conjugados. Questiona-se também, a eficiência da combinação de POAs na redução de cor e DQO do lixiviado tratado, estimando que a oxidação avançada possa modificar favoravelmente a recalcitrância do efluente ao longo do tratamento, e posterior aplicabilidade de reúso do efluente tratado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a eficiência dos POAs isolados e conjugados no tratamento para lixiviado bruto e antigo, através da remoção de matéria orgânica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir o tempo de reação e o tipo de UV utilizados nos POAs irradiados com UV artificial nas reduções da cor (NC) e DQO;
- Investigar a redução do tempo de reação e da concentração de H₂O₂ de POAs isolados e conjugados;
- Avaliar a qualidade do lixiviado tratado por POAs isolados e conjugados, em relação aos parâmetros físicos e químicos cor, turbidez, DQO, sólidos totais, cloreto, nitrato, pH, temperatura, e condutividade elétrica;
- Definir as alternativas para a reutilização do efluente pós-tratado por processos combinados ou isolados de acordo com a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Ceará (COEMA) N°02 de Fevereiro de 2017.

3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Desde a sanção da lei de crime ambientais (Lei nº 9.605/98), a disposição de resíduos sólidos em lixões é considerada crime, pois em seu artigo 54, causar poluição pelo lançamento de resíduos sólidos em desacordo com leis e regulamentos é crime ambiental. Dessa forma, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei Federal nº 12.305/2010), determina que o aterro sanitário é a forma de disposição ambientalmente adequada para os rejeitos. Segundo a NBR 8419/1992 (ABNT, 1992) aterro sanitário consiste em:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário (ABNT, 1992, p. 1).

Nos aterros, os processos de degradação dos resíduos dão origem ao chorume, e esse ao se misturar com a água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, produz o lixiviado que é caracterizado pela intensa cor escura, odor desagradável e elevada concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos (MORAVIA et al., 2011).

O lixiviado composto pela água da própria umidade dos resíduos e pela água da chuva, percola a massa sólida, pela ação da gravidade, e transforma-se em uma matriz aquosa altamente complexa, composta de elevados teores de poluentes inorgânicos e orgânicos de natureza coloidal e dissolvida (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002; MORAIS; ZAMORA, 2005; RENOUE et al., 2008). Esses compostos incluem ácidos húmicos, amônia, íons e sais xenobióticos, além de metais traços que garantem alta toxicidade do lixiviado (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; CAMARGO, 2012).

Conforme Christensen et al., (2001), nos lixiviados brutos, estão contidos compostos derivados das diferentes classificações de resíduos sólidos provenientes das atividades sociais e industriais. Ainda de acordo com tais autores existem 4 grupos de principais poluentes presentes nos lixiviados:

1. Macrocomponentes inorgânicos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^{+} , NH_4^{+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} e HCO_3^{-} ;
2. Matéria orgânica dissolvida: a partir do carbono orgânico total (COT), abrangendo ácidos fólicos e húmicos, da DQO ou da DBO₅;
3. Compostos orgânicos xenobióticos (COXs): presentes em concentrações relativamente baixas nos lixiviados, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados;
4. Metais pesados: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

A composição variável desse efluente sofre influência da época do ano, das condições climatológicas e hidrogeológicas, das características dos resíduos aterrados e das condições de infraestrutura e de operação do aterro. Além disso, composição do lixiviado também varia de acordo com a sua idade, atividade da flora microbiana e características do solo (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; CASSANO et al., 2011; POBLETE et al., 2011).

Quanto à classificação do lixiviado, o parâmetro mais aceito é o estado de degradação, o qual está relacionado idade do aterro sanitário, pH e razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) (CHRISTENSEN et al., 2001; MORAIS, 2005). Com o decorrer do tempo, e conforme a fase de decomposição dos resíduos, as substâncias químicas ficam mais suscetíveis ao carreamento ou arraste pelo líquido escoado, e às modificações resultantes das reações bioquímicas ocorridas no interior da massa de resíduos sólidos (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

Contudo, diversas reações biológicas metabólicas, aeróbias e anaeróbias, ocorrem na decomposição dos resíduos em um aterro. A decomposição aeróbica possui duração relativamente curta, aproximadamente um mês ou até zerar o estoque de oxigênio aprisionado no interior da célula confinada (CASTILHOS JR. et al., 2003). Após essa fase inicial, a degradação da matéria orgânica torna-se predominantemente anaeróbia.

Assim, de forma simplificada, baseando-se no pH, na razão DBO₅/DQO, nas fases de degradação anaeróbia dos resíduos, e na composição da matéria orgânica, os lixiviados possuem as seguintes classificações (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; AMARAL et al., 2009; SOUTO, 2009; BIDONE; POVINELLI, 2010; BRITO, 2014; AMOR et al., 2015; SILVA, 2017):

- a) *Lixiviados jovens* (<5 anos): são caracterizados pelos baixos valores de pH, pela DBO₅/DQO superior a 0,5. Ocorre o predomínio da fase ácida, com alto teor de matéria orgânica biodegradável, metais solúveis, baixa concentração de nitrogênio

- amoniacoal, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, podendo ser indicado ao tratamento por processos biológicos;
- b) *Lixiviados intermediários (5-10 anos)*: possuem pH próximo à neutralidade (6,5-7,5), uma relação DBO₅/DQO entre 0,6 e 0,3, sendo a fase metanogênica a predominante com geração de gás metano, e níveis mais baixos de compostos recalcitrantes nas concentrações do lixiviado;
- c) *Lixiviados estabilizados ou antigos (>10 anos)*: apresentam pH alcalino (superior a 7,5), a DBO₅/DQO inferior a 0,3 e estágios mais avançados da fase de maturação, sendo a matéria orgânica remanescente predominantemente refratária de alto peso molecular. Estão presentes substâncias húmicas, com elevada concentração de nitrogênio amoniacoal, em que a associação de tratamento biológicos e físico-químicos é a tecnologia mais recomendada.

A razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) está relacionada com a fração de matéria orgânica biodegradável. Em aterros jovens, tem-se a concentração mais elevada da DBO₅, que representa a matéria biodegradável. Com o envelhecimento dos aterros, tem-se o decaimento da porção biodegradável, prevalecendo assim a fração orgânica remanescente de difícil degradação, representada pela elevada DQO (MORAIS, 2005; MANGIERI, 2012). Em consequência disso, os lixiviados antigos são caracterizados pela sua baixa relação de DBO₅/DQO e elevada concentração de compostos recalcitrantes e de nitrogênio amoniacoal (N-NH₃) (RENOU; RIVERO; ORTIZ, 2008).

A legislação específica para o lançamento de lixiviado em corpos hídricos ainda é incipiente, sendo então condicionado por resoluções federais e estaduais. A Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, com os limites fixos para substâncias específicas permitidos para o lançamento de efluente tratado. Essa resolução cita o lançamento lixiviados de aterros sanitários em sistemas de tratamento de esgotos sanitários, no qual o órgão ambiental competente deverá indicar quais os parâmetros deverão ser atendidos e monitorados.

Todavia, a prática errônea de descartar o lixiviado, sem o devido tratamento, não só pode afetar o equilíbrio ecológico causando danos irreversíveis ecossistemas aquáticos e terrestres (CORTÉS-LORENZO et al., 2014). Por outra vertente, essa prática também acarreta em danos à saúde humana, a partir da presença de compostos potencialmente tóxicos e carcinogênicos como fenóis, tolueno, benzeno, metais, fármacos, hormônios, pesticidas,

dioxinas (RIBEIRO, 2001; KOH et al., 2004; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA, 2004; ROCHA, 2010).

Portanto, o tratamento do lixiviado consiste em uns dos grandes desafios para pesquisadores, engenheiros e gestores. Esse efluente é um composto altamente tóxico para o meio ambiente, sobretudo para os ambientes aquáticos, e atualmente é considerado como a principal dificuldade associado aos aterros sanitários e um dos maiores problemas ambientais em termos de poluição da água (GOMES et al., 2009; VILAR et al., 2011).

Nesse contexto, destaca-se a importância do estudo sobre o tratamento adequado que viabilize a reutilização do lixiviado tratado.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

3.2.1 Características gerais

A aplicação dos POAs é uma metodologia antiga para tratamento de água, neste sentido Lopes e Bidola (2011) apontam:

O primeiro trabalho utilizando oxidantes fortes, no caso o ozônio, para o tratamento de desinfecção de água foi realizado por De Meritens em 1886. Mas, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Água e Efluentes, foi usada a terminologia Tecnologias de Oxidação Avançada. No trabalho apresentado, a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta foi utilizada na oxidação de complexos de cianeto (LOPES e BIDOLA, 2011, p. 26).

Nessa perspectiva, os POAs vêm se difundido e crescendo para o tratamento de águas, efluentes e remediação de solos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), pois como diversos efluentes são constituídos de substâncias com alta toxicidade, as técnicas de tratamento que consistem na destruição dos poluentes são mais oportunas, em comparação àquelas que simplesmente o transferem de fase.

Mesmo utilizando meios reacionais diferentes, os POAs caracterizam-se pela destruição de contaminantes, via geração *in situ* de radicais hidroxila. A geração desses radicais, pode ocorrer pela utilização de agentes oxidantes fortes, tais como, ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e catalisadores a base de ferro e titânio, assim como por meio de diversas combinações entre agentes oxidantes e catalisadores.

Os radicais hidroxila são altamente reativos e atacam o composto orgânico, podendo oxidá-lo completamente, produzindo CO₂ e H₂O, ou resultar na uma oxidação parcial, com o aumento da biodegradabilidade dos poluentes.

Esses radicais possuem elevado potencial redox, menor apenas que o do flúor (Tabela 1). Desse modo, os POAs alteram a química do substrato com a geração de reações intermediárias, de modo a reduzir a concentração da matéria orgânica refratária, dissolvida ou dispersa (CAVALCANTI, 2013; BORGES et al., 2016).

Existem diversos compostos orgânicos e inorgânicos passíveis de destruição, dentre esses, Munter (2001) destaca: hidrocarbonetos halogenados como tricloroetano e tricloroetileno; compostos aromáticos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno; pentaclorofenol e nitrofenol; dioxinas; detergentes; pesticidas; cianeto; sulfeto; nitrito.

Tabela 1 – Potencial redox de alguns compostos oxidantes

Composto oxidante	Potencial redox E° (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004).

A exposição à radiação UV artificial ou solar, é uma opção para a geração de novas rotas de produção dos radicais hidroxila e, conseqüentemente, levar a uma maior eficiência de degradação dos compostos recalcitrantes ou a completa mineralização dos poluentes orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007; MALATO et al., 2009).

Em vista disso, Pacheco e Zamora (2004) consideram os POAs como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes que apresentam características como, elevada DQO, reduzida DBO e presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas.

Entretanto, as técnicas mais utilizadas no tratamento de lixiviados são baseadas em processos biológicos, os quais apresentam limitações, principalmente tratando-se de lixiviados de aterro sanitário estabilizado. A elevada presença de matéria orgânica recalcitrantes, cor, concentração de amônia, nutrientes, cloretos e alcalinidade, conferem a esse tipo de efluente, condições de baixa biodegradabilidade, o que pode inviabilizar o seu tratamento por métodos convencionais (WANG et al., 2002; MORAVIA et al., 2011; ASGHAR et al., 2015).

Gomes et al., (2009) comprovaram a baixa eficiência na remoção de DQO e de nutrientes no tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte, empregando filtros anaeróbios conjugados com lagoa facultativa. Segundo o autor, o primeiro processo é prejudicado pela alta concentração de amônia, e a baixa concentração de oxigênio dissolvido associado à elevada cor real, interferem na eficiência da lagoa facultativa.

Contudo, umas das limitações para a aplicação dos POAs em larga escala, tange aos possíveis elevados custo operacionais, principalmente em relação a aquisição de reagentes e o consumo energético pelas fontes de energia como a luz ultravioleta artificial. Além disso, devido à capacidade não seletiva dos radicais hidroxila, eles podem recombinar com espécies não poluentes, formando assim uma grande quantidade de outros radicais que não contribuem na degradação dos compostos recalcitrantes (MARCELINO et al., 2013).

3.2.2 Classificação

A versatilidade dos POAs permite a geração dos radicais hidroxila por caminhos distintos, a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, e por fotoativação de semicondutores.

Os POAs são divididos em processos heterogêneos, que envolvem catalisadores semicondutores (substâncias que catalisam a reação sem sofrerem alteração química) e processos homogêneos, nos quais não existe a presença de catalisadores, geralmente utilizam os oxidantes fortes, foto-irradiados ou não. Neste sentido, na Tabela 2 estão apresentados os principais POAs.

Tabela 2 – Principais POAs homogêneos e heterogêneos

Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
O ₃ /UV	TiO ₂ /UV
H ₂ O ₂ /UV	ZnO/UV
O ₃ /H ₂ O ₂	Fotocatálise
Fenton	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Foto/Fenton	Processos eletroquímicos

Fonte: Adaptado de PACHECO (2004); TEIXEIRA; JARDIM (2004); ROCHA (2010).

Nos catalisadores semicondutores, existe uma relação descontínua entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta). Para que ocorra a destruição do poluente, é necessária a fotoativação dos catalisadores pela energia igual ou superior a energia de *band-gap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC). Essa fotoativação promove a transição dos elétrons da BV para a BC e

formam sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ARAÚJO, 2016).

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila, em meio aquoso e as reações de redução entre os sítios redutores e o oxigênio, desencadeando, em ambos os casos, reações que ocasionam a geração de radicais hidroxila (ANGELO et al., 2013).

Nesse contexto, o semicondutor mais estudado na fotodegradação de compostos orgânicos, inclusive no tratamento de lixiviado, é o dióxido de titânio (TiO_2). Esse catalisador é atóxico, pode ser utilizado à temperatura ambiente e possui fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, apresentando alta atividade catalítica e custo relativamente baixo (ASSALIN; DURÁN, 2006).

No que concerne aos sistemas homogêneos, as reações ocorrem em uma única fase, sem a presença de catalisadores na forma sólida. Nesses sistemas, tem-se a geração mais acelerada dos radicais hidroxila através da ação conjunta de fortes oxidantes e a radiação ultravioleta. Nesse caso, o peróxido de hidrogênio é um oxidante energético, não contaminante, eficiente, seguro e de custo acessível (MORAVIA, 2007).

No tratamento de lixiviado, o processo mais comumente utilizado é a associação do H_2O_2 com sais de ferro, constituindo as reações de Fenton e foto-Fenton (PRIMO, RIVERO; ORTIZ, 2008; ROCHA et al., 2011; AMOR et al., 2015;).

3.2.3 Processos fotocatalíticos

3.2.3.1 Radiação ultravioleta (UV)

Os POAs abrangem vários métodos reacionais por meio da utilização de UV, principalmente na desinfecção de águas de abastecimento e no tratamento de efluente, sendo uma alternativa aos métodos físico-químicos tradicionais (JING; CAO, 2012). Desse modo, a intensidade da luz é um fator influente na taxa de degradação da matéria orgânica, uma vez que os contaminantes orgânicos são suscetíveis à degradação, quando absorvem a UV suficiente para romper diferentes tipos de ligações químicas.

Neste caso, a energia dos fótons envolvidos na reação, compõe as radiações eletromagnéticas e depende do comprimento de onda da radiação, da frequência, da velocidade da luz e da energia do quantum (POLEZI, 2003).

Conforme a norma ISO de determinação da irradiação solar (ISODIS-21348), o espectro eletromagnético do ultravioleta pode ser subdividido em várias classes, estando as principais expostas na Tabela 3.

Tabela 3 – Classe das principais radiações UV segundo a norma ISO 21348

Radiação	Comprimento de onda (nm)	Energia de fóton (eV)
Ultravioleta A (UV-A)	315-400	3,10-3,94
Ultravioleta B (UV-B)	315-280	3,94-4,43
Ultravioleta C (UV-C)	280-100	4,43-12,4

Fonte: Adaptado da Norma ISO 21348 (2016).

A degradação de matrizes poluentes, com absorção da UV, pode ocorrer por meio de fontes de radiações naturais ou artificiais. As fontes naturais são provenientes da energia solar, tratando-se de uma fonte inesgotável, ecologicamente viável e a sua aplicação resulta na redução dos custos operacionais (MACHADO et al., 2012; SILVA, 2017).

A radiação solar é formada predominantemente pela radiação UV-A, que atinge a superfície terrestre devido à inexistência de espécies absorventes na atmosfera dentro da sua faixa de comprimento de onda, e por cerca de 10 a 30% de UV-B, pois a sua maioria é absorvida pela camada de ozônio (BAIRD, 2002). Já a UV-C solar é completamente absorvida pelo gás O₂ acima da estratosfera ou é filtrada pelo O₃ da própria estratosfera.

No que diz respeito às fontes artificiais, elas podem ser de baixa, média e alta pressão, sendo as mais comuns lâmpadas de vapor de mercúrio, de arco de Xenônio (Xe) e de luz negra. Assim, é importante salientar que para a escolha da lâmpada a ser utilizada no POAs, deve-se considerar fatores como consumo energético, economia, disponibilidade e praticidade de aquisição (CHONG et al., 2010; MACHADO et al., 2012).

A fotólise direta com UV utiliza a radiação como única fonte capaz de produzir a destruição da massa poluente. No entanto, esta decomposição ocorre lentamente. Em contrapartida, o uso da radiação UV combinada com oxidantes fortes ou catalisadores apresentam melhores resultados, em comparação com a fotólise ou uso desses agentes sozinho, promovendo maiores remoções da matéria orgânica em termos de DQO e cor, incluindo contaminantes recalcitrantes (MALATO et al., 2009).

A radiação UV-A (315 – 400 nm) possui o pico de emissão no comprimento de onda de 365 nm e algumas em 350 nm, sendo conhecida como radiação de ondas longas. Esse tipo de radiação fornece fótons de luz suficientes para ativação do TiO₂ (aproximadamente 385 nm), viabilizando assim a fotocatalise heterogênea (CHONG et al., 2010).

Por outro lado, radiação UV-C (100 – 280 nm), também conhecida como radiação de ondas curtas, com o pico de emissão próximo de 254 nm é amplamente usada para desinfecção de águas e efluentes. As lâmpadas de vapor de mercúrio ionizado de baixa ou média pressão são as principais fontes de UV-C. Nesse caso, a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV-C, cujo poder de desinfecção e germicida, promove a inativação ou a inviabilização de microrganismos (KAMMRADT, 2004).

POAs como o H₂O₂/UV, geralmente, possuem um melhor rendimento quando aplicados com radiação UV-C, pois a ligação peróxido (O - O) da molécula de H₂O₂ pode ser quebrada por absorção de energia de comprimento de onda da ordem de 254 nm (SHEN; WANG, 2002).

No tratamento de lixiviado de aterros sanitários, a UV vem sendo utilizada, a partir de várias combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para garantir a maior geração dos radicais hidroxila. Nesses casos, os processos mais comuns são: a peroxidação (H₂O₂), os reagentes de Fenton (H₂O₂ e ferro) e Foto-Fenton; a fotocatalise heterogênea, com TiO₂ ou outros semicondutores como óxidos mistos (LANGE et al., 2006; VILAR et al., 2013, MARTINS, 2014).

É necessário salientar que, embora os processos fotocatalíticos sejam eficientes na degradação da matéria orgânica, os mesmos encontram algumas limitações, principalmente referente à qualidade da amostra a ser tratada. No caso do lixiviado, que possui elevada concentração de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão, o espectro de absorção da amostra pode comprometer o rendimento do processo. Isso porque, compostos orgânicos podem absorver parte da radiação UV, de modo a dificultar a penetração da luz que induz o decaimento da geração de radicais hidroxila (MALATO et al., 2009).

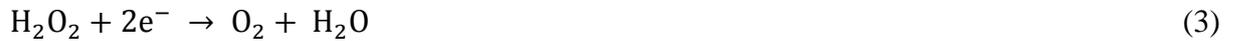
3.2.3.2 Processo H₂O₂/UV

A associação do peróxido de hidrogênio com UV constitui em um dos POAs mais antigos, contudo ainda vem sendo utilizado com sucesso na remoção de poluentes em águas e efluentes.

A versatilidade é uma importante característica do H₂O₂, que o faz que o faz destacar diante de outros oxidantes como o cloro. Ao ser irradiado, o peróxido de hidrogênio libera radical hidroxila (•HO), sendo que o mecanismo mais aceito é a quebra homolítica da molécula em dois radicais •HO (Equação 1) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Ao reagir com a matéria orgânica, em meio aquoso, através de mecanismos diretos e indiretos, o H_2O_2 pode agir como agente oxidante ou redutor, conforme as Equações 2 e 3.



Apesar disso, vale salientar que, em excesso o H_2O_2 , além de representar gasto desnecessário, pode capturar os OH, diminuindo assim a eficiência na mineralização dos compostos orgânicos (ARAÚJO; YOKOHAMA, 2005). Portanto, para alcançar bons percentuais de eficiência na remoção de poluentes, são necessárias condições ideais de pH e temperatura, concentração da matéria orgânica e concentração ótima do oxidante, evitando o seu residual (FRANÇA, 2011).

O pH e a temperatura interferem na estabilidade do peróxido o tornando mais instável, pois o meio alcalino e as elevadas temperaturas aumentam a velocidade de decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio molecular (MATTOS et al., 2003). Embora, o fator importante para reação fotocatalítica do peróxido depende também da composição do efluente, o que possibilita sua utilização em pH ácido ou básico.

Em soluções com maiores concentrações de compostos orgânicos, a taxa de degradação tende a ser menor, pois os compostos orgânicos podem absorver parte da radiação UV dando início a uma competição com o oxidante (NASCIMENTO et al., 2001). Desse modo, tem-se a necessidade de elevas concentrações do oxidante para aumentar a taxa de degradação.

Contudo, a concentração H_2O_2 geralmente depende da concentração do poluente, logo, maiores valores da DQO exigirão maiores concentrações de H_2O_2 (DENG; ENGLEHARDT, 2006). No que se refere aos lixiviados, a razão de massa teórica de H_2O_2 para remoção da DQO fundamenta-se na relação em que 1.000 mg/L de H_2O_2 são necessários para oxidar estequiometricamente 470,6 mg/L de DQO (KANG; HWANG, 2000).

O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tem sido aplicado com êxito no tratamento de lixiviado, devido ao custo acessível do oxidante, a potencialidade de mineralização de boa parte da matéria orgânica sem a conversão direta em lodo (KASIRI; KATHAEE, 2011; SHU et al., 2006; ROCHA et al., 2010).

Em geral, utiliza-se no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão, de Xe ou Hg, com emissão de radiação na faixa de 210-240 nm que consiste na faixa de absorção máxima desse oxidante (XU et al., 2007; FRANÇA, 2011).

Brito-Pelegrini et al. (2011), estudaram a redução da poluição do lixiviado proveniente do aterro sanitário da cidade de Limeira – SP, por meio do processo H_2O_2/UV . Segundo os autores, o processo foi capaz de remover a concentração de Carbono Orgânico Total (COT), fenóis totais, nitrogênio amoniacal e reduzir a cor do efluente.

De forma semelhante, Cahino e Rocha (2016), afirmam que o POA H_2O_2/UV submetido à irradiação solar como tratamento do lixiviado oriundo do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (PB) foi eficiente na descoloração do lixiviado. Entretanto, em termos de remoção de DQO, ocorre a interferência do oxidante nesta análise, e os autores apontam a necessidade de otimização do processo, principalmente, em relação a concentração do oxidante e a inibição de seu excesso.

Sob outra perspectiva, Costa et al., (2013), estudaram o tratamento de lixiviado bruto, a partir da combinação entre os processos TiO_2/UV e H_2O_2/UV , ambos fotoirradiadas com luz solar. Nesse caso, de forma isolada os POAs não foram eficientes, já quando aplicados de forma combinada, foram obtidas as maiores eficiências.

Diante disso, ressalta-se que o processo H_2O_2/UV pode ser aplicado no tratamento do lixiviado sob diversas condições. Todavia, uma atenção especial deve ser dada a otimização da concentração do reagente e ao tipo de radiação, pois essas variáveis podem tanto interferir na eficiência do processo, como encarecer o tratamento.

3.2.3.3 Processo TiO_2/UV

O processo fotocatalítico que utiliza o dióxido de titânio como catalisador é frequentemente estudado, na descontaminação ambiental, pois se trata de um composto de baixo custo, com alto rendimento fotocatalítico e a elevada resistência à fotocorrosão (MACHADO et al., 2008).

A ativação do semicondutor, como o TiO_2 , é a partir da sua exposição a uma energia igual ou superior à energia *band-gap* ($E_g \geq 3,2$ eV), ocorrendo, assim, a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna (e^-,h^+), conforme a Equação 4.



Nas Equações 5 a 7, estão em resumo as principais reações que ocorrem com a irradiação do TiO₂, nas quais tem-se a formação de espécies transientes de alta reatividade, além dos radicais hidroxila (DANIEL, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

a) Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



b) Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do TiO₂:



c) Reação de formação de íon radical superóxido:



Para a degradação de contaminantes presentes no lixiviado, o TiO₂/UV vem sendo utilizados como pré-tratamento, visando melhoria da biodegradabilidade de compostos orgânicos refractários, ou pós-tratamento para atingir um nível aceitável padrão de descarga do lixiviado (JIA et al., 2012; CHEMLAL et al., 2014).

Em contrapartida, algumas limitações do processo TiO₂/UV são encontradas principalmente quanto as possíveis restrições do TiO₂ em formar o par e⁻/h⁺ na radiação com comprimento de onda inferior a 400 nm, a dificuldade na recuperação dos fotocatalisadores no final do processo, e as condições do meio a ser tratado em relação à turbidez, cor e elevada concentração de sólidos dissolvidos, o que prejudica a penetração da radiação (GULYAS; STURMER; HINTZE, 2001; COSTA et al., 2013).

Diante disso, Moraes e Bertazzoli (2005), afirmam que o processo fotocatalítico com TiO₂ irradiado com ultravioleta artificial, no tratamento de lixiviado bruto, mostrou-se eficiente na de remoção de DQO, apresentando a pequena área ocupada pela unidade de tratamento, como ponto positivo, porém esse processo requer elevado gasto energético.

3.2.3.4 Processos Fenton e foto-Fenton

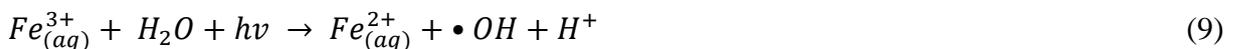
A geração de radicais hidroxilas nas reações de Fenton, inclui um conjunto complexo de reações em meio aquoso. As reações são iniciadas com a decomposição do H₂O₂ catalisada pelo íon ferroso (Fe²⁺), em meio ácido, mediada por uma simples reação redox. Nessas reações,

o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido a íon hidróxido e a radical hidroxila, conforme mostra a Equação 8 (NEYENS; BAEYENS, 2003; FRIEDERICH et al., 2012).



Ao combinar o reagente Fenton e radiação UV, o processo é denominado foto-Fenton, cuja capacidade oxidativa é melhorada pela utilização da UV ($\lambda < 580$) (CHONG et al., 2010; ROCHA, 2010).

A irradiação UV/visível promove a fotólise nos complexos de Fe^{3+} a transferência de carga elétrica, promovendo a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , o qual reage novamente com o H_2O_2 , gerando uma fonte contínua de radiações hidroxilas (Equação 9) (NOGUEIRA et al., 2007; CHONG et al., 2010). Nesse contexto, no processo foto-Fenton, a taxa de degradação de compostos orgânicos tende a ser superior a do processo Fenton, uma vez que a geração mais eficiente dos radicais hidroxila resultará no poder oxidativo mais elevado e, conseqüentemente, a produção de lodo também reduz (RIBEIRO, 2015).



No sistema foto-Fenton, de maneira menos expressiva, podem ocorrer reações típicas de sistemas fotoquímicos, tais como, a fotólise do H_2O_2 com a produção de dois radicais hidroxilas e a fotólise dos poluentes que engloba a dissociação do composto alvo através da sua interação com a radiação (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

As reações que prevalecem no sistema Fenton, variam conforme a proporção de reagentes utilizada. A predominância das reações de oxidação se dá quando a massa de peróxido é superior em relação ao ferro. Em contrapartida, muitas vezes quando o catalisador (Fe^{2+}) excede o precursor de oxidantes (H_2O_2), o mecanismo de coagulação predomina na remoção de carga orgânica no sistema (WANG et al., 2008).

Quando as concentrações de ferro se encontram acima da concentração ótima podem ocorrer combinações entre Fe^{2+} e radicais $\bullet OH$ (Equação 10), causando o efeito inibitório da degradação dos poluentes. Além disso, há a formação de precipitado o que reduz a penetração de UV, que pode resultar na elevação dos valores de parâmetros, tais como: turbidez; concentração de Sólidos Totais Dissolvidos (STDs); condutividade elétrica (CE) e volume de lodo gerado (GOGATE; PANDIT, 2004; TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006).



No entanto, o H_2O_2 acima da concentração ótima, pode favorecer a sua autodecomposição em H_2O e O_2 e desencadear o efeito sequestrador de radicais hidroxila. Nessas condições, o radical $\bullet\text{OH}$, quando consumido rapidamente pode resultar em espécies menos oxidantes, sem degradação efetiva da matéria orgânica (NOGUEIRA et al., 2007; AMORIM et al., 2009; VILLA; SILVA; TROVÓ et al., 2013).

O pH da matriz a ser tratada pelas reações de Fenton ou foto-Fenton, também é considerado um parâmetro fundamental para a eficiência dos processos, em virtude da estabilidade dos reagentes. No tratamento de lixiviado, os valores de pH ideais estão, geralmente, entre 2,0 e 3,6, o que corrobora com a faixa de pH adotada em estudos de oxidação de compostos orgânicos em outros efluentes (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; SILVA et al., 2015). Em condições com pH abaixo de 2,0 estão presentes elevadas concentrações de íons de hidrogênio que atuam como sequestradores de radicais hidroxilas. Já em condições com pH acima de 3, ocorre a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis reduzindo a interação dos íons ferro com o peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA et al., 2007).

Íons inorgânicos, que comumente estão presentes em água residuárias, como íons carbonatos, sulfatos, fluoretos, fosfatos, nitratos, cloretos e álcoois podem influenciar negativamente a degradação pelas reações de Fenton e foto-Fenton. Esses compostos são capazes de sequestrar radicais hidroxila, de formar alguns complexos de ferro, menos reativos (PIGNATELLO, OLIVEROS; MACKAY, 2006; ZAPATA et al., 2010).

No que se refere à temperatura, o H_2O_2 se decompõe em temperaturas entre 40-50 °C, portanto o ideal é manter o meio reativo entre 20 e 30 °C. No tratamento de lixiviado pelo processo foto-Fenton, a temperatura natural do efluente apresenta boas condições para a remoção da DQO, não sendo necessários recursos energéticos para a elevação da temperatura do efluente não se mostram necessários (ZHANG, CHOI; HUANG, 2005; MORAVIA, 2010).

Contudo, mesmo com algumas limitações operacionais, o processo foto-Fenton é muito utilizado para a degradação de compostos recalcitrantes presentes em diversos efluentes, como lixiviados, efluentes farmacêuticos e de indústrias têxteis (NOGUEIRA et al., 2007; SILVA et al., 2015; AMOR et al., 2015).

Lucena e Rocha (2015) apontam algumas vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes, como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton

Vantagens	Desvantagens
Uso de reagentes não tóxicos, cuja simplicidade está na segurança do manuseio e facilidade de transporte e armazenagem.	Necessidade de ajuste do pH do efluente antes e depois do processo e do tratamento da salinidade.
Grande potencial do tratamento de efluentes com a elevada carga orgânica.	Adição de íons Fe^{2+} ao efluente e sua posterior remoção.
Geração de radicais $\bullet OH$ adicionais em relação ao Fenton, consumindo menos íons ferrosos e gerando menos lodo.	Sensibilidade do processo ao pH, o que necessita do controle gerando mais custos de operação e manutenção.
Sistema homogêneo.	Consumo de álcali para precipitação de Fe^{2+} .
Operação mais simples, custos de capital e operacionais menores em relação a outros POAs e possibilidade de integração a outros processos.	Aumento da geração de lodo, o que eleva a salinidade do efluente pelo hidróxido férrico formado
Sensível à radiação de até 600 nm (35% da radiação solar), podendo empregar a radiação solar com eficiência no lugar de radiação artificial.	Gera-se lodo, resultante da precipitação do hidróxido de ferro, o que exige disposição

Fonte: Adaptado de Lucena; Rocha (2015).

3.3 COMBINAÇÕES ENTRE PROCESSOS

No tratamento de lixiviado estabilizado ou antigo, tem-se uma complexidade na escolha de uma tecnologia eficiente e de baixo custo para a degradação dos poluentes persistentes, resultando na minimização dos impactos negativos no meio ambiente (VILAR et al., 2011). Para atender essa necessidade, sistemas de tratamento que integram dois ou mais processos vem sendo adotados (SARRIA et al., 2002; MORAIS, 2005).

Ressalta-se que, a associação entre técnicas de tratamento deve considerar a variação da composição do lixiviado ao longo do tempo (WISZNIOWSKI et al., 2006). Nesse contexto, Parra et al., 2002 e Sarria et al., 2002 afirmam que as técnicas mais eficientes remetem a conexão dos processos biológicos, reconhecidamente mais econômicos, com sistema de pré ou pós-tratamento com maior poder de degradação para compostos recalcitrantes.

Entretanto, pesquisas com utilização de POAs no tratamento de lixiviado têm sido intensificadas. Nesse cenário, o principal objetivo está na aplicação dos POAs como pré-tratamento, visando o aumento da biodegradabilidade, ou como polimento final da degradação orgânica de modo a reduzir a toxicidade do efluente, tendo em vista as condições de lançamento (DENG, 2007; POBLETE et al., 2011).

A combinação de POAs com processos físico-químicos convencionais, bem como com outros POAs, também vêm sendo estudados e conseguindo alcançar bons resultados de degradação e de redução de custos do processo final (CAVALCANTI et al., 2013). Porém, ainda é incipiente a combinação entre POAs para o tratamento de lixiviado, principalmente proveniente de aterros sanitários antigos.

Scandelai et al., (2014), estudaram os processos de ozonização e combinação catalítica com óxidos metálicos (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO). Esses autores constaram que o tratamento O_3/ZnO apresentou a eficiência de 98,24% e 64,58% na degradação de cor e DQO do lixiviado, respectivamente, enquanto que o processo O_3/TiO_2 removeu 95,42% da cor e 46,03% da DQO.

Todavia, mineralizações parciais ou completas de contaminantes presentes no lixiviado, via oxidação química, podem resultar em técnica onerosa. Isso porque, a utilização de reagentes (catalisadores e oxidantes) e o consumo de energia podem ser intensificados com o aumento do tempo de tratamento aplicado (MUÑOZ et al., 2003; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PÉREZ, 2011).

Uma alternativa a essa problemática, é a utilização de estudos experimentais para melhorar a eficiência dos processos, objetivando-se a redução do tempo de tratamento e o consumo racional de reagentes, evitando assim gastos desnecessários. Além disso, um fator importante para a redução de custos dos POAs a possibilidade de aproveitamento da radiação solar.

Conforme descrito acima, a combinação de processos para o tratamento de efluentes com elevada carga poluidora, como é o caso do lixiviado, é considerada uma boa alternativa.

No que se refere a potencialidade reúso do efluente tratado, o emprego dessas técnicas combinadas, apresenta-se como um processo promissor. Nesse contexto, Reis (2014) aplicou o processo Fenton seguido de microfiltração no tratamento do lixiviado proveniente do aterro Sabará – MG, e essa alternativa possibilitou o reúso do lixiviado para fins menos nobres como lavagem de agregados e compactação do solo.

Portanto, é necessário ponderar às particularidades de cada processo, buscando a eficiência do processo global aliada a redução de custos, bem como avaliar as características do efluente a ser tratado.

3.4 ASPECTOS LEGAIS PARA REÚSO DE LIXIVIADO TRATADO

O reúso das águas residuárias consiste em uma alternativa relevante no gerenciamento dos recursos hídricos e de políticas ambientais, com destaque para a reutilização de esgoto doméstico. Nesse caso, são estabelecidas normas e resoluções, direcionadas, principalmente, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos -USEPA (1992), que além de dividir o reúso em categorias, sugere as condições mínimas de qualidade da água de reúso para cada finalidade, assim como o tratamento requerido.

Quando se trata de exigências legais, no Brasil, ainda não existem normas e padrões específicos para regulamentar e direcionar o reúso de águas residuárias. Segundo Giacchini (2016), a ausência de legislação e normatizações específicas tem dificultado a aplicação do reúso no país, e quando aplicada, pode colocar em risco a saúde da população, devido à falta de orientação técnica para a implantação dos sistemas e de fiscalização de tais.

Nesses casos, tem-se praticado a adoção de padrões de lançamento impostos pelas Resolução 430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, de padrões internacionais ou mesmo a adoção de orientações técnicas produzidas por instituições privadas.

Porém, ao considerar efluentes de composição complexa e variada, com elevada carga poluidora, como o lixiviado, apesar de a referida Resolução definir padrões para enquadramento e lançamento de efluentes, ressalta-se que os limites impostos podem não satisfazer os problemas que eventualmente aparecem no reúso de águas residuárias (MIERZWA, 2002; PASCHOLATO et al., 2004; VIVACQUA, 2005).

Além dessa resolução, existe a Resolução 54 de 2005 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), que estabelece as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água.

Assim como na maioria dos estados do Brasil, a Paraíba ainda não dispõe de uma legislação específica para reúso de águas residuárias. No entanto, o Estado do Ceará, no ano de 2017, instituiu a Resolução COEMA nº 2 de 02 de fevereiro de 2017, que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras.

Essa Resolução estabelece no seu “Art. 2º - Estabelecer diretrizes, critérios e parâmetros específicos para o reúso não potável de água de acordo com as modalidades regulamentadas nesta Resolução”.

À luz dessas Resoluções, tem-se o aparato legal para a elaboração de critérios, padrões e códigos de prática e reúso, ajustados às características nacionais, sendo necessária a criação de normas específicas em nível Federal, para regulamentar o reúso de águas residuárias. Além da aplicação de estudos a respeito de tecnologias que viabilizem a reutilização de água residuárias. Nesse contexto, Reis (2014), analisou diversas rotas de tratamento para o lixiviado, dentre essas rotas, o processo foto-Fenton seguido da microfiltração garantiu condições de reúso do lixiviado tratado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

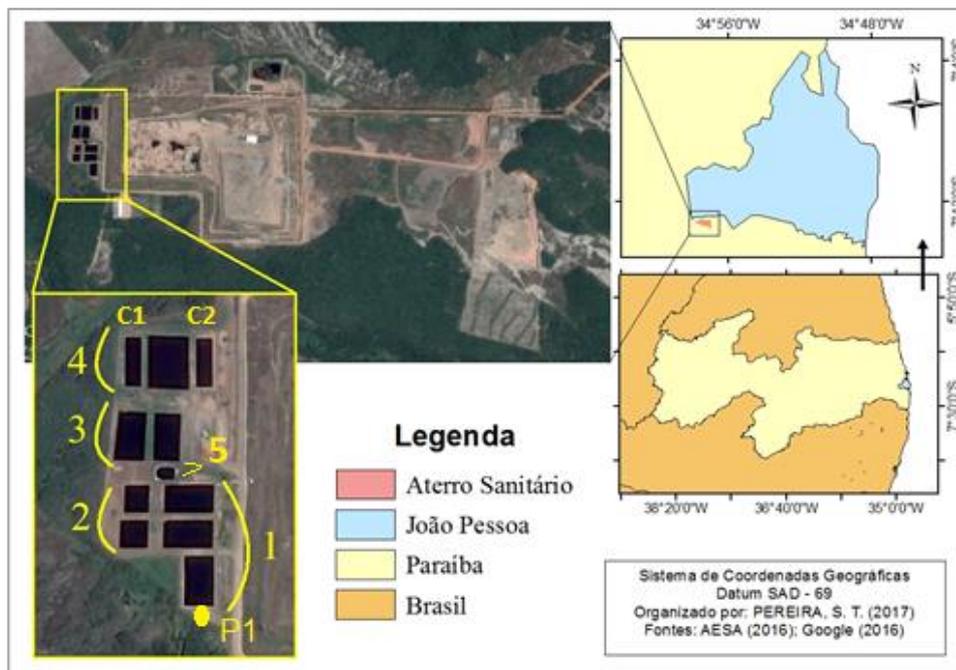
4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

O lixiviado bruto, utilizado como objeto de estudo, foi proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP). Em operação desde o ano de 2003, o ASMJP possui uma área de aproximadamente 100 hectares e está localizado entre os municípios de João Pessoa e Santa Rita, no estado da Paraíba (Figura 1)

Segundo o Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de João Pessoa (2014), o ASMJP recebe resíduos sólidos Urbanos de classe II-A, provenientes de sete municípios que formam o Consórcio de Desenvolvimento Intermunicipal da Área Metropolitana de João Pessoa – CONDIAM, sendo eles: João Pessoa, Cabedelo, Bayeux, Santa Rita, Conde, Cruz do Espírito Santo e Lucena.

De acordo com o Relatório de Monitoramento Geotécnico e Ambiental do ASMJP (2016), o tratamento do lixiviado é realizado por sistema biológico, composto por lagoas de estabilização, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Aterro Sanitário metropolitano de João Pessoa, com destaque para o sistema de tratamento de lixiviado: P1 = Ponto de coleta; 1 = Lagoas de decantação (L1); 2 = Lagoas Anaeróbias (L2); 3 = Lagoas facultativas (L3); 4 Lagoa de reservação (LRv) com os dois Charcos (C1 e C2); 5 = Lagoas para recirculação (LRc)



Fonte: AESA (2016); GOOGLE (2016).

As amostras do lixiviado bruto foram coletadas na tubulação proveniente das células do aterro sanitário (Figura 2), antes da chegada ao sistema de tratamento supracitado. Foram realizadas 6 (seis) coletas entre o período de setembro de 2016 a novembro de 2017.

Cada amostra coletada foi armazenada em recipiente plástico (5L) e encaminhada ao Laboratório de Saneamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba - UFPB (Labsan), onde foi conservada em refrigerador ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) para a preservação de suas características (APHA; AWWA; WEF, 2012). Para os procedimentos experimentais, as amostras foram previamente deixadas à temperatura ambiente para posterior utilização.

Figura 2 – Coleta do lixiviado bruto proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa



Fonte: A autora (2018).

A caracterização das amostras do lixiviado bruto proveniente do ASMJP, foram mediante aos parâmetros físicos e químicos: pH, cor aparente, turbidez, condutividade elétrica (CE), alcalinidade total, nitrogênio amoniacal, nitrato, cloretos, sulfato, DBO_5 , DQO e sólidos totais (ST), incluindo sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV) (Tabela 4), seguindo o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22th* (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Tabela 4 – Parâmetros e métodos analíticos

Parâmetros	Método	Número do Método
pH	Potenciométrico	4500-H+ B
Cor (mg. Pt-Co. L ⁻¹)	Platina-Cobalto	2120E
Turbidez (NTU)	Nefelométrico	2130 B
Condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹)	Potenciométrico	2510 B
Alcalinidade total (mg.CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulação Potenciométrica	2320 B
Nitrogênio amoniacal (mg.N.L ⁻¹)	Fotométrico da Nesslerização Direta	4500-NH ₃ C*
Nitrato (mg.N-NO ₃ .L ⁻¹)	Salicilato	4500-NO ₃ *
Cloretos (mg.Cl. L ⁻¹)	Argentométrico	4500-Cl- B
Sulfatos	Espectrofotométrico	4500-/SO ₄ ²⁻ E
DBO ₅ (mg.O ₂ .L ⁻¹)	Respirométrico	5210 D
DQO (mg.O ₂ .L ⁻¹)	Colorimétrico por refluxo fechado	5220 D
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G

* *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 18 th, 1992.*

4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

4.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método da refluxação fechada e método colorimétrico, utilizando-se os blocos digestores Solab e Alfakit e o espectrofotômetro DR 1900 da Hach, no comprimento de onda 600 nm. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos previamente. A centrifugação foi realizada na centrífuga Centribio.

4.2.2 Número de Cor (NC)

Nesta análise, a metodologia utilizada foi varredura espectral que corresponde aos comprimentos de onda de 190 e 1100 nm. No método de número de cor (NC), tem-se o cálculo do coeficiente de absorção espectral SAC (*Spectral Absortion Coeficient*), na faixa do visível (Equação 11). Para isso, são utilizados os comprimentos de onda 436 nm, 525 nm e 620 nm, determinados por varredura em espectrofotômetro *Agilent* 8453.

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (11)$$

O SAC foi determinado pelo valor da absorbância (ABS) de uma célula de espessura 1 cm (l), conforme Equação 12 (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

$$SAC = \frac{ABS_i}{l} \quad (12)$$

Para esta análise as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos previamente. A centrifugação foi realizada na centrífuga Centribio.

4.2.3 Determinação do H₂O₂ residual

A concentração do residual de H₂O₂ foi determinada pelo método iodométrico (MENDHAM, 2011). A DQO decorrente desse residual foi calculada conforme KANG et al., (1999) (Equação 13).

$$DQO_{H_2O_2} (mg.L^{-1}) = 0,4706 x [H_2O_2] - 4,06x10^{-5} x [H_2O_2]^2 \quad (13)$$

4.2.4 Volume de lodo

O volume do lodo foi quantificado em termos de sólidos sedimentáveis, a partir de uma adaptação do método volumétrico (2540 F), proposto pelo *Standard Methods*, visto que se utilizou um volume de 40 mL de amostra, em tubo graduado de 50 mL, e depois estimou-se o volume de sólidos sedimentáveis presentes para 1 L de amostra.

4.2.5 Eficiência dos processos

Para avaliar a eficiência de cada processo utilizou-se a Equação 14:

$$E (\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} x 100 \quad (14)$$

“S” corresponde ao parâmetro analisado, “i” corresponde à amostra inicial, e “f” corresponde à amostra tratada.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de avaliar os POAs no tratamento do lixiviado bruto, em escala de bancada, investigou-se os processos de formas isoladas e conjugadas. A eficiência dos processos foi analisada quanto a remoção de matéria orgânica, em termos de cor e DQO.

Após a investigação dos POAs, determinou-se as melhores condições para analisar a qualidade do efluente tratado, visando as alternativas de reutilização dos mesmos. Sendo assim, a presente pesquisa foi desenvolvida em três etapas distintas:

- Etapa 1: Investigação dos POAs/UV-artificial;
- Etapa 2: Investigação das combinações de POAs;
- Etapa 3: Análise da qualidade do efluente tratado nas melhores combinações dos POAs visando as alternativas de reutilização.

4.3.1 Etapa 1: investigação dos POAs/UV-artificial

Foi realizado um teste preliminar com POAs irradiados com UV-A e UV-C, utilizando 20 mL de amostra de lixiviado bruto, em béquer de 50 mL. Nesses testes, foram estudados a faixa de pH inicial e o tempo de exposição como variáveis interferentes do processo. A faixa do pH inicial analisada, foi de pH 8 (amostra bruta) a pH 3, e os tempos de exposição foram de 30, 45 e 60 minutos. Ao final de cada tempo, foram retiradas alíquotas de 5 mL das amostras para o estudo da variável resposta: remoção de cor, conforme a metodologia do número de cor (NC).

A partir dos resultados do teste preliminar, foram estabelecidas as condições que garantiram os melhores percentuais de remoção de cor, sendo essas: H₂O₂/UV-C com 30 minutos de irradiação (H) e TiO₂/UV-A com 60 minutos (T) (APÊNDICE A).

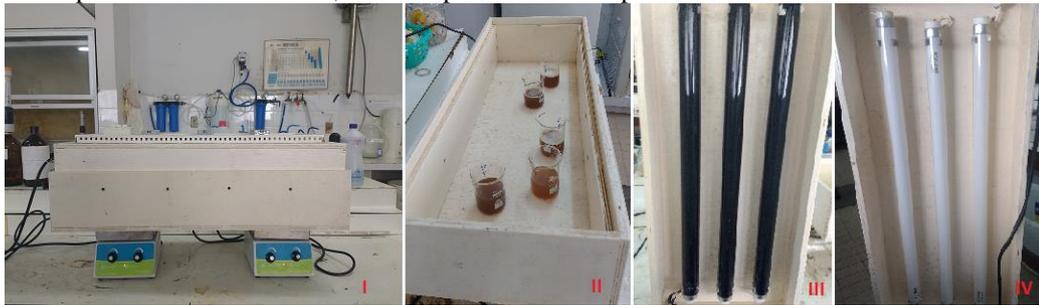
Essas condições foram então repetidas por cinco vezes utilizando 150 ml de cada amostra, para analisar a existência de diferenças significativas entre os resultados de remoção de cor e DQO, por meio de análises estatísticas. Utilizou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, pois o número de amostras foi inferior a 50 ($n < 50$), seguido do Teste de T de *Student* (paramétrico) ou do Teste U de *Mann-Whitney* (não paramétrico), para verificar se dois grupos amostrais apresentam valores distintos entre cada parâmetro, com diferença significativa ($\alpha = 0,05$).

Os testes foram realizados em dois fotorreatores em escala de bancada, retangulares de mesmas dimensões e material (madeira tipo MDF), com 0,73 m de comprimento, 0,29 m de largura e 0,20 m de altura, conforme mostra a Figura 3. A radiação ultravioleta foi proporcionada por três lâmpadas, cada uma com 20 W de potência, acopladas nas extremidades superiores dos fotorreatores.

Um fotorreator era equipado com lâmpadas UV-A de luz negra (F1) com comprimento de onda entre 315 e 400 nm e o outro (F2) com lâmpadas UV-C germicidas com comprimento de onda entre 100 e 280 nm. A agitação das amostras foi por meio de dois agitadores magnéticos posicionados abaixo dos fotorreatores, conforme mostra (Figura 3).

Os testes com as radiações UV artificiais foram realizados no Laboratório de Química Ambiental – LEQA, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN, da Universidade Federal da Paraíba.

Figura 3 – Fotorreator utilizado nos experimentos com radiação UV artificial. I = Fotorreator posicionado sob os agitadores magnéticos. II = amostras inseridas na área interna do fotorreator; III = lâmpadas UV-A acopladas ao fotorreator F1; IV = lâmpadas UV-C acopladas ao fotorreator F2



Fonte: A autora (2018).

4.3.1.1 Processo $H_2O_2/UV-C$

No processo H_2O_2/UV , a concentração inicial do peróxido de hidrogênio ($mg.L^{-1}$) foi com base na DQO do lixiviado utilizado no processo, conforme Kang e Hwang (2000). De forma semelhante, Moravia (2010) afirma que 2 mols de peróxido (68 g) produzem 1 mol de oxigênio (32 g), sendo assim, cada grama de oxigênio servirá para estabilizar um grama de DQO.

Portanto, a concentração de H_2O_2 está relacionada com a concentração de DQO no lixiviado pelo meio de uma constante (K) determinada pela razão teórica apresentada na Equação 15.

$$K = \frac{100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ de } H_2O_2}{470,6 \text{ mg.L}^{-1} \text{ de DQO}} = 2,125 \quad (15)$$

Sendo assim, a concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada pela Equação 16, conforme Moravia (2010).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{fator} \times 2,125 \times \text{DQO}_{\text{amostra}} \quad (16)$$

O fator estequiométrico de H_2O_2 foi pré-determinado de acordo com os estudos realizados por Cahino (2015), o qual foi adotado 0,7.

Ressalta-se que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a concentração do oxidante utilizada foi de acordo com a DQO do lixiviado utilizado.

4.3.1.2 Processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$

No POA $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, utilizou-se a concentração de 200 mg.L^{-1} do TiO_2 P25, Degussa (TiO_2 de 70% anatase), em solução baseando-se em revisão bibliográfica e trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa (MELO et al., 2015; ROCHA et al., 2011).

4.3.2 Etapa 2: investigação das combinações de POAs

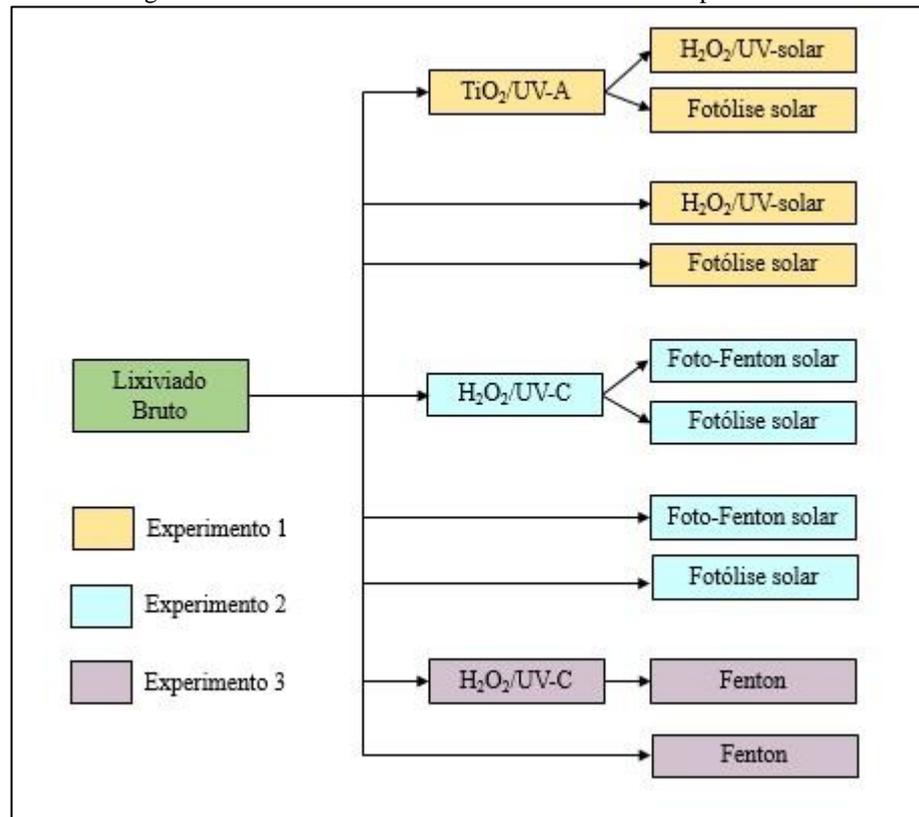
Nesta etapa, foram testadas as combinações entre os POAs/UV-artificial, determinados na etapa 1 e os POAs: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$, foto-Fenton solar, fotólise solar e Fenton, compondo as seguintes combinações:

- a) $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$ (TH);
- b) $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de fotólise solar (TF);
- c) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido de foto-Fenton solar (HFF);
- d) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido de fotólise solar (HF);
- e) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido Fenton (HFE).

De forma análoga, investigou-se os processos fotocatalíticos solares individualmente: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$, foto-Fenton solar e fotólise solar e o processo Fenton, aplicados diretamente na amostra de lixiviado bruto, como “referência” para análise das combinações.

Sendo assim, a partir das combinações (a, b, c, d, e) e dos processos aplicados diretamente no lixiviado bruto, realizou-se três ensaios experimentais com as rotas de tratamento, expostas na Figura 4.

Figura 4 – Rotas de tratamentos desenvolvidas nos experimentos



Fonte: A autora (2018).

Além dos parâmetros de eficiência dos processos, cor e DQO, avaliou-se o volume de lodo gerado (mL.L^{-1}) ao final dos processos Fenton e foto-Fenton, e o H_2O_2 residual (%) com a finalidade de avaliar a interferências do peróxido na análise de DQO e seu consumo no processo.

É importante salientar que buscou-se realizar os testes de POA/UV-solar em horários de maior incidência solar, entre às 10h e às 14h, ocorrendo em dias de baixa nebulosidade, sendo os dados de radiação solar média, provenientes do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2017). A estação meteorológica do INMET é do tipo automática (João Pessoa-A320; Código OMM: 81918; Registro: 19 UTC) e está localizada no Núcleo de Processamento de Alimentos do *campus* I da UFPB.

A presente etapa foi realizada entre os meses de junho e outubro de 2017. Nos dias de realização dos experimentos 1 e 2, a radiação média solar, no período de exposição, foram de $1402,86$ e $2817,66 \text{ KJ/m}^2$, respectivamente.

4.3.2.1 Experimento 1: TiO₂/UV-A com POAs/UVsolar

Após a amostra do lixiviado bruto ter sido tratada pelo processo TiO₂/UV-A, em 60 minutos, as mesmas seguiram para o tratamento solar: H₂O₂/UV e fotólise, com 120 minutos de exposição. O tempo de exposição foi definido de acordo com os estudos realizados por Lucena (2016).

As combinações TiO₂/UV-A com H₂O₂/UV-solar e TiO₂/UV-A com fotólise solar foram identificadas como TH e TF, respectivamente. Da mesma maneira, H₂O₂/UV-solar e fotólise solar, aplicados diretamente no lixiviado bruto, receberam as identificações H e F.

Cada amostra contendo 150 ml efluente pré-tratado (TiO₂/UV-A) e do lixiviado bruto foi transferida para *Erlenmeyers* de 250 mL e então alocada na mesa agitadora (Orbital SL 180/D), sob agitação de 100 rpm (Figura 5).

Nessa fase, as concentrações de H₂O₂ adicionadas foram determinadas a partir da DQO intermediária das amostras de lixiviado e estão expostas na Tabela 5, juntamente com o tempo de exposição total de cada processo. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30% w/w - Química Moderna) foi adicionado em uma única dosagem em cada amostra.

Na sequência, ao final do tempo de reação, realizou-se a eliminação do H₂O₂ residual, a partir do procedimento de aquecimento a 50 °C, por 30 minutos, em banho-maria (GHANBARZADEH LAK et al., 2012). As amostras do experimento 1 foram centrifugadas por 10 min a 2.000 rpm, ao final do experimento, para reduzir a interferência das partículas de TiO₂ em suspensão.

Figura 5 – Ensaios dos POA/UV-solar em escala de bancada



Fonte: A autora (2018).

Tabela 5 – Concentração de reagentes e tempo de exposição dos processos TiO₂/UV-A e H₂O₂/UV-solar testadas no experimento 1

POA Artificial	[TiO ₂]	Tempo de exposição	POA Solar	[H ₂ O ₂]	Tempo de exposição	Tempo exposição Total
TiO ₂ /UV-A	200	60	H ₂ O ₂	6118,53	120	180
TiO ₂ /UV-A	200	60	Fotólise	-	120	180
-	-	-	H ₂ O ₂	7272,29	120	120
-	-	-	Fotólise	-	120	120

Obs.: concentração dos reagentes em mg.L⁻¹; tempo em minutos.

4.3.2.2 Experimento 2: H₂O₂/UV-C com foto-Fenton solar e fotólise solar

Após o tratamento do lixiviado bruto pelo processo H₂O₂/UV-C, em 30 minutos, as amostras seguiram para o tratamento solar com o foto-Fenton e fotólise.

As combinações H₂O₂/UV-C com foto-Fenton solar e H₂O₂/UV-C com fotólise solar foram identificadas como HFF e HF, respectivamente. Da mesma maneira, o foto-Fenton e fotólise solar, aplicados diretamente no lixiviado bruto, receberam as identificações FF e F.

Para a realização deste experimento, as condições operacionais do processo foto-Fenton solar, relacionadas à concentração de reagentes, tempo de reação e pH, foram adotadas com base em estudo de Lucena (2016). Por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície Resposta (MSR), a autora determinou as condições otimizadas do processo na remoção de DQO, cor, turbidez e minimização de lodo. Portanto, as variáveis adotadas foram:

- a) Razão de reagentes [H₂O₂]/[FeSO₄.7H₂O] = 4;
- b) Fator de peróxido = 0,8;
- c) pH inicial da reação = 3;
- d) Tempo de reação ao sol = 120 minutos.

Para o início das reações, o pH do meio foi ajustado usando ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, 98%, Química Moderna) e solução de hidróxido de sódio a 6 M.

Em seguida, a massa de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, 99% - Vetec) foi diluída em 5 mL de água destilada e adicionada aos béqueres (KANG; HWANG, 2000). Na sequência o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente, a fim de evitar transbordamento, comum na fase inicial da reação devido à formação de espuma. Por fim, as amostras seguiram para a exposição ao sol utilizando a mesa agitadora.

Após o tempo designado para o fim da reação de cada condição, foi adicionada uma solução de 6 M NaOH para ajustar o pH para 8,0, com a intuito de cessar a reação e precipitar os íons férricos residuais (WU et al., 2010; MOHAJERI et al., 2011).

Ao final do processo o residual de peróxido foi eliminado (GHANBARZADEH LAK et al., 2012).

Na Tabela 6 estão apresentadas as concentrações dos reagentes e os tempos de exposição de cada rota de tratamento testada no presente experimento.

Tabela 6 – Concentração de reagentes e tempo de exposição das combinações entre processos H₂O₂/UV-C e foto Fenton testadas no experimento 2

POA Artificial	[H ₂ O ₂]	Tempo de exposição	POA Solar	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Tempo de exposição	Tempo de exposição Total
H ₂ O ₂ /UV-C	11058,07	30	foto-Fenton	10524,70	528,50	120	150
H ₂ O ₂ /UV-C	11058,07	30	Fotólise	-	-	120	150
-	-	-	foto-Fenton	11058,07	553,40	120	120
-	-	-	Fotólise	-	-	120	120

Obs.: concentração dos reagentes em mg.L⁻¹; tempo em minutos.

4.3.2.2.1 Estudo das variáveis de entrada do processo foto-Fenton: tempo e fator de H₂O₂

Com a finalidade de estudar a redução do tempo de tratamento e da concentração do peróxido de hidrogênio do processo foto-Fenton otimizado por Lucena (2016), foram realizados novos ensaios sob as seguintes condições:

- a) fator de H₂O₂ variando em 0,8, 1,15 e 1,5
- b) tempo de exposição solar em 30, 60 e 120 minutos.

As condições operacionais dos POAs testados nesta batelada estão expostas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições operacionais variadas no processo foto-Fenton solar

POA Artificial	[H ₂ O ₂]	Tempo de exposição	POA Solar	Fator de H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Tempo de exposição	Tempo Total
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	0,8	6040,15	303,32	30	60
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	0,8	6040,15	303,32	60	90
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	0,8	6040,15	303,32	120	150
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,15	8682,72	436,05	30	60
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,15	8682,72	436,05	60	90
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,15	8683	436,05	120	150
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,5	11325,30	568,76	30	60
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,5	11325,30	568,76	60	90
H ₂ O ₂ /UV-C	7337,83	30	foto-Fenton	1,5	11325,30	568,76	120	120
-	-	-	foto-Fenton	0,8	8386,10	421,15	30	30
-	-	-	foto-Fenton	0,8	8386,10	421,15	60	60
-	-	-	foto-Fenton	0,8	8386,10	421,15	120	120
-	-	-	foto-Fenton	1,15	12055,02	605,41	30	30
-	-	-	foto-Fenton	1,15	12055,02	605,41	60	60
-	-	-	foto-Fenton	1,15	12055,02	605,41	120	120
-	-	-	foto-Fenton	1,5	15723,90	789,66	30	30
-	-	-	foto-Fenton	1,5	15723,90	789,66	60	60
-	-	-	foto-Fenton	1,5	15723,90	789,66	120	120

Obs.: concentração dos reagentes em mg.L⁻¹; tempo em minutos.

4.3.2.3 Experimento 3: H₂O₂/UV-C com Fenton

Na Tabela 8 estão apresentadas as concentrações e o tempo de reação de cada processo do referido experimento, sem exposição ao sol. A combinação do H₂O₂/UV-C com Fenton e o Fenton, aplicados diretamente no lixiviado bruto, foram identificadas como HFE e FE, respectivamente.

As condições operacionais referentes às concentrações dos reagentes e pH do processo Fenton, adotadas foram de Moravia (2010):

- Razão de reagentes $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 5,3$;
- Fator de H₂O₂ = 1,0;
- pH = a 3,8;
- Tempo de reação = 120 minutos.

O pH do meio foi ajustado usando ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, 98%, Química Moderna) e solução de hidróxido de sódio a 6 M e a adição da massa do sulfato ferroso foi de forma diluída em 5 mL de água destilada. O peróxido de hidrogênio foi adicionado nas amostras em dosagem única e de forma lenta. Após o término da reação de cada condição, foi o pH foi

ajustado para 8,0, com a intuito de cessar a reação e precipitar os íons férricos residuais (WU et al., 2010; MOHAJERI et al., 2011) e o H₂O₂ residual foi eliminado conforme a metodologia de Ghanbarzadeh Lak et al., (2012).

Tabela 8 – Concentração de reagentes e tempo de exposição das combinações entre processos H₂O₂/UV-C e Fenton testadas no experimento 3

POA artificial	[H ₂ O ₂]	Tempo de exposição	POA solar	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	Tempo de exposição	Tempo de exposição total
H ₂ O ₂ /UV-C	7394,36	30	Fenton	366,71	9676,12	30	60
H ₂ O ₂ /UV-C	7394,36	30	Fenton	366,71	9676,12	60	90
H ₂ O ₂ /UV-C	7394,36	30	Fenton	366,71	9676,12	120	150
-	-	-	Fenton	400,37	10563,37	30	30
-	-	-	Fenton	400,37	10563,37	60	60
-	-	-	Fenton	400,37	10563,37	120	120

Obs.: Concentração dos reagentes em mg.L⁻¹; tempo em minutos.

4.3.3 Etapa 3: análise da qualidade do efluente tratado nas melhores conjugados dos POAs visando as alternativas de reutilização

4.3.3.1 Análise de qualidade do efluente tratado

Com base nos resultados da etapa 2, foram selecionadas as condições dos POAs que alcançaram os seguintes critérios:

- a) Percentuais superiores a 90% de remoção de cor;
- b) Percentuais superiores a 70% para remoção de DQO.

Esses critérios foram estabelecidos de acordo com os resultados encontrados por Lucena (2016), Batista (2015) e Cahino (2015). Além disso, considerou-se características como, menor tempo de reação e menor concentração de reagentes.

Destarte, as condições dos POAs que se enquadraram nos critérios supracitados, foram repetidas na presente etapa, cuja principal finalidade foi avaliar a qualidade do efluente tratado em relação aos parâmetros físicos e químicos: cor, DQO, volume de lodo, sólidos totais (método gravimétrico), cloreto (método Argentométrico), nitrato (método Salicilato) condutividade elétrica, pH e temperatura segundo *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2012). Analisou-se também o percentual de H₂O₂ residual e o volume de lodo gerado em cada amostra, mas estes dois últimos parâmetros foram apenas para caracterização do efluente final.

Sendo assim, realizou-se cinco repetições de cada combinação de processos, de modo a possibilitar a comparação entre os resultados dos parâmetros, por meio de análises estatísticas.

Primeiramente, realizou-se a análise descritiva (mediana, média e desvio padrão), seguida do teste de normalidade Shapiro-Wilk, para identificar o comportamento simétrico ou assimétrico dos dados, ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Em seguida, a partir da distribuição dos dados, foram realizadas comparações entre os grupos amostrais distintos. A análise foi feita por meio da Análise de Variância (ANOVA), seguido do Testes de Turkey (paramétricos) ou Teste de Kruskal-Wallis de comparações múltiplas (não paramétricos).

Os testes foram realizados no *software* SPSS-23 (versão gratuita disponível por 30 dias), todos com nível de significância de 5%.

4.3.3.2 Alternativas para reúso do efluente tratado

Para analisar as alternativas de reutilização do lixiviado tratado, procedeu-se com a caracterização em relação aos parâmetros microbiológicos de coliformes termotolerantes e ovos de helmintos, de acordo com a Resolução estadual do Ceará COEMA nº 2/02/2017 (Tabela 9). Como ainda, o estado da Paraíba carece de legislação específica em relação ao reúso de efluentes, adotou-se a referida lei por se tratar de uma das mais atuais no cenário brasileiro.

Ressalta-se que para esta análise, os efluentes provenientes das cinco repetições, foram homogeneizados, compondo assim, uma única amostra de cada processo.

As análises microbiológicas de coliformes termotolerantes foram a partir da técnica dos tubos múltiplos, realizada no Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Centro de Tecnologia da UFPB.

Quanto ao parâmetro ovos de helmintos, o procedimento metodológico foi de acordo com análises parasitológicas de detecção qualitativa ovos e larvas de helmintos por meio dos métodos de centrífugo/floculação em Sulfato de Zinco (FAUST et al., 1938) e de concentração por sedimentação espontânea (HOLFFMAN; PONS; JANER, 1934), as quais foram realizadas no Laboratório de Parasitologia do Centro de Ciências da Saúde da UFPB. Os demais parâmetros, condutividade elétrica, pH e temperatura, foram determinados no Laboratório de Saneamento da UFPB, cujos métodos estão apresentados na Tabela 4 da presente pesquisa.

Tabela 9 – Limites dos parâmetros para alternativas de reúso

Parâmetros	Fins urbanos	Fins agrícolas		Fins ambientais	Aquicultura
		Culturas a serem consumidas cruas	Demais culturas		
Coliformes termotolerantes (CT/100mL)	5000*	ND**	1000	10000	10000
Ovos de helmintos (ovo/L)	1	ND	1	1	ND
Condutividade elétrica (µS/cm)	3000	3000	3000	3000	3000
pH	6,0 – 8,5	6,0-8,5	6,0-8,5	6,0 – 8,5	6,0 – 8,0
Temperatura (°C)	NE***	NE	NE	NE	40

* Para fins de irrigação paisagística, o parâmetro Coliformes termotolerantes deve ser até 1000 CT/100 mL;

** Não Detectado (ND); ***Não específica.

Fonte: Adaptada da Resolução estadual do Ceará COEMA nº 2/02/2017.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

Os resultados da caracterização das amostras do lixiviado bruto proveniente do ASMJP estão descritos na Tabela 10. Conforme esses dados, observa-se, em alguns parâmetros, certa variabilidade entre as amostras, indicada pelo coeficiente de variação (CV) superior a 30%, o que representa distinção entre os dados ao longo do período de coleta.

Essa variação pode estar relacionada com as mudanças sazonais no decorrer do ano (inverno e verão), interferindo assim, na concentração de determinados compostos presentes no lixiviado. Isso pode ser justificado pela interferência do período chuvoso na cidade de João Pessoa (entre os meses de maio e junho), o qual apresentou uma precipitação total de 451 mm, o que correspondeu cerca de 30% do total de chuva anual no município, segundo o Instituto Nacional de Meteorologia (2017). Sendo assim, o carreamento de substâncias das células antigas e novas do aterro pode ter contribuído para a discrepância nos valores dos parâmetros como DBO₅, DQO, alcalinidade, amônia e sulfato. Contrera (2008) afirma que, alterações referentes à vazão gerada, à composição química e à concentração do lixiviado, ocorrem conforme mudanças de local para local, sazonais e também ao longo da vida útil do aterro.

O lixiviado em questão apresenta forte coloração, pH alcalino, elevada condutividade elétrica, podendo ser associada às altas concentrações de íons encontradas, como cloretos, e uma quantidade considerável de sólidos totais, sendo que os sólidos fixos constituem a maior parcela dos sólidos totais, cerca de 80%, o que representa a fração inorgânica e/ou inerte dos sólidos presentes no efluente. É possível que a elevada coloração seja relacionada com a presença de substâncias húmicas, cuja constituição geral é humina, ácidos húmicos e fúlvicos, (QUEIROZ et al., 2011; OULEGO et al., 2016), sendo esses compostos de difícil degradação biológica (GOMES et al., 2009).

Com base nos valores médios do pH, da razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) e da alcalinidade, tem-se a possibilidade de classificar o lixiviado como estabilizado (SILVA et al., 2015). A razão DBO₅/DQO estando abaixo de 0,3, indica que o lixiviado apresenta baixa biodegradabilidade, ou seja, trata-se um de lixiviado antigo (>10 anos), sendo confirmado, de fato, pelo o tempo de operação do ASMJP, aproximadamente 15 anos (AMOR et al., 2015). A baixa biodegradabilidade também aponta a necessidade de tratamento físico-químico, pois representa a matéria orgânica de difícil degradação (CASTILHOS JR. et al., 2003; VASCONCELOS et al., 2017).

Tabela 10 – Características físicas e químicas do lixiviado bruto proveniente do ASMJP

Parâmetros	N	Coleta Mês/ano						Média ± DP	CV (%)
		09/2016	02/2017	03/2017	06/2017	09/2017	11/2017		
pH	6	8,15	8,22	8,33	7,73	8,34	8,26	8,17±0,22	2,78
Cor (mg/LPt-Co)	5	-	11034,96	7446,69	10899,90	8755,78	8988,79	9425,22±1526,36	16,19
Turbidez (NTU)	6	217,00	181,50	156,60	272,50	395,00	493,33	285,98±132,27	46,25
Condutividade (mS/cm)	6	22,72	34,70	31,80	24,50	21,10	20,30	25,85±5,97	23,12
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	6	11900,00	12700,00	5700,00	7600,00	6680,00	6060,00	8440,00±3069,02	36,36
Amônia (mg de N-NH ₃ .L ⁻¹)	5	2005,00	4040,00	-	1710,00	1174,28	1765,44	2138,94±1105,22	51,67
Nitrato (mg de N-NO ₃ .L ⁻¹)	5	6,35	-	4,51	3,82	2,33	2,87	3,97±1,57	39,52
Cloretos (mg de Cl.L ⁻¹)	6	3867,82	1761,95	3515,00	2550,00	2717,74	2766,27	2863,13±745,05	26,02
DBO ₅ (mg de O ₂ .L ⁻¹)	6	207,00	61,5	267,00	3890,00	1545,00	306,00	1046,08±1494,32	142,85
DQO (mg de O ₂ .L ⁻¹)	6	4587,57	6043,32	4198,00	10405,80	7434,26	4971	6273,32±2337,64	37,26
DBO ₅ /DQO	6	0,04	0,01	0,06	0,37	0,20	0,06	0,12±0,13	111,49
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	5	13070,00	-	13258,00	14136,00	12240,00	13406,0	13222,00±681,53	5,15
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	5	2733,33	-	4112,00	5204,00	3645	3174	3773,66±951,15	25,20
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	5	10336,67	-	9146,00	8932,00	8595	10232	9448,33±788,90	8,35
Sulfato (mg de SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	3	-	255,90	109,04	-	-	86,16	150,37±92,11	61,25

N = número de amostras; DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

5.2. ETAPA 1: INVESTIGAÇÃO DOS POAS/UV-ARTIFICIAL

Na Tabela 11 estão os resultados dos valores de eficiência de remoção de cor e DQO dos processos H₂O₂/UV-C e TiO₂/UV-A, em 30 e 60 minutos de exposição a luz artificial, respectivamente.

Tabela 11 – Eficiência de remoção de cor e DQO do lixiviado bruto tratado pelos processos TiO₂/UV-A e H₂O₂/UV-C

POA Artificial	(% Remoção de cor)							(% Remoção de DQO)						
	R1 ¹	R2	R3	R4	R5	Md ²	Me ³	R1	R2	R3	R4	R5	Md	Me
TiO ₂ /UV-A	5	10	16	15	5	10	10,1	20	19	22	25	16	20	20,4
H ₂ O ₂ /UV-C	72	69	60	44	49	60	59	23	17	28	27	29	27	24,8

¹Repetições dos processos; ²Mediana; ³Média

Pode-se observar que, o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ apresentou eficiência média de remoção de cor superior ao processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, sendo os percentuais de 59% e 10%, respectivamente (cor inicial: 11034,96 mg/LPt-Co). Portanto, diante da evidência da discrepância entre esses resultados de cor, não foi necessário realizar a análise estatística desse parâmetro.

Os valores de remoção média de DQO foram de 25% e 20%, para os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, respectivamente. Ressalta-se que a DQO inicial da amostra bruta do lixiviado foi de 6043,32 mg.L⁻¹.

Realizou-se a comparação estatística da qualidade dos efluentes tratados pelos dois processos com radiação artificial, quanto à remoção de DQO. A partir do teste de Mann-Whitney (Tabela 12), constatou que não houve diferenças significativas para a remoção de DQO entre os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$.

Tabela 12 – Estatística do teste de Man-Whitney para a remoção de DQO entre os processos com radiação artificial: $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$

Remoção de DQO	POAs	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	$\text{TiO}_2/\text{UV-A}$
	SW*: 0,134 > 0,05	SW: 0,004 < 0,05
Teste de Man Whitney: p-valor = 0,095; não rejeita H0. Ao nível de significância de 5% não houve diferenças estatísticas.		

*Shapiro-Wilk

Quanto ao residual de H_2O_2 , durante os 30 minutos de reação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, grande parte do oxidante foi consumida, tendo o residual em média de 1,34%.

Brito et al. (2010), estudaram a redução da cor do lixiviado proveniente do aterro sanitário de Limeira – SP, tratado pelos processos, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV , irradiados artificialmente. Os autores encontraram percentuais de remoção de 52% em 90 minutos com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e 45% em 180 minutos com o TiO_2/UV .

Com o processo fotoquímico $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ aplicado ao tratamento do lixiviado, Brito e Pelegrini (2011), conseguiram alcançar, em condições otimizadas, a redução da coloração em torno de 91,42% em 90 minutos de tratamento. Segundo os autores, houve o favorecimento da degradação de macromoléculas cromóforas presentes no lixiviado pela oxidação do H_2O_2 , quando submetido à UV-C, o que pode ter beneficiado a biodegradabilidade desta matriz.

Massarotto (2010) aplicou o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, em lixiviados, e obteve 97% de eficiência de remoção de cor quando utilizou a concentração do oxidante em 6000 mg.L^{-1} e lâmpada com 55 W de potência, em 52 minutos de exposição.

Portanto, observou-se que, uma característica importante para potencializar a oxidação do H_2O_2 , quando irradiado com UV artificial, refere ao fato de a máxima absorbância do peróxido ocorrer a aproximadamente 220 nm. Isso significa que, para a ativação do peróxido de hidrogênio, provocando a sua fissão homolítica, é ideal a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV-C (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Ainda segundo esses autores, a lâmpada germicida apresenta uma forte banda de emissão na região do 254 nm, o que favorece a fotólise direta de compostos orgânicos.

Em contrapartida, ativação do TiO_2 ocorre no comprimento de onda próximo do 380 nm, que compreende o espectro da UV-A, porém na degradação do lixiviado, esse processo é possivelmente interferido pelas características físico-químicas inerentes a esse efluente como turbidez, cor e elevada concentração de sólidos dissolvidos (FELTRIN et al., 2013).

Além do mais, como o lixiviado é constituído de uma mistura complexa com a presença de elevadas concentrações de espécies inorgânicas, esses compostos podem competir pelo sítio ativo sobre a superfície do TiO_2 , resultando em menor adsorção de matéria orgânica (CHRISTENSEN et al., 2001; MORAIS, 2005). Esse fato pode ser uma das justificativas para a baixa eficiência do processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$.

Diante do apresentado, nas etapas seguintes desta pesquisa, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ foi testado em combinação com foto-Fenton solar e Fenton, e o $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ foi combinado com o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$, para avaliar a possibilidade contribuição dos POAs/UV-artificial na remoção de matéria orgânica do lixiviado do ASMJP.

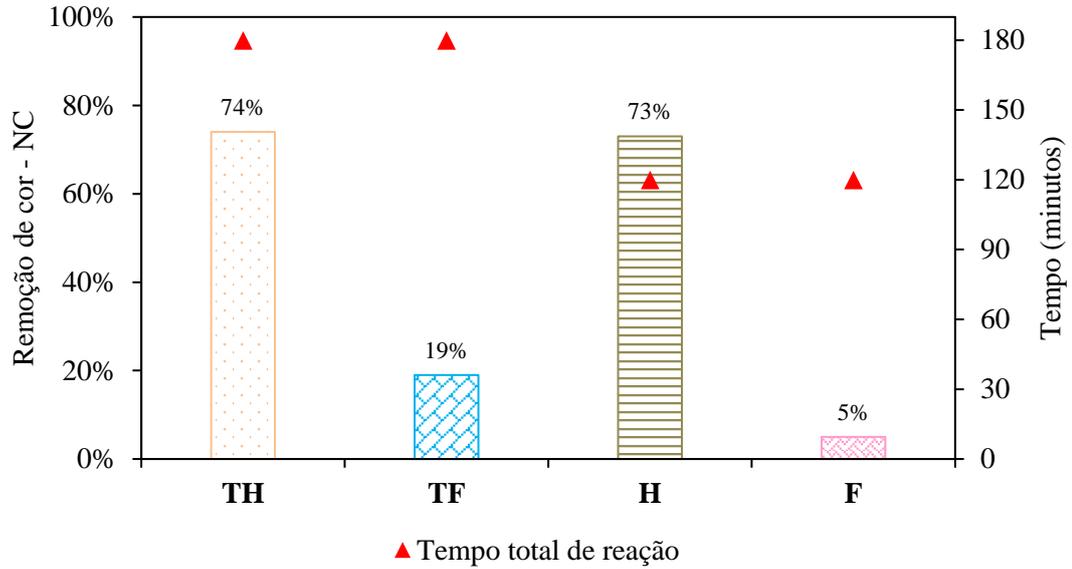
5.3 ETAPA 2: INVESTIGAÇÃO DAS COMBINAÇÕES DOS POAS

5.3.1 Experimento 1 – $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$ e Fotólise solar

As Figuras 6 e 7 mostram as eficiências dos POAs isolados e conjugados no tratamento do lixiviado, respectivamente, para as remoções de cor e DQO.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 6, entre as quatro condições testadas neste experimento, as maiores eficiências de remoção de cor foram alcançadas pelas rotas de tratamento TH e H, com 74% e 73% de descoloração, respectivamente.

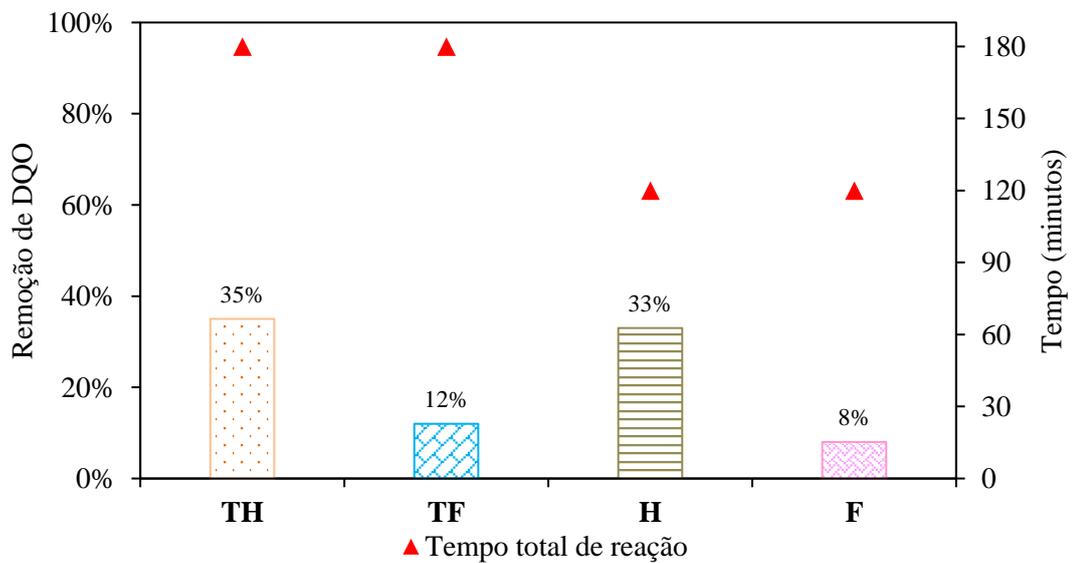
Figura 6 – Eficiência de remoção de cor dos POAs e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$ conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto



Rotas de tratamento: **TH** = $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$; **TF** = $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de Fotólise solar; **H** = $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$; **F** = Fotólise solar.

Nos resultados relacionados a eficiência de remoção de DQO, conforme mostra a Figura 7, verificou-se que, maior percentual de remoção foi encontrado após o tratamento pela rota TH (35%). Logo, ressalta-se que, assim como na remoção de cor, em menor tempo de tratamento, a rota H alcançou resultados consideráveis de remoção de DQO (33%), comparando com a rota TH. Destaca-se que a DQO inicial do lixiviado bruto foi de $4198,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 7 – Eficiência de remoção de DQO dos POAs $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$ conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto



Rotas de tratamento: **TH** = $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$; **TF** = $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ seguido de fotólise solar; **H** = $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-solar}$; **F** = Fotólise solar.

Diante disso, pode-se deduzir que, a cor do lixiviado reduziu satisfatoriamente após os tratamentos, porém, o mesmo não aconteceu com a DQO. Corroborando com esses resultados, Cahino e Rocha (2016) encontraram baixa eficiência do processo H_2O_2/UV -solar na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, em termos de DQO, presentes no lixiviado proveniente do ASMJP.

Por outro lado, Costa et al., (2013) avaliaram a combinação entre os processos heterogêneo TiO_2/UV -solar e homogêneo H_2O_2/UV -solar no tratamento do lixiviado bruto. Segundo os autores, de forma isolada os POAs não alcançaram eficiências significativas, mas quando aplicados de forma combinada, os resultados foram mais expressivos.

Rocha et al., (2011), afirmam que a baixa eficiência de sistemas com associação de TiO_2 e H_2O_2 sob UV solar, no tratamento de lixiviado antigo, é presumivelmente devido à solução alcalina de lixiviado, para a qual o H_2O_2 se torna altamente instável, ocorrendo sua auto-decomposição.

Contudo, Cho; Hong; Hong (2004), investigaram possíveis causas para a degradação incompleta do lixiviado, mesmo quando submetido a tratamento fotocatalítico prolongado. Os autores associam tal efeito à formação de residuais insusceptíveis a fotodegradação, com polímeros constituídos de sílica. Além disso, a matriz de lixiviado estabilizado é composta em grande parte por substâncias de massa molar alta, principalmente as macromoleculares “semelhantes” a lignina e ácidos húmicos (SILVA, 2004).

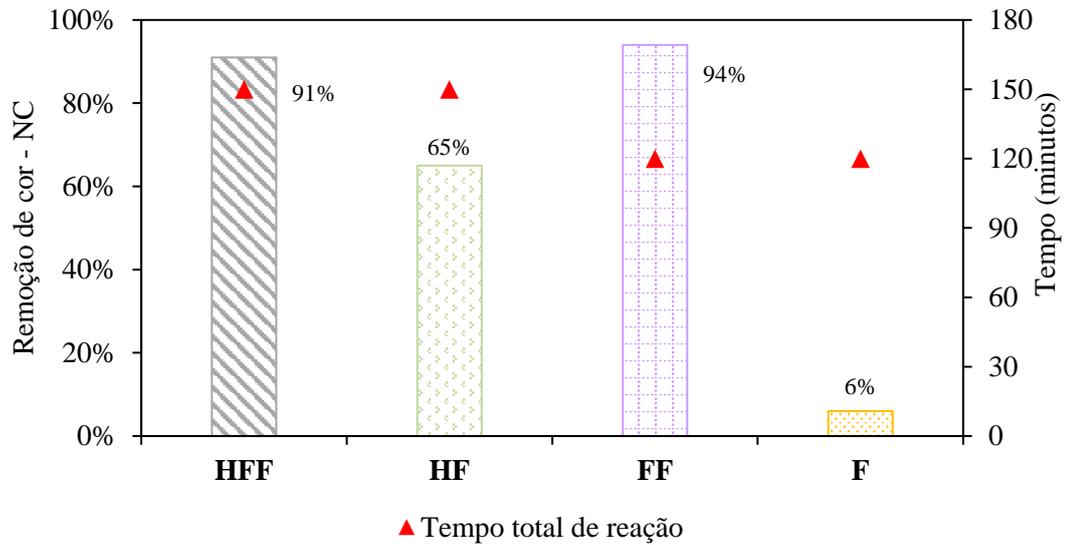
5.3.2 Experimento 2: H_2O_2/UV -C com foto-Fenton solar e fotólise solar

Nas Figuras 8 e 9, estão expostas as eficiências de remoção de cor e DQO das rotas de tratamento compostas por combinações entre H_2O_2/UV -C, foto-Fenton solar e fotólise solar.

De acordo com a Figura 8, observou-se redução significativa da coloração do lixiviado tratado, em relação ao bruto (cor inicial: 8755,78 mg/LPt-Co), exceto após a fotólise solar (F) com 6% de remoção de cor.

A rota FF se mostrou a mais eficiente, entre as testadas na presente etapa, com remoção de cor de 94% em 120 minutos de tratamento. A combinação do HFF, a remoção total da cor foi de 91% em 150 minutos.

Figura 8 – Eficiência de remoção de cor dos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e foto-Fenton solar, conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto

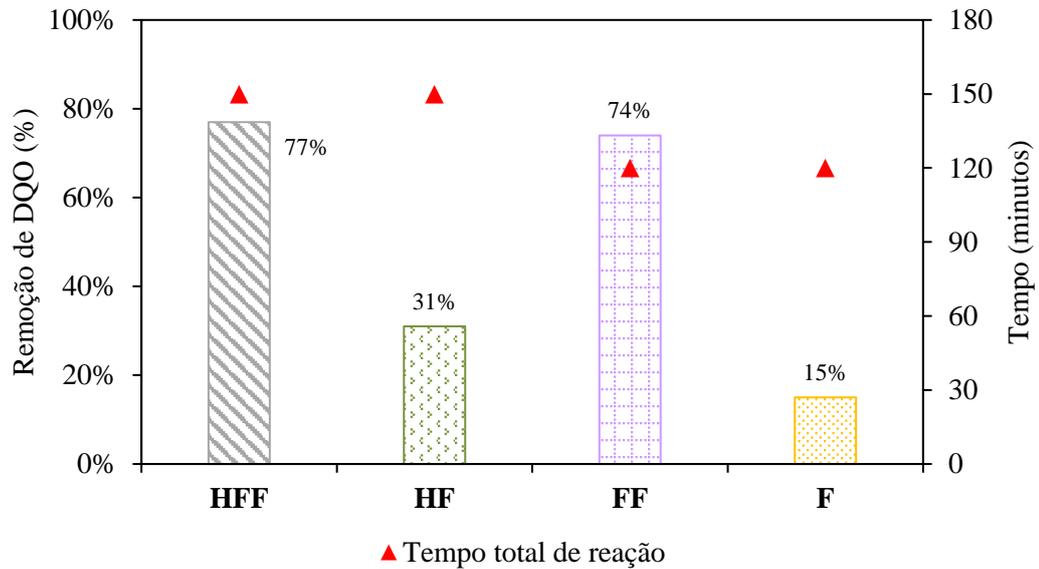


Rotas de tratamento: **HFF** = $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido de foto-Fenton solar; **HF** = $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ seguido de fotólise solar; **FF** = foto-Fenton solar; **F** = Fotólise solar

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 9, indicaram que, o tratamento por HFF, alcançou 77% de remoção de DQO, em 150 minutos de reação, sendo esse o maior percentual encontrado. Nessa combinação, o valor da DQO ao final do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ foi de $6191,24 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando redução de 17%. Em seguida, considerando o lixiviado com a menor concentração, após o foto-Fenton a DQO reduziu para $1751,4 \text{ mg.L}^{-1}$. O valor da DQO lixiviado bruto foi de 7434 mg.L^{-1} .

De forma isolada, o FF obteve eficiência de remoção de DQO de 74%, sendo considerado um bom percentual, uma vez que o processo foi aplicado diretamente ao lixiviado bruto.

Figura 9 – Eficiência de remoção de DQO dos POAs $H_2O_2/UV-C$ e foto-Fenton solar, conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto



Rotas de tratamento: **HFF** = $H_2O_2/UV-C$ seguido de foto-Fenton solar; **HF** = $H_2O_2/UV-C$ seguido de fotólise solar; **FF** = foto-Fenton solar; **F** = Fotólise solar.

Diante do exposto, o foto-Fenton solar (FF) se mostrou o mais atraente, pois obteve percentuais de remoção de matéria orgânica semelhante ao processo combinado (HFF), indicando que a fase artificial pode ser dispensada e ainda com o menor tempo de exposição. Estes resultados se revestem de grande importância, pois, tem-se a possibilidade de reduzir de maneira significativa o custo operacional do sistema. Lucena (2014), a partir de ensaios laboratoriais de tratamento do lixiviado proveniente de lagoas de estabilização pelo processo foto-Fenton solar, estimou uma remoção de DQO em torno de 85% nas mesmas condições de pH e reagentes adotadas na presente pesquisa.

Monteiro (2012) estudou a o tratamento do lixiviado por combinações entre os processos *air stripping* e foto-Fenton, avaliando a remoção de matéria orgânica em termos de DQO. Segundo o autor, o processo foto-Fenton, com radiação na faixa do UV, obteve maior eficiência na remoção de DQO quando aplicado diretamente no lixiviado bruto, em relação ao pré-tratado por *air stripping*.

Referente à geração de lodo, a rota de tratamento HFF obteve o maior volume gerado, com 45 ml.L^{-1} , enquanto que no processo isolado FF a geração foi de 40 ml.L^{-1} . Contudo, no processo foto-Fenton, a geração de lodo consiste um dos inconvenientes ambientais, necessitando, portanto de uma disposição final correta. Diante disso, tem-se a importância do desenvolvimento de estudos posteriores relacionados às análises qualitativas e quantitativas do lodo gerado e possíveis destinações ou aproveitamento do lodo gerado neste tipo de processo.

No que tange ao residual do peróxido de hidrogênio ao final dos processos conjugados, o percentual médio de consumo foi de 99% e não foram observadas variações significativas entre as rotas de tratamento.

5.3.2.1 Estudo das variáveis de entrada do processo foto-Fenton: tempo e fator de H_2O_2

Para este estudo, as variáveis investigadas, fator de H_2O_2 e tempo de exposição do foto-Fenton solar, e as respostas observadas de remoção de cor e DQO estão apresentados na Tabela 13.

Verificou-se que os ensaios 1 e 12, atenderam aos limites predefinidos para a seleção dos POAs: Remoções de DQO > 70% e de cor > 90%. Além disso, em ambas as condições o fator de H_2O_2 foi de 0,8, o que representa a menor concentração de peróxido testada.

Em relação à combinação entre H_2O_2 /UV-C e foto-Fenton solar, foram encontrados bons resultados de remoção de cor e DQO, quando se reduziu o tempo de exposição solar para 30 minutos. Já para aplicação direta os melhores resultados foram encontrados em 120 minutos.

Vale ressaltar que, o ensaio 3 obteve boa remoção de cor e DQO com menor geração de lodo, sendo que não foi observada diferença significativa no valor de remoção de DQO, em relação ao limite predefinido (DQO > 70%). Entretanto, optou-se pelo ensaio 1, pois nesse caso o tempo de tratamento foi 4 vezes menor em relação ao tempo do ensaio 3.

Tabela 13 – Condições das variáveis interferentes e as respostas utilizadas na otimização do processo foto-Fenton solar (HFF = H₂O₂/UV-C seguido de foto-Fenton solar e FF = foto-Fenton solar)

Ensaio	Processo de tratamento	Variáveis		Respostas		Volume de lodo	H ₂ O ₂ Residual
		Fator de H ₂ O ₂	Tempo de exposição solar	Remoção de DQO	Remoção de Cor – NC		
1	HFF	0,8	30	73	92	75,0	0,35
2	HFF	0,8	60	45	92	62,5	0,18
3	HFF	0,8	120	69	94	45,0	0,26
4	HFF	1,15	30	71	87	187,5	1,21
5	HFF	1,15	60	70	90	72,5	1,23
6	HFF	1,15	120	65	90	75,0	1,21
7	HFF	1,5	30	71	86	162,5	3,72
8	HFF	1,5	60	68	88	145,0	2,81
9	HFF	1,5	120	70	88	100,0	2,69
10	FF	0,8	30	68	85	62,5	0,27
11	FF	0,8	60	67	87	57,5	0,21
12	FF	0,8	120	71	91	52,5	0,28
13	FF	1,15	30	70	83	52,5	0,23
14	FF	1,15	60	65	86	70,0	0,20
15	FF	1,15	120	67	90	80,0	0,18
16	FF	1,5	30	62	82	62,5	1,19
17	FF	1,5	60	65	84	52,5	1,19
18	FF	1,5	120	64	89	62,5	1,12

Obs.: Tempo em minutos; remoção e residual de H₂O₂ em % e volume de lodo em mL.L⁻¹.

Diante disso, é sugerido utilizar o valor mínimo de fator de H₂O₂ (0,8), e quanto ao tempo de exposição sugere-se: 30 minutos, quando o processo for conjugado, totalizando 60 minutos de tratamento, e 120 minutos para aplicação direta do foto-Fenton no lixiviado bruto.

Nesse contexto, o tempo de reação é uma variável com menor potencial de influência na eficiência de remoção da DQO, sendo que o final da reação oxidação é resultado da relação entre o peróxido de hidrogênio e o composto orgânico presente no substrato (KANG; HWANG, 2000; MORAVIA, 2010).

De acordo com Umar et al., (2010), a eficiência da reação de Fenton, que é a base do processo foto-Fenton, depende das condições de reação e composição do lixiviado. Assim, a relação de reagente apropriada e valor de pH inicial, constituem nos dois fatores de maior importância para se alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica. Dessa forma, mesmo que a dosagem de reagentes e pH da reação, estejam em faixas ótimas, a eficiência da reação ainda depende da composição do lixiviado.

Destaca-se também que, o meio reacional com excesso de solução de peróxido de hidrogênio, os melhores resultados de oxidação são com íons férricos, ao invés de íons ferrosos.

Além disso, o excesso favorece as reações de autodecomposição do H_2O_2 e de sequestro de radical hidroxila, gerando radicais com menor poder oxidação dos compostos orgânicos (MORAVIA, 2011).

Em relação à geração de lodo, constatou-se que, os maiores valores foram encontrados a partir do aumento da concentração de H_2O_2 . Wu et al., (2010) relataram um comportamento contrário, visto que o indicador do volume de lodo gerado (SVR), reduziu levemente com o aumento das concentrações de H_2O_2 .

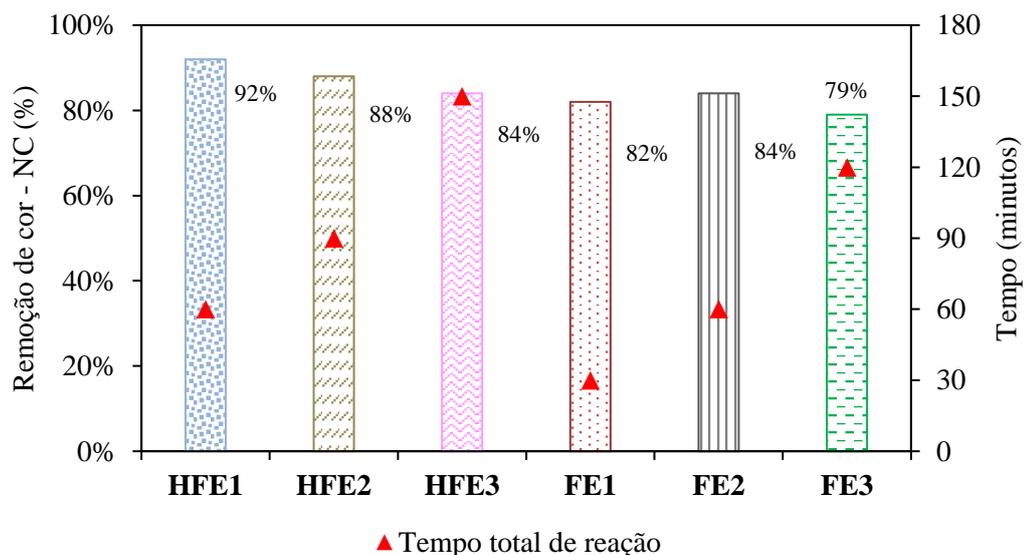
Por outro lado, Lucena (2016) observou o efeito linear positivo entre o fator de H_2O_2 na geração de sólidos sedimentáveis e totais, isto é, maiores concentrações de H_2O_2 resultaram em uma maior geração de sólidos, que são indicadores de geração de lodo no processo foto-Fenton.

5.3.3 Experimento 3 – H_2O_2 /UV-C combinado com Fenton

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados dos percentuais de descoloração e de redução da DQO após a combinação entre H_2O_2 /UV-C e Fenton, com variação do tempo em 30, 60 e 120 minutos de reação.

Entre os as rotas de tratamento testadas, verificou-se que a maior eficiência de remoção de cor, com 92% de descoloração, foi alcançada através do processo conjugado (HFE1), em 60 minutos de tratamento (Figura 10).

Figura 10 – Eficiência de remoção de cor dos POAs H_2O_2 /UV-C e Fenton conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto



Rotas de tratamento: **HFE1** = H_2O_2 /UV-C seguido do Fenton com 30 minutos; **HFE2** = H_2O_2 /UV-C seguido do Fenton com 60 minutos; **HFE3** = H_2O_2 /UV-C seguido do Fenton com 120 minutos; **FE1** = Fenton com 30 minutos; **FE2** = Fenton com 60 minutos; **FE3** = Fenton com 120 minutos.

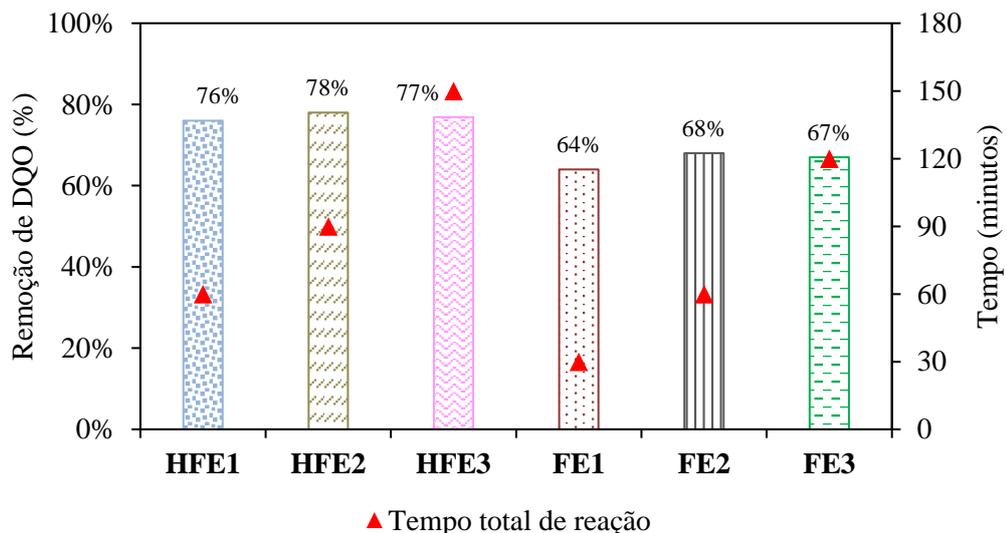
Em relação à remoção de DQO (Figura 11), a rota de tratamento HFE2 composta pela combinação do $H_2O_2/UV-C$ com Fenton, em 90 minutos de tratamento, obteve eficiência de 78% de remoção. Entretanto, destaca-se a rota HFE1, a qual apresentou boa eficiência, com 75% de remoção de DQO, em menor tempo de tratamento (60 minutos). O valor da DQO do lixiviado bruto foi de 4971 mg.L^{-1} .

Quando aplicado de forma isolada, o Fenton reduziu 64% da DQO, na condição FE1, em 30 minutos de reação. Nessas condições, ao aumentar o tempo para 120 minutos de reação, obteve-se o aumento de 3% de eficiência do processo Fenton (FE3).

Tanto as combinações entre $H_2O_2/UV-C$ e Fenton, quanto o Fenton isolado, apresentaram taxas de remoção de DQO superiores àquelas obtidas por Kim et al., (2001), que obtiveram de 45% a 51% de remoção de DQO empregando Fenton no tratamento de lixiviados antigos. Entretanto, resultados semelhantes ao da presente pesquisa foram obtidas por Hermosilla et al., (2009), que observaram remoção de DQO de 70%, também tratando lixiviado antigo com Fenton.

Diante disso, é possível afirmar que as reações de Fenton possuem uma ampla faixa de variação da remoção de matéria orgânica, a depender, principalmente, da idade e características do lixiviado, bem como das condições operacionais empregadas.

Figura 11 – Eficiência de remoção de DQO dos $H_2O_2/UV-C$ e Fenton conjugados e isolados em relação ao lixiviado bruto



Rotas de tratamento: **HFE1** = $H_2O_2/UV-C$ seguido do Fenton com 30 minutos; **HFE2** = $H_2O_2/UV-C$ seguido do Fenton com 60 minutos; **HFE120** = $H_2O_2/UV-C$ seguido do Fenton com 120 minutos; **FE1** = Fenton com 30 minutos; **FE2** = Fenton com 60 minutos; **FE3** = Fenton com 120 minutos.

Com base nos resultados de remoção de cor e DQO, pode-se considerar que a remoção da matéria orgânica não foi diretamente influenciada pelo o aumento do tempo de tratamento, uma vez que, de um modo geral as menores eficiências foram encontradas nas condições com o tempo total de tratamento mais elevado.

Ao final do processo Fenton, foram encontrados percentuais e H_2O_2 residual considerados elevados, sendo o Fenton com 30 minutos de reação (FE1), a condição com maior valor, com 21% H_2O_2 residual (Tabela 14).

Tabela 14 – Volume de lodo gerado e percentual de H_2O_2 residual ao final do experimento 3

Processo	Tempo de exposição	Geração de lodo	H_2O_2 residual
HFE1	30	70	16
HFE2	60	55	19
HFE3	120	62,5	12
FE1	30	82,5	21
FE2	60	77,5	20
FE3	120	60	15

Obs.: Tempo de exposição em minutos; Geração de lodo em $ml.L^{-1}$; H_2O_2 residual em porcentagem (%)

Concentrações elevadas de H_2O_2 levam a reduções nas remoções de matéria orgânica e de cor do lixiviado, pela combinação entre o peróxido em excesso com os radicais hidroxila, como relatado por Mohajeri et al., (2011).

Morais (2005), encontrou residual de peróxido de 20-22% empregando o Fenton como pré-tratamento de lixiviado. O autor constatou que o maior consumo do peróxido foi no início da reação, mas com o passar do tempo, este consumo tornou-se mais lento no final do processo (240 min de reação). Esse fato, pode justificar os elevados percentuais de peróxido residual encontrados na presente pesquisa.

No que se refere a geração de lodo, o maior valor encontrado foi de $82,5 ml.L^{-1}$, com Fenton aplicado diretamente no lixiviado bruto, em 30 minutos de reação (FE1). Primo, Rivero e Ortiz (2008) avaliaram o processo Fenton, no tratamento de lixiviado antigo proveniente do aterro sanitário localizado na região norte da Espanha, e encontraram percentuais de geração de lodo entre 15-20%, em 60 minutos de reação.

Partindo do princípio de que o lodo é formado a partir da precipitação de Fe^{3+} na forma de oxi-hidróxidos de ferro (DENG; ENGLEHARDT, 2006), pode-se explicar a maior geração de lodo, menor eficiência da oxidação, e conseqüentemente menor remoção de matéria orgânica.

Diante do exposto, pode-se considerar a combinação entre o $H_2O_2/UV-C$ e o Fenton com 30 minutos de reação (HFE1), como a mais eficiente, pois essa combinação alcançou bons percentuais de remoção de matéria orgânica em menor tempo de reação.

5.4 ETAPA 3: ANÁLISE DA QUALIDADE DO LIXIVIADO TRATADO PELAS MELHORES COMBINAÇÕES POAS VISANDO ALTERNATIVAS DE REUTILIZAÇÃO

5.4.1 Análise da qualidade do lixiviado tratado

De acordo com os resultados encontrados nas etapas anteriores, foram selecionadas as rotas de tratamento para o lixiviado bruto do ASMJP, que se enquadraram nos critérios de remoção de cor >90% e remoção de DQO >70%, conforme estabelecidos no item 4.3.3.1. Desse modo, as condições operacionais dessas rotas podem ser observadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Melhores condições dos POAs utilizados no tratamento do lixiviado bruto do ASMJP

Condições operacionais	Rotas de tratamento		
	HFE	FF	HFF
Fator de H_2O_2 na fase artificial	0,7	-	0,7
Fator de H_2O_2 na fase solar e do Fenton	1,0	0,8	0,8
$H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$	5,3	4,0	4,0
Tempo total (minutos)	60	120	60
Eficiência (%)	Remoção de cor	92	91
	Remoção de DQO	76	71

HFF = $H_2O_2/UV-C$ com 30 minutos de exposição seguido do foto-Fenton solar com 30 de exposição; **FF** = foto-Fenton solar com 120 minutos de exposição; **HFE** = $H_2O_2/UV-C$ com 30 minutos de exposição seguido do Fenton em 30 minutos de reação.

Em relação à qualidade do efluente tratado pelas rotas supracitadas, observou-se na Tabela 16, os valores médios e de desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos em análise, e os resultado do teste estatístico a um nível de significância de 0,05.

De acordo com esses resultados, verificou-se que os testes estatísticos indicaram não haver diferenças significativas para os valores dos parâmetros cor (NC), pH e temperatura entre os efluentes tratados por HFE, FF e HFF. Para os valores de DQO, sólidos totais, turbidez, condutividade elétrica (CE), cloretos, nitratos, volume de lodo e H_2O_2 residual os resultados dos testes estatísticos, apontam a existência de diferenças significativas entre as três rotas de tratamento.

Tabela 16 – Valores médios de desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos de análise qualidade do lixiviado tratado e teste estatístico a um nível de significância de 0,05

Parâmetros	Lixiviado tratado			p-valor
	HFE	HFF	FF	
	Valor médio ± desvio padrão			
DQO (mg.L ⁻¹)	1201,73 ± 122,90	1247,71 ± 179,61	1123,70 ± 138,95	AN*: 0,007
DBO (mg.L ⁻¹)	-	-	242,40 ± 27,51	-
DBO/DQO	-	-	0,22 ± 0,05	-
Cor – NC	0,20 ± 0,32	0,03 ± 0,01	0,08 ± 0,10	AN: 0,877
Condutividade (mS/cm)	25,42 ± 0,79	25,64 ± 0,19	26,86 ± 0,23	AN: 0,001
Ph	8,1 ± 0,16	8,04 ± 0,15	8,14 ± 0,11	AN:0,553
Temperatura (°C)	29,92 ± 1,51	30,8 ± 1,53	32,52 ± 0,53	AN:0,226
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	19350,80 ± 194,64	20778,00 ± 517,17	22532,50 ± 3144,74	AN:0,037
Cloretos (mg.L ⁻¹)	2140,00 ± 108,40	2620,00 ± 44,72	2300,00 ± 50,00	KW**: 0,005
Nitratos (mg.L ⁻¹)	1,98 ± 0,01	1,41 ± 0,10	0,2 ± 0,10	KW: 0,002
Turbidez (UT)	127,75 ± 35,59	107,80 ± 11,54	91,32 ± 4,54	AN: 0,038
Lodo (mg.L ⁻¹)	87 ± 12,67	72 ± 4,81	58,5 ± 8,02	AN: 0,001
H ₂ O ₂ residual (%)	27,96 ± 0,91	19,96 ± 2,59	0,26 ± 0,21	KW: 0,002

HFE: H₂O₂/UV-C seguido do Fenton; **HFF:** H₂O₂/UV-C seguido do foto-Fenton; **FF:** foto-Fenton; AN = Teste ANOVA; KW = Teste de Kruskal Wallis.

A DQO inicial do lixiviado bruto foi de 4055,88 mg.L⁻¹ e após o tratamento pelas rotas HFE, FF e HFF esse valor reduziu para 1123,70, 1247,71 e 1201,73 mg.L⁻¹, indicando eficiências próximas de 70% de remoção. Sendo assim, pode-se considerar que os efluentes tratados apresentaram melhoria na qualidade, em relação à concentração de matéria orgânica recalcitrante e inerte, em termos de DQO, especialmente ao final da rota FF.

No lixiviado tratado pelas três rotas em análise, foram encontrados valores de condutividade elétrica (CE) superiores ao lixiviado bruto (CE inicial: 23,1 mS/cm). A CE está relacionada com a presença de substâncias dissolvidas, na forma de íons, logo, e esse aumento pode ser atribuído a mineralização de parte da matéria orgânica presente no lixiviado e ao Fe²⁺ adicionado para as reações de Fenton.

Além do mais, a CE, pode ainda, ser referente a íons dissolvidos, como os cloretos, que não foram removidos durante o processo de tratamento. Ressalta-se que, a remoção desses compostos não é esperada por POAs, e como produto final das reações de Fenton, tem-se a formação de sais inorgânicos (CASTRO; FARIA, 2001; COSTA et al., 2003), o que pode ter contribuído para os elevados índices de cloretos, encontrados no lixiviado tratado. Nesse contexto, os valores das concentrações de cloretos, presentes no lixiviado tratado pelo HFF, foram os maiores entre os valores observados.

Os menores valores de volume de lodo e de turbidez foram encontrados no lixiviado tratado pela rota FF. No entanto, evidencia-se que, após as três rotas, o lixiviado tratado apresentou acréscimo na concentração de sólidos totais. Provavelmente, esse acréscimo foi devido a maior adição do sulfato ferroso, como fonte de Fe^{2+} , para o desempenho das reações de Fenton (MOREIRA et al., 2015), requerida principalmente, pelo processo FF. Nesse contexto, a maior fração dos sólidos, consiste nos sólidos fixos, os quais estão associados a existência de compostos minerais/matéria inorgânica.

Para os valores de nitrato, observou-se que as concentrações reduziram nos efluentes tratados, sobretudo ao final do FF (concentração da amostra bruta: $2,05 \text{ mg.L}^{-1}$). Essa redução pode estar relacionada à remoção de íons de nitrato, a partir da precipitação de compostos de ferro, após o ajuste de pH, para cessar as reações de Fenton. Segundo Koparal e Oğutveren (2002), o nitrato pode ser removido pela sua adsorção aos óxidos e hidróxidos de ferros produzidos.

Quanto ao percentual de peróxido residual, foram encontrados os maiores valores no efluente após a rota HFE. Já, após o tratamento pelo FF, o H_2O_2 foi consumido quase em sua totalidade.

Vale ressaltar que, nesta etapa também foi realizada a análise de DBO. No entanto, a elevada presença de peróxido residual após HFE e HFF, resultou em um ambiente tóxico para a atividade microbiana necessária nos testes de DBO. Isso pode ter originado resultados que não corresponderam com a verdadeira origem do oxigênio presente na amostra. Assim, não foi possível determinar a DBO do efluente ao final dessas combinações.

Para o lixiviado proveniente do tratamento pelo FF, foi possível proceder com a análise de DBO, a qual obteve o resultado médio de $242,40 \text{ mg de O}_2.\text{L}^{-1}$. Para o lixiviado bruto a DBO foi de $347 \text{ mg de O}_2.\text{L}^{-1}$, o que permite evidenciar a eficiência do tratamento FF na remoção de carga orgânica.

Diante do exposto, pode-se afirmar que o Foto-Fenton solar com 120 minutos de irradiação (FF) proporcionou melhor qualidade do lixiviado tratado em cinco parâmetros (DQO, turbidez, volume de lodo, concentração de nitrato e H_2O_2 residual), entre os onze analisados, destacando mínima presença de peróxido residual, menor formação de lodo e a maior remoção de DQO. Além desses parâmetros, o FF também foi efetivo na melhoria da biodegradabilidade do efluente tratado, que pode ser corroborada mediante a razão DBO/DQO que passou de 0,08 para 0,22.

A Figura 12, apresenta a amostra bruta (lixiviado inicial) e amostras pós-tratadas pelos POAs: HFE, HFF e FF (sobrenadante), após centrifugação.

Figura 12 – Amostra bruta (lixiviado inicial ao processo) e as amostras pós-tratadas pelas rotas HFF, HFE e FF



Fonte: A autora (2018).

5.4.2 Análise das alternativas para reúso do efluente tratado

Com relação as alternativas de reutilização do lixiviados tratado, tomou-se como referência os parâmetros específicos para o reúso de água não potável, de acordo com as modalidades regulamentadas pela Resolução do COEMA 02 de fevereiro de 2017, do estado do Ceará. A referida resolução estabelece, dentre outras, as modalidades para reúso direto externo de água não potável para fins urbanos, agrícolas, ambientais e para aquicultura.

Considerando o lixiviado como efluente não sanitário, na Tabela 17 são apresentados os valores encontrados no lixiviado tratado pelos POAs, HFE, HFF e FF, bem como, os limites legais impostos.

Os lixiviados tratados por HFE, HFF e FF se enquadraram em 4 dos 5 parâmetros exigidos, o que indica potencialidade de reúso, desde que, a condutividade elétrica seja reduzida. Como já foi discutido anteriormente, a elevada CE, provavelmente, associa-se com presença de íon, como cloretos, e sua redução pode ser através de uma etapa de polimento do efluente. Dentre as alternativas, Richter (2009) destaca a remoção de cloretos presentes em efluentes, por meio de troca iônica, eletrodialise, osmose reversa ou destilação.

Tabela 17 – Resultados dos parâmetros visando o reúso do lixiviado tratado pelos POAs HFE, HFF e FF e os limites legais impostos pela Resolução do COEMA N° 02, de fevereiro de 2017, do estado do Ceará

Parâmetros	Lixivia do bruto	Processos			Limites (Resolução COEMA n° 02 de 2016)				
		HFE ¹	HFF ²	FF ³	RU ⁴	RA ⁵		RAM ⁸	A ⁹
						CC ⁵	DC ⁷		
C. termotolerantes (NMP/100mL)	0,9	ND ¹⁰	ND	ND	5000 ¹¹	ND	1000	10000	10000
Ovos de helmintos (ovo.L ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	1	ND	1	1	ND
Condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	23	25	26	27	3	3	3	3	3
pH	8	8	8	8	6–8,5	6–8,5	6–8,5	6–8,5	6–8
Temperatura (°C)	28	29,9	30,1	32,5	SR	SR	SR	SR	40

¹H₂O₂/UV-C seguido do Fenton; ²H₂O₂/UV-C seguido do foto-Fenton solar; ³foto-Fenton solar; ⁴Reúso para Fins Urbanos; ⁵ Reúso para Fins agrícolas; ⁶Culturas a serem consumidas cruas; ⁷Demais culturas; ⁸ Reúso para Fins Ambientais; ⁹Aquicultura; ¹⁰Não Detectado (ND); ¹¹ Reúso para fins de irrigação paisagística, o parâmetro Coliformes termotolerantes deve ser até 1000 CT/100 mL; ¹² Sem restrição (SR).

Os resultados dos parâmetros microbiológicos relativos aos coliformes termotolerantes (CT) e ovos de helmintos apontaram a ausência de indicadores de matéria fecal nos efluentes tratados. Para CT, na amostra bruta foi detectado valor de 0,9 NMP/100mL, sendo que ao final dos tratamentos não foi detectada a presença, em consequência disso, tem-se a não contaminação por organismos patogênicos de origens humana e animal, o que comprova a possibilidade reutilização do efluente tratado.

Sá, Jucá e Motta Sobrinho (2012), avaliaram a redução de coliformes termotolerantes em amostras de lixiviado tratadas por destilador (evaporação natural), e também encontraram remoção de 100% de CT.

Diante desses resultados, existe a possibilidade da reutilização externa do lixiviado tratado para fins agrícolas e florestais, a exemplo da aplicação em culturas a serem consumidas cruas e cultivo de florestas plantadas. Porém, são necessários estudos referentes à razão de adsorção de sódio (RAS), que consiste em análises do efeito do sódio na água de irrigação e na capacidade infiltração de água no solo (CHAVES et al., 2015).

A qualidade dos efluentes tratados também permite a sua reutilização para fins urbanos, ambientais e para aquicultura. Suas possíveis aplicações estão expostas no Quadro 2.

Quadro 2 – Aplicações do lixiviado tratado pelos processos HFE, HFF e FF

Modalidade de Reúso direto externo de água mão potável	Aplicação
Urbano	Utilização para irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações e combate de incêndio dentro da área urbana
Ambiental	Utilização para a implantação de projetos de recuperação do meio ambiente
Aquicultura	Utilização para a criação de animais ou para o cultivo de vegetais aquáticos.

Fonte: Adaptada da Resolução estadual do Ceará COEMA nº 2/02/2017.

Embora as aplicações descritas, sejam para usos menos nobres do lixiviado tratado, esses resultados são de suma importância, uma vez que, permite o reúso do efluente para fins externos, como também podem ser utilizados no próprio aterro onde são gerados. Isso porque os aterros sanitários possuem grande demanda principalmente para lavagem de maquinários, compactação do solo, controle de poeira nas vias de acesso.

Contudo, vale ressaltar a necessidade de constantes avaliações e monitoramentos no desenvolvimento da prática de reúso, principalmente quanto ao atendimento das determinações da legislação ou normalização correspondente (HESPANHOL, 2003).

Reis (2014), estudou o reúso do lixiviado tratado tendo como referência o roteiro Conservação e Reuso da Água em Edificações elaborado pela Federação da Indústrias do Estado de São Paulo - FIESP. Segundo a autora, a qualidade do lixiviado tratado pelo processo Fenton seguido de microfiltração, apresentou condições ideais ao reúso para fins menos nobres como, preparação de concreto e lavagem de agregados. Vale ressaltar que ainda são insipientes estudos que envolvem o reúso de lixiviado tratado.

Portanto, destaca-se a importância de estudos acerca de técnicas de tratamento de efluentes com grande carga poluidora, como lixiviado, que garantam ao efluente tratado o potencial de reutilização. Com a adoção da prática de reúso de águas residuárias, tem-se a redução do despejo de carga poluente em corpos receptores; conservação de recursos hídricos para o abastecimento público e outros usos mais exigentes quanto à qualidade; redução de custos associados à contaminação e contribui para a proteção do meio ambiente e da saúde pública (CAIXETA, 2010; CARVALHO et al., 2014).

6. CONCLUSÕES

A investigação dos processos oxidativos avançados aplicados de forma conjugada e isolada no tratamento de lixiviado bruto e antigo, proporcionou a obtenção de resultados referentes à eficiência de remoção de DQO e cor, bem como, a reutilização do efluente tratado. Dessa forma apresentam-se as seguintes conclusões:

- A utilização de radiação artificial é viável, porém pode ser uma alternativa onerosa. Entretanto, mesmo com a necessidade de maior tempo de tratamento, a radiação solar torna-se mais atrativa, principalmente na região Nordeste do Brasil;
- Pode-se constatar que o foto-Fenton solar, em 120 minutos de irradiação proporcionou melhor qualidade do lixiviado tratado, sobretudo, em relação à DQO, turbidez, volume de lodo, concentração de nitrato e H_2O_2 residual;
- O foto-Fenton solar melhorou em, aproximadamente, 3 vezes a biodegradabilidade do efluente tratado;
- O lixiviado tratado pelos sistemas conjugados H_2O_2 /UV-C seguido de Fenton (HFE), H_2O_2 /UV-C seguido de foto-Fenton solar (HFF) e foto-Fenton solar (FF) pode ser reutilizado como água não potável para fins urbanos, ambientais e para aquiculturas, especialmente devido ausência organismos patogênicos de origens humana e animal. Porém, a condutividade elétrica deve ser reduzida.
- Os resultados encontrados, principalmente no que diz respeito ao reúso do lixiviado tratado, podem refletir em benefícios na redução de carga poluente em corpos hídricos, na demanda do consumo de água potável e no aumento da oferta de água de reúso, para usos menos nobres. Isso pode contribuir para o melhor desenvolvimento da a gestão de resíduos sólidos urbanos.

7. RECOMENDAÇÕES

- Realizar estudos sobre a caracterização, alternativas de redução e possibilidade de aproveitamento do lodo gerado a partir das reações de Fenton;
- Realização de testes de fitotoxicidade do lixiviado bruto e tratado pelos processos conjugados e isolados testados na presente pesquisa;
- Estudar a cinética de reação dos POAs com radiação UV artificial e UV solar;
- Identificar os grupos funcionais dos poluentes orgânicos presentes em lixiviados de aterros sanitários;
- Identificar os grupos funcionais dos subprodutos de degradação gerados no processo de fotocatalise solar e artificial;
- Estudar a etapa de pós-tratamento para a remoção compostos inorgânicos;
- Estudar a viabilidade econômica da utilização dos sistemas conjugados compostos por POAs com UV artificial e solar no tratamento do lixiviado bruto do ASMJP, em escala real.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. G. Aspectos legais para a água de reúso. **Revista Vértices**, v. 13, n. 2, p. 31-43, 2011.
- AMARAL, M. C. S. et al. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. **Water Environment Research**, 81, n.5, 2009.
- AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, 2015.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n.4, p. 543-550, 2009.
- ANGELO, J. et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18. ed. Washington, DC, 1992.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC, 2012.
- ARAÚJO, K. S. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826–838, jan. 2015.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 76-86, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419/1992**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, p. 7. 1992.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre, RG: Bookman Editora Ltda., Brasil, 622p, 2002.
- BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE, 2010.
- BORGES, S. da S. et al. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. X, p. 1-9, 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA no 430, de 13 de Maio de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

BRITO et al. Tratamento fotoquímico de percolado de aterro sanitário. **Revista eletrônica de engenharia civil**. v.1, n.1 p.19-25, 2010.

BRITO-PELEGRINI, et al. Avaliação da Redução da Poluição do Chorume Tratado por Processo Fotoquímico, **Augmdomus**. v. 3. P. 20-30,2011.

BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 219 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2014.

CAHINO, A. M. **Estudo do processo de fotodegradação solar por UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado oriundos de lagoas de estabilização**. 2015, 62f. Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Ambiental) DECA. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

CAHINO, A. M. et al. Estudo comparativo da redução de corem lixiviado de aterro sanitário utilizando processos de fotocatalise solar. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. 5, 2014, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: IBEAS, 2014. p. 1-7.

CAHINO, A. M. ROCHA, E, M. R. Fotocatálise solar por UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado de aterro sanitário aliado ao uso de inibidor na remoção de DQO e cor. **Revista DAE**, v.65, n.208, p. 56-67, 2017.

CAIXETA, E. T. **Avaliação do potencial de reúso de água no estado do Ceará e propostas para um sistema de gestão**. 2010. 323 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

CAMARGO, C. C. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

CARVALHO, N. L, et al. Reutilização de águas residuárias. **Revista REMOA**, v. 14, n.2 p.3164-3171, 2014.

CASSANO, D. et al. Comparison of several combined/integrated biologicalAOPs setup for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. **Chemical Engeneering Journal**, v.172, p.250-257, 2011.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. et al. **Principais processos de degradação e resíduos sólidos urbanos**. Brasil, Rio de Janeiro, 2003.

CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2001.

CAVALCANTI, A. S. **Estudo da aplicação do foto-Fenton solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de cachoeira paulista – SP**. 2013. 167p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos- Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

CAVALCANTI, A. S.; et al. Estudo da aplicação de foto-fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) solar no pré-tratamento do chorume. **Revista UNLP**, vol.5, p 141-153, 2013.

CEARÁ. Conselho Estadual de Meio Ambiente. Resolução COEMA N° 02 de fevereiro de 2017. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Ceará, 2017. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=337973>>. Acesso em: 10/01/2017.

CHAVES, et al. Condutividade elétrica, pH e a relação adsorção de sódio nas águas de poços do município de Pombal-PB. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v. 10, n.1, p.06-12, 2015.

CHEMLAL, R. et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v.73, p. 281-289, 2014.

CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) — Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2008.

CORTÉS-LORENZO, C. et al. Microbial community dynamics in a submerged fixed bed bioreactor during biological treatment of saline urban wastewater. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 126–132, 2014.

COSTA, F.C. et al. Tratamento do efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V. 8, (4), p.274-284, 2003.

COSTA, M. P. D. et al. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO_2) versus catálise homogênea (H_2O_2). **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 290-306, 2013.

CHO, S.P.; HONG, S.C.; HONG, S.I. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. **Chemical Engineering Journal**, 98(3): 245-253 (2004).

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, maio 2010.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659–718, jun. 2001.

D'ALMEIDA, M.L.O; VILHENA, A. (coord). **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000. 370p.

DANIEL, L. A (coordenador). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES: RiMa, 2001, 155p.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 2006.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 334–340, 2007.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DOUMIC, L. I., SOARES, P. A., AYUDE, M. A., CASSANELLO, M., BOAVENTURA, R. A. R., & VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 277, 86-96, 2015.

FAUST, E. C. et al. A critical study of clinical laboratory technics for the diagnosis of protozoancysts and helminth eggs in feces. **American journal of tropical medicine and hygiene**, 18: 169-183, 1938.

FELTRINI, J., M. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**. v.59, p.620-632, 2013

FERRAZ, F. M., POVINELLI, J. Avaliação preliminar sobre a tratabilidade do lixiviado de aterros sanitários com baixa biodegradabilidade – ênfase no tratamento consorciado aeróbio com esgoto sanitário. **Limpeza Pública**, São Paulo, n. 89, p. 18-22, 2015.

FRANÇA, M.C. **Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação solar e artificial**. 2011, 122f. Dissertação (Mestrado em Química) – UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

FRIEDRICH, L. C. et al. Estudo mecanístico das reações fenton e cupro-fenton por análise voltamétrica *in situ*. **QUÍM. NOVA**. v.40 n.7, 2017

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. **Environ. Technol.** v. 21, 717, 2000.

GHANBARZADEH LAK, M. et al. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1895–1902, 2012.

GIACCHINI, M. Uso e Reúso de Água. Série de Cadernos Técnicos da Agenda Parlamentar, CREA-PR. Disponível em: <<http://www.crea-pr.org.br/ws/wp-content/uploads/2016/12/uso-e-reuso-da-agua.pdf>>. Acesso em: 02/02/2018.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, mar. 2004.

GOMES, L. P. et al. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. 1. ed. São Leopoldo: ABES, 2009.

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). 2017. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas/>>. Acesso em 19/07/2017.

GULYAS, H.; STURMER, R.; AND HINTZE, L. Experiences with Solar Application of Photocatalytic Oxidation for Dye Removal from a Model Textile Industry Wastewater. In: Brebbia, C.A., Ed., *Water Pollution VI—Modelling, Measuring and Prediction*, WIT Press, Southampton, 153-165, 2001.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **The Science of the total environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–81, 15 maio 2009.

HOFFMAN, W. A.; PONS, J. A.; JANER, J. L. The sedimentation concentration method in schistosomiasis. **Puerto Rico Journal of Public Health**, 9: 281-298, 1934.

JIA, A., WAN, Y., XIAO, Y., HU, J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. **Water Research** v. 46, 387-394, 2012.

JING, Z., CAO, S. Combined Application of UV Photolysis and Ozonation with Biological Aerating Filter in Tertiary Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v.ID 140605, p.1-6, 2012.

JOAO PESSOA. **Plano Municipal de Gestão integrada de Resíduos sólidos (PMGIRS): Diagnóstico**. João Pessoa: CEAEPGIRS, 2014. Disponível em: <<http://www.joaopessoa.pb.gov.br/secretarias/emlur/plano-municipal-de-residuos-solidos/>>. Acesso em 31.07.2017.

JUCÁ, J.F.T. et al. Análise das Diversas Tecnologias de Tratamento e Disposição Final de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil, Europa, Estados Unidos e Japão. Jaboatão dos Guararapes: Grupo de Resíduos Sólidos – UFPE, 2014. 184p.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, 2004.

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

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n.5, p. 1247-1251. 1999

- KASIRI, M. B. KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/ H₂O₂ process: Experimental design. **Desalination**, v. 270, p. 151– 159, 2011.
- KIM, J.-S. et al. Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation processes. **Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers**, 32, p. 425-429, 2001.
- KJELDSSEN, P. et al. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, out. 2002.
- KOH, I.-O. et al. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2-3, p. 261–271, mar. 2004.
- KOPARAL, A. S.; OGUITVEREN, U. B. Removal of nitrate from water by electroreduction and eletrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, p.83-94. 2002.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 1, p. 35–57, dez. 2006.
- LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.
- LOPES, P. R. M.; BIDOLA, E. D. *Tratamento de efluentes por fotocatalise heterogênea*. Rio Claro: Clube dos autotres, 2011. 105 p.
- LUCENA, L. G. **Otimização do processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2014. 71 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.
- LUCENA, L. G. **Otimização de múltiplas respostas do processo foto-fenton solar no pós-tratamento de lixiviado antigo de aterro sanitário**. 2016. 96 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2016.
- LUCENA, L. G; ROCHA, E, M, R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados **Revista DAE**, p. 49-63, 2015.
- MACHADO, A. E. H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. cap. 19, “Solar Radiation”. Rijeka: InTech, p. 339-378, 2012.
- MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catal. Today**, v.147, 1e59, 2009.
- MANGIERI, V.R.L. **Propriedades físicas, químicas e limites de consistência de solo**

influenciados por lixiviado de resíduos urbanos. 2012. 147 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2012.

MARCELINO, R. B. P. et al. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG. **Revista UFMG.** v. 20, n.2, p. 358-383 jul./dez. 2013.

MARTINS, P. M. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) 25 Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2010.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Quím. Nova [online].** vol.26, n.3, 2003,

MAUS, V. W; COSTA, A. B; RIGHES, A. A. Tratamento do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por Processo fenton. **TECNOLÓGICA,** Santa Cruz do Sul, v.13, n.1, p.52-59, 2009.

MELO, M. M. M.; PORTO, C. A.; ROCHA, E. M. R. Avaliação do processo de fotocatalise heterogênea $TiO_2/H_2O_2/UV$: comparação entre as formas rutilo e anatase. In. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 28, 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES, 2015. P 1-7.

MENDHAM, J. et al. **Análise Química Quantitativa.** 6ª edição. LTC Editora, 2011.

MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria: estudo de caso da Kodak Brasileira.** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, 2002.

MOHAJERI, S. et al. Multiple responses analysis and modeling of Fenton process for treatment of high strength landfill leachate. **Water Science and Technology,** v. 64, n. 8, p. 1652–1660, 2011.

MONTEIRO, L. V. **Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio.** 2012. 210 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MORAES, P.B., BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor, **Chemosphere,** v.58 (2005) 41–46.

MORAIS, J. L. DE. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química)- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.

MORAIS, J. L. de; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of hazardous materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181–6, 31 ago. 2005.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)- Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of microfiltration for removal of sludge generated in advanced oxidation process by fenton reagent in treatment of landfill leachate. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16 n.4, p. 379-386, 2011.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, n. 0, p. 34-44, 2015.

MUÑOZ, S.I. TAKAYANAGUI, A.M.M, TREVILATO T.M.B.; HERING S.E. Metais pesados em líquido percolado e água subterrânea da área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil. In: **Anais de Trabalhos Completos do I Fórum das Universidades Públicas Paulistas Ciência e Tecnologia em Resíduos**, São Paulo, 2003, Vol. 1, 937-48.

MUNTER, R., (2001). Advanced oxidation processes: current status and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci., Chem.**, 50(2), 59-80.

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

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v. 27, n. spe, p. 169–185, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OULEGO, P.; COLLADO, S.; LACA, A.; DÍAZ, M. Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment. **Water Research**, v. 88, p. 389-402, 2016.

PACHECO, J. R. **Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário**. 81p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, 2004.

PACHECO, J. R. e PERALTA-ZAMORA, P. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n.4, p.306-311,2004.

PARAÍBA.AESA. SIGaesa-web. 2010. Disponível em: <<http://geo.aesa.pb.gov.br>>. Acesso em: 14 jun. 2017

PARRA, J.R.P. et al. Controle biológico: uma visão inter e multidisciplinar. In: PARRA, J.R.P.; BOTELHO, P.S.M.; CORRÊAFERREIRA, B.S.; BENTO, J.M.S. Controle biológico no Brasil: parasitóides e predadores. São Paulo: Manole, 2002. p.125-142.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; MELLIS, G. V.; CIRINO, T. M. A. O Enquadramento legal específico para o reúso de águas residuárias de ETE frente ao CONAMA 20. In: Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, 29., 2004, Paraná.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 1-2, p.834–42, 2008.

POBLETE, R. et al. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe. **Applied Catalysis B: Environmental**, 102, 172–179, 2011

POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de reúso**. 2003. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

QUEIROZ, L. M. et al. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Eng Sanit Ambient**, v.16 n.4, p. 403-410, 2011.

OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. **SCI TOTAL ENVIRON**. v. 15, p.409-420, 2011.

REIS, B. G. **Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**. 2014, 154f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468–93, 2008.

RIBEIRO, A. M. E. **Poluentes orgânicos prioritários em lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente)- Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto, 2001.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, fev. 2015.

RICHTER, C.A. **Água - Métodos e Tecnologia De Tratamento**. São Paulo. Editora: Blucher, 2009.

ROCHA, E. M. R. **Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização na redução da carga orgânica do percolado gerado no aterro da Muribeca – PE**. 2005. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

ROCHA, E. M. R. **Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes**. 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- Universidade Federal do Ceará, 2010.

ROCHA, E. M. R. et al. Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂O₂ como opção de pós-tratamento de lixiviado. **Revista DAE**, v. 58, n. 182, p. 3-11, 2010.

ROCHA, E.M.R. et al. Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5994-6006, 2013.

SÁ, L. F.; JUCÁ, J. F. T.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. **Ambi-Agua**, v. 7, n. 1, p. 204-217, 2012.

SASSANO, F. C. N. **Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2008. 245 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

SCANDELAI, et al. Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização e combinação catalítica com óxidos metálicos (O₃/TiO₂ e o₃/OZN). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XX, 2014, Florianópolis.

SHEN, Y. S.; WANG, D. K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 267-277, 2002.

SHU, H.; FAN, H.; CHANG, M.; HSIEH, W. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 3, p. 73-79, 2006.

SILVA, A C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, p. 207–14, maio 2004.

SILVA, C. Z. **Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol**. 2017. 66 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

- SILVA, J. O. **Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-fenton para o tratamento de chorume**. 2017. 157f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- SILVA, T. F. C. V. et al. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32–40, dez. 2015.
- SILVA, V. M. **Degradação da matéria orgânica presente em chorume de Aterro sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada**. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2016.
- SARRIA, V. et al. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**. V. 76, p. 301–315, 2002.
- SILVESTRE, G. D (resp). **Relatório de Monitoramento Geotécnico e Ambiental do ASMJP (maio-junho/2016)**. João Pessoa, 2016. 134 p.
- SINGH, S.K; TANG, W. Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. **Waste Management**. v. 33, p. 81-88. 2013.
- SOUTO, G. D. A. B. **Lixiviados de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2009.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**: caderno temático. Campinas, p 83. 2004
- TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; J. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **J. Hazard. Mater.** P.137(3), 1577, 2006.
- WANG, Z.P.; ZHANG, Z.; LIN, Y.J.; DENG, N.S.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, n. 1-2, p. 153-159. 2002.
- UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Review: Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, 30, p. 2113-2121, 2010.
- VASCONCELOS, D. V. et al. Estudo da tratabilidade de lixiviado gerado em um aterro controlado. **Rev. Ambient. Água** vol. 12 n. 3 Taubaté – May / Jun. 2017.
- VILAR, V. J. P. et al. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 228–234, mar. 2011

VILLA, R.D.; SILVA, M.R.A.; NOGUEIRA, R.F.P. Potencial de Aplicação do Processo Foto-Fenton como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, 2007.

VIVACQUA, M.C.R. **Qualidade da água do escoamento superficial urbano: revisão visando o uso local**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Pós-Graduação em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

WISZNIOWSKI, J. et al Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, 4, p. 51-61, 2006.

WU, Y. et al. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 456-65, 15 ago. 2010

XU, et al. Photoquimical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. **Jour. Harzad. Mater**, v. 139, p.132-139, 2007.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1-3, p. 166-74, 17 out. 2005.

ZAPATA, A. et al. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Appl. Catal., B**, v.97, p. 292-298, 2010.

APÊNDICE A – Eficiência de remoção de cor no teste preliminar

Tabela A – Percentuais de eficiência de remoção de cor dos POAs/UV-artificial Fotólise/UV-A, TiO₂/UV-A, H₂O₂/UV-A, Fotólise/UV-C, TiO₂/UV-C, H₂O₂/UV-C encontrados no teste preliminar.

pH	Tempo	POAs/UV artificial					
		UV-A			UV-C		
		Fotólise	TiO ₂	H ₂ O ₂	Fotólise	TiO ₂	H ₂ O ₂
Lixiviado bruto (8)	30	0%	0%	66%	0%	0%	81%
	45	12%	12%	58%	0%	0%	66%
	60	0%	77%	77%	0%	0%	59%
7	30	38%	45%	81%	28%	27%	70%
	45	27%	23%	77%	69%	24%	70%
	60	31%	34%	81%	34%	27%	69%
6	30	0%	19%	77%	0%	30%	77%
	45	27%	27%	54%	17%	28%	74%
	60	20%	27%	66%	16%	30%	50%
5	30	27%	43%	77%	24%	20%	69%
	45	8%	13%	81%	0%	35%	58%
	60	1%	13%	74%	5%	31%	54%
4	30	31%	45%	62%	24%	28%	58%
	45	28%	39%	39%	35%	38%	55%
	60	28%	39%	39%	17%	31%	62%
3	30	30%	45%	51%	19%	46%	55%
	45	34%	38%	51%	25%	34%	43%
	60	51%	38%	53%	31%	31%	43%