

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

LUCAS BOUFLEUR FORTUNATO

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
COM O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂**

Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental

Orientadora: Prof. Dra. Maria Eliza Nagel
Hassemer

Co-orientador: Prof. MSc. Rolando
Córdova

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
DEZEMBRO/2015**

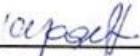
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
COM O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂**

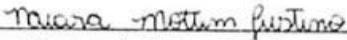
LUCAS BOUFLEUR FORTUNATO

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II.

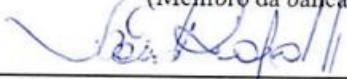
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer
(Orientadora)



Mestranda Naiara Mottim Justino
(Membro da banca)



Prof. Dr. Flavio Rubens Lapolli
(Membro da banca)

**FLORIANÓPOLIS
DEZEMBRO/2015**

AGRADECIMENTOS

Em especial, agradeço à minha mãe, por toda minha criação, educação, carinho, compreensão e amor a mim dedicados. Tudo que tenho e sou devo a esta mulher batalhadora e exemplo de vida.

Ao meu padrasto Raul, pela dedicação e carinho com minha mãe e comigo, por sempre estar presente nos melhores e piores momentos, sempre presente.

À minha família, por todo amor, carinho, união e me apoiar em todas as minhas atividades, sempre acreditando no meu potencial.

À minha namorada pelo amor, carinho, paciência e companheirismo, e também auxílio no trabalho, me ajudando a sanar dúvidas e revisar o que havia escrito.

Agradeço também a todos meus amigos de variados grupos, de infância no colégio Vivência, de Instituto Estadual de Educação, amigos de ensino médio, de UFSC e UDESC, de voleibol na ASTEL e CIMED, da banda Groovers, do Coral da UFSC, Madrigal da UFSC, e Polyphonia Khoros. Aos meus queridos amigos de intercâmbio espalhados pelo Brasil e mundo afora, mas que estão sempre na minha vida e memória. E em especial ao meu melhor amigo Igor Nunes Rodrigues e família, pelos mais de 13 anos de amizade, convivência e companheirismo.

Agradeço enormemente a querida professora Maria Eliza pela disponibilidade em orientar o trabalho, paciência e dedicação para que o trabalho fosse realizado. Estendo os mesmos agradecimentos ao meu co-orientador Rolando.

Por fim, sou grato também pela Instituição Universidade Federal de Santa Catarina e professores do Curso e universidade em geral, pela oportunidade de me graduar numa instituição de renome e grande qualidade e por todo aprendizado adquirido ao longe desses anos todos.

RESUMO

O efluente oriundo de aterro sanitário, o lixiviado, é um líquido que possui concentração muito alta de matéria orgânica dissolvida, metais pesados, e outros componentes que podem ser tóxicos e nocivos à saúde humana, quando expostos ao contato com o solo e recursos hídricos. Desta forma, torna-se essencial o cuidado no que diz respeito ao isolamento e tratamento desse passivo para a redução do seu potencial poluidor, além da redução, em concentrações aceitáveis, destes compostos, explicitadas em legislação e especificadas a cada classe de recurso hídrico considerado como possível receptor.

Neste panorama, a técnica de processos oxidativos avançados aparece como alternativa de auxílio no tratamento de lixiviados, possuindo como diferencial das demais formas de tratamento, a mineralização das substâncias orgânicas, que por consequência também aumenta a biodegradabilidade de poluentes orgânicos.

O presente estudo visa avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, do efluente coletado na entrada da Estação de tratamento, efluente bruto e na saída da etapa de tratamento biológico, que é realizada por lodos ativados. Sua aplicação no tratamento de lixiviados é relativamente nova, não havendo muitos registros, portanto o seu estudo nesta função é preponderante para avaliar o seu emprego como alternativa aos processos de tratamento existentes e já difundidos.

PALAVRAS-CHAVE: Processo Oxidativo Avançado, lixiviado, tratamento de efluentes, aterro sanitário.

ABSTRACT

The effluent originated from landfill, the leachate, is a liquid, which has very high concentrations of dissolved organic matter, heavy metals, and other components that can be toxic and harmful to human health when exposed into contact with the soil and water resources. Therefore, it is important to be careful with the isolation and treatment of this liability, in regard to reduce in acceptable concentrations these potential pollutants, explicit in the legislation and for each water resource class considered as potential recipients specified. In this panorama, the advanced oxidation processes technique appears to aid in the alternative treatment of leachate, as a differential in compare to other forms of treatment, because of the mineralization of organic substances, which consequently also increases the biodegradation of organic pollutants.

The present study aims to assess the efficiency of advanced oxidative process UV/H₂O₂, the effluent collected at the treatment plant, raw sewage and off the stage of biological treatment, which is held by activated sludge. Its application in the treatment of leachate is relatively new, there are no many records, so its study in this function is important to evaluate your use as an alternative to existing processes and already widespread.

KEYWORDS: Advanced Oxidative Process, leachate, treatment of effluents, landfill.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquemática dos componentes do aterro sanitário.....	25
Figura 2: Características do radical hidroxila.....	34
Figura 3: Vista aérea do aterro sanitário de Joinville	43
Figura 4: Reator de bancada do processo oxidativo UV/H ₂ O ₂	45
Figura 5: Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W	46
Figura 6: Esquema dos componentes do reator (NAGEL- HASSEMER et al, 2012).....	47
Figura 7: Variação do pH do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV	53
Figura 8: Variação do pH do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	54
Figura 9: Variação da temperatura do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV	54
Figura 10: Variação da temperatura do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	55
Figura 11: Variação da turbidez do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV	56
Figura 12: Variação da turbidez do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	57
Figura 13: Variação da cor aparente do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV	58
Figura 14: Foto demonstrando a redução da cor durante o processo oxidativo.....	58
Figura 15: Variação da cor aparente do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	59
Figura 16: Variação da cor verdadeira do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV	60
Figura 17: Variação da cor verdadeira do efluente bruto com 60 min de irradiação UV	60

Figura 18: Variação da absorvância do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV	61
Figura 19: Variação da absorvância do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	62
Figura 20: Variação da condutividade do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV	63
Figura 21: Variação da condutividade do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV	63
Figura 22: Variação do Carbono Orgânico Total do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV	64
Figura 23: Variação do Carbono Orgânico Total do efluente bruto com 60 min de irradiação UV	65
Figura 24: Variação dos sólidos suspensos totais do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV	67
Figura 25: Variação dos sólidos suspensos totais do efluente bruto com 60 min de irradiação UV	68
Figura 26: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto.....	82
Figura 27: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H ₂ O ₂	83
Figura 28: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H ₂ O ₂ , (duplicata)	84
Figura 29: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H ₂ O ₂	85
Figura 30: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H ₂ O ₂ , (duplicata)	86
Figura 31: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H ₂ O ₂ ...	87
Figura 32: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H ₂ O ₂ , (duplicata).....	88
Figura 33: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 500 mg/L de H ₂ O ₂	89

Figura 34: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 500 mg/L de H ₂ O ₂ , (duplicata).....	90
Figura 35: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H ₂ O ₂ ...	91
Figura 36: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H ₂ O ₂ , (duplicata).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Destino final dos resíduos, por unidades de destino dos resíduos. Brasil - 1989/2008	23
Tabela 2: Composição típica de aterros jovens e antigos. Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993)	28
Tabela 3: Potencial redox dos principais oxidantes (Fonte: Caderno Temático, Volume 3, UNICAMP, 2004).....	30
Tabela 4: Tipos de processos Oxidativos. Fonte: Adaptado de Teixeira; Jardim (2004)	32
Tabela 5: Resíduos gerados e destinados ao aterro e sua geração per capita por ano.....	44
Tabela 6: Caracterização dos efluentes segundo a Empresa AMBIENTAL.....	51
Tabela 7: Caracterização complementar dos efluentes realizada em laboratório.....	52
Tabela 8: Concentrações dos parâmetros mensurados pelo equipamento DIONEX para o efluente pós-biológico, após 60 min de irradiação UV	66
Tabela 9: Concentrações dos parâmetros mensurados pelo equipamento DIONEX para o efluente bruto	66
Tabela 10: Percentuais de remoção para as amostras de efluente pós-biológico em cada concentração de H ₂ O ₂	69
Tabela 11: Percentuais de remoção para as amostras de efluente bruto em cada concentração de H ₂ O ₂	69
Tabela 12: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 500 mg/L de H ₂ O ₂	77
Tabela 13: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 1000 mg/L de H ₂ O ₂	78

Tabela 14: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 2000 mg/L de H ₂ O ₂	79
Tabela 15: Parâmetros avaliados para o efluente bruto, 1000 mg/L de H ₂ O ₂	80
Tabela 16: Parâmetros avaliados para o efluente bruto, 2000 mg/L de H ₂ O ₂	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Resíduos sólidos urbanos e aterro sanitário:	21
3.2 Caracterização do lixiviado	26
3.3 Processos oxidativos avançados (POA)	29
3.4 Peróxido de hidrogênio como oxidante	33
3.5 Radiação ultravioleta	34
3.6 Processo H₂O₂/UV	36
3.7 Fatores que influenciam a fotocatalise nos Processos Oxidativos Avançados	37
3.7.1 Concentração do contaminante orgânico	38
3.7.2 Presença de oxidantes auxiliares	38
3.7.3 Oxigênio	38
3.7.4 H₂O₂	38
3.7.5 Características da fonte luminosa	39
3.7.6 Efeito da Temperatura	39
3.7.7 Efeito do pH	39
3.7.8 Presença de ânions	40
3.7.9 A forma do reator	40
3.8 Tratamento de lixiviado utilizando o processo oxidativo avançado	40

4. METODOLOGIA	43
4.1 Caracterização do Empreendimento	43
4.2 Amostras de Efluente utilizadas	44
4.3 Reator utilizado	45
4.4 Procedimentos experimentais	47
4.5 Análises realizadas	48
4.5.1 pH	49
4.5.2 Cor aparente e cor verdadeira	49
4.5.3 Carbono Orgânico Total	49
4.5.4 Absorção da luz ultravioleta (254 nm)	50
4.5.5 Sólidos suspensos	50
4.5.6 Turbidez	50
4.5.7 Temperatura	50
4.5.8 Condutividade	51
4.5.9 Análise iônica	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6. CONCLUSÕES	70
7. RECOMENDAÇÕES	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
9. APÊNDICES	77

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento massivo da indústria, com origem na consolidação do sistema capitalista e cuja característica de consumo exacerbado está fortemente presente, acarretou na produção crescente de resíduos sólidos. A partir deste panorama houve a necessidade de dar destino a estes resíduos gerados, sendo uma das alternativas encontradas o aterramento, técnica essa que vem sendo aperfeiçoada tendo em vista a poluição gerada sem o controle sobre os impactos provenientes desta atividade, impactos os quais atuam sobre o solo, águas e ar.

Desta forma medidas como a captação e tratamento dos gases e efluentes líquidos gerados, impermeabilização da base do aterro e sistema de drenagem de águas superficiais foram adicionadas ao sistema do aterro sanitário.

Dos passivos provenientes do funcionamento de um aterro sanitário está o lixiviado, definido como o líquido formado pela decomposição dos resíduos presentes no aterro combinado com a água da chuva que infiltra no aterro. Trata-se de um efluente tóxico, com grande concentração de matéria orgânica, amônia e compostos refratários. Sendo assim, para realizar o despejo do efluente, esse precisa ser tratado de modo a não agredir os cursos d'água e estar dentro dos limites exigidos em legislação.

Diversos tipos de tratamento podem ser utilizados, dentre os mais usuais estão os biológicos, porém demonstram não ser eficientes por si só, principalmente em aterros com tempo de vida útil avançado, no qual a matéria orgânica é de difícil degradação, e os processos oxidativos avançados surgem como opção de tratamento ou ainda como complemento aos tratamentos existentes.

Os processos oxidativos avançados têm como característica, ao contrário de outros tratamentos, o fato de transformar a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, ou seja, não simplesmente transferem o poluente para outra fase e sim os mineraliza. Essa reação é fruto da presença de fortes compostos oxidantes como os radicais hidroxilas que no processo H_2O_2/UV são formados por meio da quebra das moléculas do peróxido de hidrogênio na incidência de radiação ultravioleta.

Em função da dificuldade em tratar o lixiviado proveniente de aterros sanitários, pelos métodos convencionais, os estudos de alternativas, como o de UV/H_2O_2 , são de suma importância para a minimização da problemática.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo principal, a avaliação da eficiência da técnica de processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviados do aterro sanitário.

Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência na remoção da carga orgânica, analisada em forma de carbono orgânico total;
- Avaliar a eficiência na remoção da cor aparente e verdadeira, turbidez, absorvância, sólidos suspensos.
- Avaliar o comportamento da condutividade, temperatura, pH e compostos inorgânicos como: acetato, sulfato, nitrito, nitrato, cloretos e fosfatos durante o processo oxidativo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduos sólidos urbanos e aterro sanitário:

O conceito “lixo”, concebido pela humanidade, não pertence aos processos naturais encontrados na natureza. Na natureza não há rejeito. Todas as substâncias produzidas pelos seres vivos e que são inúteis ou prejudiciais para o organismo, tais como as fezes e urina dos animais, ou o oxigênio produzido pelas plantas como subproduto da fotossíntese, bem como os restos de organismos mortos são, em condições naturais, reciclados pelos decompositores. De maneira análoga, os produtos resultantes de processos geológicos como a erosão, podem também, em escala de tempo devida, transformar-se em rochas sedimentares (FRANCO, 2000).

Desta forma, o termo lixo, de cunho popular, ou resíduo sólido, como tratado cientificamente, é oriundo das atividades humanas, principalmente não associadas à sobrevivência, atividades ligadas ao efeito desenvolvimento da industrialização, e consumo de bens a elas ligados.

A associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define os resíduos sólidos como sendo:

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

E com base na Norma Brasileira de Resíduos – NBR 10.004, os classifica da seguinte maneira:

- Resíduo Classe I – Perigosos: são os resíduos que apresentam como característica principal a periculosidade, representada por suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, trazendo risco à saúde pública ou ao meio ambiente. Como características de periculosidade citam-se:

Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- Resíduo Classe II – Não Perigosos, são subclassificados em II A e II B.
- Resíduo Classe II A – Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Podem ser dispostos em aterros, entretanto, devem ser observados os componentes destes resíduos (matérias orgânicas, papéis, vidros e metais), a fim de que seja avaliado o potencial de reciclagem
- Resíduo Classe II B – Inertes : Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetida a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou desionizada, a temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme definições norma ABNT NBR 10004, executando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo destes materiais, as rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente. Podem ser dispostos em aterros sanitários.

Com intuito de classificar os resíduos sólidos oriundos de estabelecimentos de saúde a ANVISA estabeleceu a Resolução da Diretoria Colegiada de nº 306, onde traz quatro tipos de resíduos da saúde:

- Classe A – Resíduos Infectantes: Biológico, sangue e hemoderivados, cirúrgico, anatomopatológico, exsudato, perfuro-cortantes, animais contaminados, assistência ao paciente;
- Classe B – Resíduos Químicos: Resíduos farmacêuticos (medicamentos) e resíduos químicos perigosos;
- Classe C – Rejeitos Radioativos;

- Classe D – Resíduos Comuns: Resíduos de atividades administrativas, limpeza, restos de alimentos que não tiveram contato com pacientes, etc;
- Classe E – Resíduos Perfuro Cortantes: Materiais perfuro cortantes ou escarificantes: laminas de bisturi, escalpes, ampolas, seringas, agulhas, lancetas, tubos, micropipetas e outros similares.

Desta forma segundo as classificações estabelecidas pelos órgãos supracitados, os tipos de resíduos passíveis de disposição em aterro sanitário são os de tipo Classe II (não perigosos), e Classe D segundo a NBR 10.004 e a Resolução nº 306 da ANVISA, respectivamente.

Segundo revelou a PNSB de 2008, os vazadouros a céu aberto constituíram o destino final dos resíduos sólidos em 50,8% dos municípios brasileiros. Muito embora este quadro esteja se alterando, sobretudo nos municípios das Regiões Sul e Sudeste, persiste ainda o cenário inadequado para o gerenciamento de resíduos sólidos, e que clama por reformas estruturais para o setor.

Também de acordo com o PNSB, a tabela 1 mostra os principais destinos dos resíduos sólidos das últimas décadas:

**Tabela 1: Destino final dos resíduos, por unidades de destino dos resíduos.
Brasil - 1989/2008**

Ano	Destino Final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos (%)		
	Vazadouro a céu aberto	Aterro Controlado	Aterro Sanitário
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 1989/2008.

Segundo os dados apresentados houve grande evolução em termos da destinação dos resíduos, sobretudo no desvio dos mesmos de vazadouros a céu aberto para aterros controlados e aterros sanitários. Porém ainda muito aquém do ideal, apesar de falta de dados mais recentes (último dado data de sete anos atrás) é sabido que este quadro não alcançou os parâmetros necessários para um bom gerenciamento de resíduos.

Cada pessoa produz no Brasil, 1,1 kg de lixo em média por dia. Segundo dados do Portal de Estado do Brasil (2009), são coletadas

diariamente 188,8 toneladas de resíduos sólidos nos municípios do país, e 50,8% deste total ainda possui destino inapropriado, como supracitado. Em Santa Catarina houve uma grande evolução nos últimos 12 anos. Em 2000, somente 16,5% dos resíduos sólidos gerados pela população do estado recebiam destinação adequada, sendo os outros 83,5% dos resíduos dispostos em depósitos a céu aberto. Na época, apenas 22 dos 293 municípios catarinenses destinavam seus resíduos sólidos domiciliares em sistemas adequados.

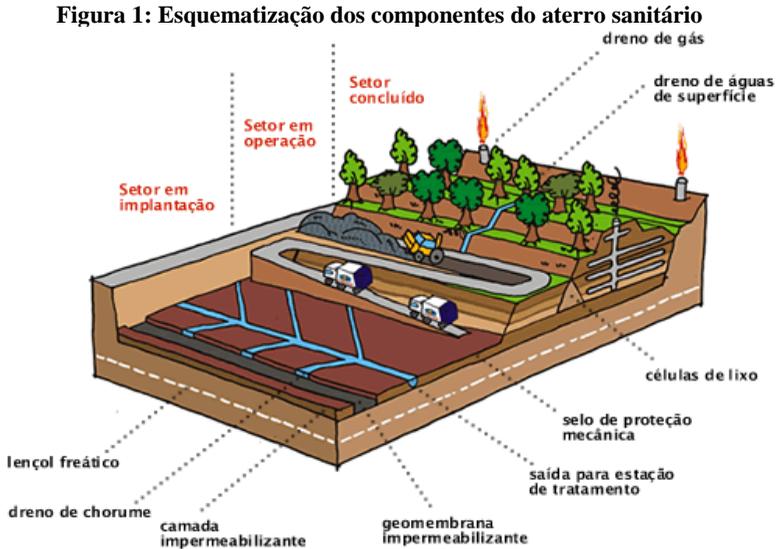
Já em 2012, todas as cidades catarinenses destinavam seus resíduos urbanos para aterros sanitários, uma grande evolução em relação a outras cidades do país. Segundo o IBGE em 2008, apenas 58% das cidades brasileiras tinham os resíduos destinados para aterros, o restante era feito em lixões a céu aberto. Com base nesses índices, o Governo Federal lançou a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que estabelece metas importantes para serem alcançadas até 2014, como o fechamento de todos os lixões do Brasil e o investimento maior em reciclagem.

Além de salientar a necessidade de atentar à qualidade dos aterros e fechamento dos lixões, o Plano também define metas para a redução da geração de lixo produzido no país, investindo na educação ambiental e mudança de comportamento da sociedade em relação às questões do lixo e reciclagem. Outra inovação da PNRS foi a exigência de planejamento por parte dos Estados e Municípios. Desde agosto de 2012, só tem acesso a recursos federais para ações de resíduos sólidos os municípios que apresentarem seu respectivo Plano de Resíduos Sólidos.

Desta forma a temática dos resíduos sólidos alcança cada vez maior enfoque e atenção nas últimas décadas, com maiores exigências governamentais no que diz respeito ao seu gerenciamento e principalmente destino final, onde a principal solução empregada na maioria dos municípios brasileiros é o aterro sanitário.

Aterro sanitário é por definição uma alternativa de disposição dos resíduos sólidos no solo, por meio de critérios de engenharia e regulado por normas, que realiza o confinamento seguro, sem causar danos de ordem de poluição ambiental e saúde pública (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2000). A evolução da tecnologia é consequência da percepção dos impactos do simples acondicionamento dos resíduos no solo, e a partir disso uma série de especificações e cuidados foram acrescentados a este processo em busca da minimização dos impactos ao ambiente, manifestados no ar, solo e água.

A Figura 1 esquematiza os componentes de um aterro sanitário, que visam sobretudo impedir o contato dos poluentes com o meio.



Fonte: AMBSC (2015).

Em relação à poluição das águas, o impacto mais significativo diz respeito ao lançamento indiscriminado de resíduos sólidos no solo que entram em decomposição gerando um líquido tóxico, o lixiviado ou chorume.

Ele pode se infiltrar alcançando o lençol freático ou ser drenado para águas superficiais, levando à poluição física, química e biológica, sendo as principais alterações físicas relacionadas ao aumento da turbidez e variações de gradientes de temperatura. A poluição biológica é caracterizada pelo aumento de coliformes totais e fecais, a poluição química reduz drasticamente o nível de oxigênio e aumenta a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Outras propriedades químicas da água como a dureza, a condutividade e o pH podem ser alterados e tornar o sistema aquático impróprio para o uso humano. (MORALES, 2002).

Com intuito de evitar o contato do lixiviado com o solo e consequentemente o lençol freático, é necessária a compactação do solo

e também presença de uma camada impermeabilizante sob o mesmo, uma membrana geralmente de polietileno de alta densidade (PEAD), como ilustra a Figura 1. Este líquido além de ser impedido de infiltrar no solo, deve ser coletado, através de drenos e tratado, para enfim ser destinado à algum curso d'água.

Os impactos no ar dizem respeito principalmente ao lançamento de gases produzidos no processo de degradação da matéria orgânica, poluentes que contribuem para o efeito estufa e que possuem potencial explosivo, dentre os principais metano e dióxido de carbono. Dentro desta premissa, o aterro sanitário deve conter na sua formação a captação e tratamento dos gases, através de drenos que recolhem e destinam o mesmo à atmosfera, sendo indicada ao menos a queima dos mesmos no intuito de reduzir o potencial poluidor, transformando o metano (componente mais poluente) em água e dióxido de carbono (menos poluidor).

Entretanto existe ainda a possibilidade do reaproveitamento energético destes gases produzidos, que pode ser aproveitado, por exemplo, para a geração de energia térmica e elétrica e para a iluminação a gás.

Além disso, o metano possui um elevado potencial de geração de efeito estufa, caso o biogás consiga ser drenado e encaminhado à queima em flares ou em motores à combustão, haverá uma diminuição na emissão de metano e aquilo que deixar de ser lançado na atmosfera pode ser negociado como créditos de carbono mediante o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), previsto pelo Protocolo de Quioto (FELIPETTO, 2007).

Outra parte constituinte do aterro sanitário é o sistema de drenagem de águas superficiais que tem como função principal reduzir o volume de água da chuva que passa pelo aterro e assim evitar a maior produção de lixiviado.

3.2 Caracterização do lixiviado

O lixiviado de aterro sanitário é o líquido formado pela percolação de água de chuva através dos resíduos, que arrasta materiais dissolvidos ou em suspensão, orgânicos e inorgânicos, provenientes da extração física ou de processos de hidrólise e fermentação da decomposição dos resíduos (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

Ele pode ser caracterizado tanto em termos de sua qualidade como também quantitativamente, e existem diversos fatores que provocam alterações ou atribuem características diferenciadas ao

efluente, o qual será coletado e posteriormente tratado. Dentre os parâmetros que afetam o lixiviado os mais destacados são: tipo de operação do aterro; eficiência da impermeabilização de base; sistemas de drenagem de águas pluviais; idade do aterro; clima e; tipos de resíduos que compõem o aterro.

Como exemplo da interferência do tipo de operação, cita-se as dimensões do aterro. Se, o mesmo, possui como característica ser baixo e extenso propiciará maior taxa de infiltração da chuva no solo comparativamente a um aterro mais alto e de mesmo volume, sendo assim a taxa de geração de lixiviado será conseqüentemente maior também.

Os tipos de resíduos podem alterar a composição do efluente, uma vez que os produtos consumidos pela população, que podem variar de acordo com sua classe social, ou cultura, vão determinar que tipos de resíduos e suas composições se apresentarão no aterro sanitário. Já o clima está intimamente ligado com a ocorrência de chuvas e também na temperatura do ambiente, e em países tropicais, onde as temperaturas são mais elevadas, o processo de degradação da matéria orgânica torna-se mais acelerado.

Em termos qualitativos as influências sobre o lixiviado são devidas muito em parte em relação à idade do aterro, pois à medida que o aterro “envelhece”, ele muda seu comportamento na forma de degradar a matéria orgânica, inicialmente existe um período aeróbio que gradativamente passa para degradação anaeróbia que possui duas fases, ácida seguida pela metanogênica. Diamadopoulos (1994) descreve as fases ácidas e metanogênica da seguinte forma:

“O lixiviado da fase ácida, lixiviado “novo”, é caracterizado por altos valores de poluentes orgânicos. Uma grande porção da matéria orgânica consiste em ácidos voláteis. Esses ácidos orgânicos de baixo peso molecular ($PM < 20$) constituem a maioria da matéria orgânica do lixiviado com valores que atingem 95% do carbono orgânico total”.

“Na fase metanogênica da decomposição anaeróbia, arqueas produtoras de metano degradam os ácidos voláteis e reduzem a carga orgânica do lixiviado. O carbono orgânico que permanece após essa degradação é devido a substâncias de alto peso molecular. Estas substâncias são menos suscetíveis à degradação microbiológica e tendem a permanecer em lixiviados “velhos””.

Sendo assim as células novas de aterros tendem a possuir maiores concentrações de matéria orgânica em comparação com as de maior idade onde teoricamente prevalece a matéria orgânica de difícil

degradação tendo em vista que a matéria orgânica hidrolisável já foi fermentada. O que se pode confirmar de acordo com a tabela onde Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) apresentam parâmetros para aterros novos e antigos.

Tabela 2: Composição típica de aterros jovens e antigos. Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993)

Constituinte	Aterro jovem (menos que 2 anos)		Aterro velho (mais que 10 anos)
	Valor médio	Valor típico	
DBO₅ (mg/L)	2000-30000	10000	100-200
DQO (mg/L)	3000-60000	18000	100-500
Sólidos suspensos totais (mg/L)	200-2000	500	100-400
N-orgânico (mg/L)	10-800	200	80-120
N-amoniaco (mg/L)	10-800	200	20-40
Nitrato (mg/L)	5-40	25	5-10
P-total(mg/L)	5-100	30	5-10
Ortofosfato (mg/L)	4-80	20	4-8
Alcalinidade (mgCaCO₃/L)	1000-10000	3000	200-1000
pH	4,5-7,5	6,0	6,6-7,5
Cálcio (mg/L)	200-3000	1000	100-400
Magnésio (mg/L)	50-1500	250	50-200
Potássio (mg/L)	200-1000	300	50-400
Sódio (mg/L)	200-2500	500	100-200
Ferro total (mg/L)	50-1200	60	20-200

Com diversas variáveis interferindo na composição do lixiviado de um aterro sanitário, torna-se difícil estabelecer um padrão de seus componentes, porém Christensen et al. (2001) classificam como principais compostos encontrados, quatro categorias:

- Matéria orgânica dissolvida: São macromoléculas tais quais ácidos graxos, ligninas, ácidos húmicos e fúlvicos,

onde a presença em grande quantidade desses dois últimos conferem ao efluente, características definidas, como coloração escura, tensoatividade, alta capacidade de tamponamento, atividade fotoquímica, o que afeta o comportamento das substâncias químicas no ambiente, modificando processos redox, solubilizando certos metais e modificando a toxicidade.

- Compostos orgânicos xenobióticos: Compostos halogenados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, e outras substâncias tóxicas em menores concentrações.
- Macrocomponentes inorgânicos: Apresentam em grande quantidade compostos inorgânicos essenciais que são altamente solúveis em água, como íons sódio, potássio, magnésio, cálcio, cloretos, sulfatos, ferro e amônio. Suas concentrações variam ao longo das várias fases de decomposição do lixiviado.
- Metais pesados: Geralmente presentes em pequenas concentrações, eles tem grande afinidade com colóides e são adsorvidos na matéria orgânica dissolvida presente no lixiviado. A formação de sulfetos na fase metanogênica faz com que grande parte seja precipitada. Como exemplos, arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio e níquel.

3.3 Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são definidos como os processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e contrariamente às demais técnicas de oxidação, que são baseados apenas na transferência de fase e não mineralizam o poluente, os POA transformam a maioria dos compostos orgânicos contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes.

Dentre os oxidantes utilizados estão em destaque os radicais hidroxila, cujo potencial de oxidação é de 2,8V, somente sendo superado pelo flúor que possui potencial de 3,03V (DOMÈNECH et al, 2001).

A tabela 3 demonstra os potenciais de oxidação dos principais oxidantes.

Tabela 3: Potencial redox dos principais oxidantes
(Fonte: Caderno Temático, Volume 3, UNICAMP, 2004)

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
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

Em relação às técnicas voltadas ao tratamento do lixiviado, muitas alternativas são utilizadas e testadas, porém é difícil alcançar o êxito esperado sem a associação de diversas tecnologias de tratamento, tendo como base o atendimento aos restritivos limites exigidos pela legislação brasileira para o lançamento de efluentes.

Dentre as técnicas que se mostram bastante eficientes estão as que envolvem os processos oxidados avançados, associados principalmente a tratamento biológico anterior. Porém, eles podem ser utilizados também como forma de pré-tratamento de um processo biológico para destruição de contaminantes resistentes a biodegradação.

Ainda existem muitas incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. No entanto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na tentativa de elucidar não só os mecanismos das reações, como também a eficiência comparativa dos diferentes processos oxidativos avançados e seu modelamento matemático (YOUNG e JORDAN, 1995). Porém, existe ainda uma carência quanto à sua aplicação em escala industrial, pois a maioria dos estudos está na escala laboratorial e poucos são voltados em analisar os custos envolvidos.

Outra dificuldade encontrada é a de comparar os diferentes trabalhos da literatura muito embora seus objetivos sejam semelhantes. Isto porque são estudados muitos parâmetros e eles se diferem de um trabalho para o outro.

Os POA possuem uma grande área de atuação, não se restringindo ao tratamento de lixiviados ou efluentes em geral. Como exemplo é possível citar a utilização, pelo Japão, do dióxido de titânio na presença de luz ultravioleta, para diversos fins. Um deles é como bactericida em banheiros, da seguinte forma: impregnam-se os azulejos com dióxido de titânio, que é o fotocatalisador da reação, e a radiação ultravioleta nos azulejos faz com que os mesmos se mantenham limpos e isentos de microorganismos.

De maneira análoga se dá o funcionamento de placas de sinalização de estradas que também são impregnadas com dióxido de titânio e com a radiação natural do sol passam a formar um sistema auto limpante, e em túneis de autoestradas iluminadas com luz ultravioleta para degradar os compostos tóxicos emitidos pelos veículos passantes (FUJISHIMA, HASMIMOTO e WATANABE,1999).

O emprego dos processos oxidativos avançados decorre de uma série de vantagens, destacando-se principalmente os aspectos:

- Mineralização do poluente e não somente a transferência de fase do mesmo;
- Amplamente utilizados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformação dos produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser utilizados também combinados à outros processos de tratamento (pré e pós tratamento);
- Forte poder oxidante e cinética de reação levada;
- Geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;
- Com a utilização suficiente de oxidante, mineralizam o contaminante sem formação de subprodutos;
- Trazem consigo melhora nas qualidades organolépticas do efluente tratado;
- Consomem menos energia, em muitos casos, comparativamente à outras formas de tratamento, trazendo custos menores;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Os processos oxidativos avançados são divididos entre sistemas heterogêneos e homogêneos. Na tabela 4 é possível visualizar os tipos de processos oxidativos classificados.

Tabela 4: Tipos de processos Oxidativos. Fonte: Adaptado de Teixeira; Jardim (2004)

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	$O_3/H_2O_2/UV$	
	O_3/UV	O_3/H_2O_2
	H_2O_2/UV	$Fe(II)/H_2O_2$
	$Fe(II)/H_2O_2/UV$	
Heterogêneo	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/ H_2O_2/UV	

3.3.1 Sistema Heterogêneo

O sistema heterogêneo é caracterizado pela presença de catalisadores sólidos semicondutores, que elevam a velocidade de reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química, como por exemplo, o óxido de titânio.

Os semicondutores que atuam como catalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência, onde os elétrons não possuem liberdade de movimento, e a banda de condução que é de energia mais alta, permite que os elétrons se movimentem livremente e produzem condutividade elétrica similar aos metais. A região que separa estas duas bandas se denomina zona de “band-gap”, e assim se denomina também a energia necessária para excitar o elétron e assim promovê-lo de uma banda menor para outra maior.

Diversos catalisadores podem ser utilizados como semicondutores no sistema homogêneo, dentre os comumente vistos em trabalhos na área estão TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 e Al_2O_3 (TANAKA E HISANGA, 1994) ou $Zn S$, CdS e V_2O_5 (MIHAYLOV et al, 1993).

3.3.2 Sistema Homogêneo

No sistema homogêneo a degradação dos poluentes ocorre sem a presença de catalisadores na forma sólida e pode ser realizada através de três mecanismos:

- Fotólise direta com ultravioleta: Onde a radiação é o único meio de quebra das moléculas orgânicas, não obtendo grandes resultados em termos de eficiência.
- Geração de radical hidroxila combinada à irradiação: São utilizados oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio e ozônio juntamente à radiação UV o que confere ao sistema capacidade superior de oxidação;
- Outras formas de geração de radical hidroxila sem a ação conjunta da irradiação: Como exemplo, a reação Fenton, que se trata da geração de hidroxilas através da decomposição do H_2O_2 catalisada pelo Fe^{2+} em meio ácido.

Dentre os processos supracitados, o enfoque central do estudo em questão será o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, objetivo deste trabalho. Para um melhor entendimento do processo, serão discutidas as ações individuais de cada etapa, ou seja, primeiramente do peróxido de hidrogênio e em seguida da radiação ultravioleta e em sequência, expor a interação dos dois métodos e sua ação perante o poluente estudado, o lixiviado de aterro sanitário.

3.4 Peróxido de hidrogênio como oxidante

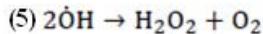
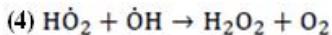
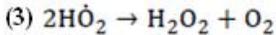
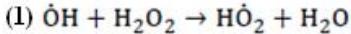
Como já descrito anteriormente, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um forte oxidante. É uma solução clara, incolor, e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em altas concentrações possui odor ligeiramente pungente ou ácido.

É utilizado em processos como os de tratamento de água para abastecimento, efluentes industriais na remoção da matéria orgânica, na remediação de solos contaminados, tratamento de efluentes perigosos, na indústria têxtil para o branqueamento do papel, manufatura de alimentos, e indústrias petroquímica, eletrônica, metalurgia e produção de energia e etc.

Também vem sendo utilizado no tratamento especificamente de lixiviados de aterros, mais comumente sendo associado a outros componentes como ozônio, radiação ultravioleta, catalisador de ferro, ou algum semicondutor.

Porém sua ação oxidante fica limitada em relação à sua concentração, ou seja, sua aplicação em excesso reduz a eficiência do processo da degradação da matéria orgânica, pela existência de reações

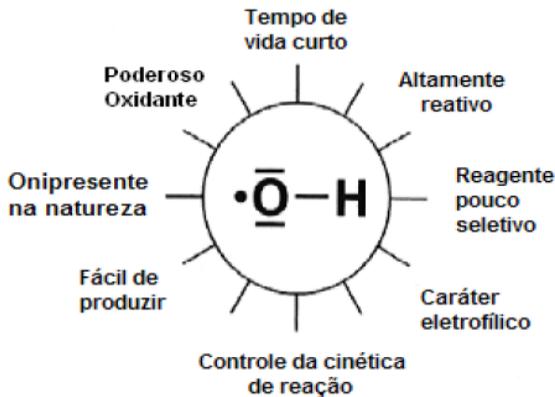
competitivas com os radicais hidroxilas que são capturados por esse excesso de peróxido de hidrogênio, a seguir as reações envolvidas.



Nas reações 1, 4 e 5 existe o consumo dos radicais hidroxilas, resultando em uma redução do potencial de oxidação no processo. A dosagem de H_2O_2 é um fator preponderante para a eficiência da degradação da matéria orgânica, visto que o peróxido de hidrogênio reage com esses radicais e os captura formando radicais que são menos oxidantes o $\text{HO}_2\cdot$.

Conforme a figura 2, é possível elencar algumas características positivas do radical hidroxila.

Figura 2: Características do radical hidroxila



3.5 Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta o espectro eletromagnético está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-x e a luz visível, que pode ser dividida em (SOBOTKA, 1993):

- UV vácuo – 40 a 200 nm;

- UV C – 200 a 280 nm;
- UV B – 280 a 315 nm;
- UV A – 315 a 400 nm.

Por meio da interação com as moléculas, ela causa, na maioria dos casos, ruptura nas ligações químicas, podendo degradar matérias orgânicas (DOMÈNECH, JARDIM, LITTER, 2001).

Possui inúmeras aplicações. Dentre as de maior interesse afim estão, a inativação de algas, inativação de microrganismos patogênicos, agindo no seu DNA impedindo-os de se reproduzirem sendo assim utilizado na desinfecção de águas para abastecimento em estações de tratamento de água.

Sua ação não é limitada por parâmetros químicos como pH, temperatura, alcalinidade e carbono inorgânico quando em processo de oxidação, justamente por se tratar de ondas eletromagnéticas, e ainda na presença de outros oxidantes como peróxido de hidrogênio e ozônio, tem seu poder de oxidação aumentado. Este processo ocorre na forma de fotólise, onde a energia proveniente da radiação realiza a degradação das moléculas orgânicas através da quebra de suas ligações químicas.

A geração de radiação UV é feita por lâmpadas de UV que podem ser classificadas (JARDIM, LITTER, 2002):

- Baixa Pressão: emitem comprimento de onda somente a 185 e 254 nm
Vaporização parcial do mercúrio
Potência 30 W, 65 W, 105 W
Vida útil, em geral, é de 5000 a 8000 horas (PIRES, 2002).
- Média Pressão: emitem comprimento de ondas de 180 a 400 nm
Vaporização total do mercúrio
Potência 5 kW.

Um parâmetro importante que interfere na eficiência da radiação ultravioleta é a geometria do reator, uma vez que não pode haver áreas mortas no reator. Para aumentar a eficiência do reator, a turbulência da água também é importante. A qualidade da água é outro fator de influencia na eficiência do processo de absorção da radiação ultravioleta, sendo que a dureza causa problemas para manter a lâmpada limpa e funcional. As presenças de matérias dissolvidas ou em

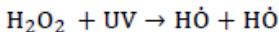
suspensão podem proteger microorganismos da ação da radiação (EPA, 1999).

3.6 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A utilização associada destes dois componentes, peróxido de hidrogênio e a radiação ultravioleta, tem como resultado um aumento do potencial oxidante, uma vez que gera uma grande produção de radicais hidroxilas, altamente oxidante, tornando a eficiência dessa combinação ainda maior que suas eficiências isoladas.

A utilização da combinação dos dois itens também é em virtude das reações de geração de radicais hidroxila em alguns casos ser lenta, podendo ser auxiliadas pela fotólise, e, por outro lado, a fotólise direta atuando sozinha, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa, ou mesmo não ter nenhum efeito. Desta forma, geralmente, obtém-se uma melhor eficiência com os dois processos atuando de forma conjunta, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

A reação acontece segundo a equação:



Múltiplos fatores podem interferir na eficiência deste processo, dentre eles as limitadas possibilidades de se gerar uma radiação ultravioleta artificial, a limitada absorção da radiação ultravioleta pelo peróxido de hidrogênio, a absorção da radiação ultravioleta por outras substâncias contidas na água e a decomposição autocatalítica do peróxido de hidrogênio.

Por se tratar de um líquido incolor, o peróxido de hidrogênio não possui a capacidade de absorver radiação da camada de luz visível. Somente em níveis abaixo de 204 nm, a absorção do peróxido aumenta gradativamente. A radiação ultravioleta que corresponde a essa faixa, como já foi explicitado no item radiação ultravioleta, é a faixa UV – C, para níveis abaixo de 200 nm somente a irradiação em vácuo, impossibilitando sua utilização, portanto para a ativação do peróxido de hidrogênio somente a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV – é utilizável. Para obter essa radiação artificialmente, são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio na forma de radiadores de baixa ou média pressão (FIGAWA, 1997).

A diferença da utilização dos radiadores de média para os de baixa pressão está no rendimento inferior dos radiadores de média pressão na conversão de energia elétrica armazenada em radiação ultravioleta biocida. Porém na prática os radiadores de média pressão são mais utilizados pelo fato de necessitarem de um número menor de radiadores e assim equipamentos mais baratos e compactos, já que possuem maior densidade de potência se comparados com os radiadores de baixa pressão.

A concentração de peróxido de hidrogênio também é um parâmetro de grande influência no processo de oxidação, como já citado, existe uma concentração ideal do peróxido de hidrogênio no intuito de níveis máximos de decomposição. Elevando-se a concentração de peróxido eleva-se também a absorção de radiação ultravioleta, mas em contrapartida pode levar à elevação da degradação autocatalítica do mesmo e reações com o radical hidroxila.

Outro fator importante é a turbidez do efluente a ser tratado, a eficiência da degradação utilizando H_2O_2/UV é menor conforme mais turvo o líquido, uma vez que dificulta a absorção da radiação pelo peróxido, pois outras substâncias irão absorver também essa radiação. Da mesma forma, um pH reduzido, de 3 a 5, favorece a ativação do peróxido de hidrogênio pela radiação ultravioleta, exatamente por possuir um teor menor de íons carbonato e bicarbonato (FUGAWA, 1997).

Este tipo processo oxidativo tem sido avaliado como opção na remoção de hormônios, drogas medicinais, antibióticos tanto de uso humano quanto veterinário, efluentes de esgoto sanitário e industrial e também no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

3.7 Fatores que influenciam a fotocatalise nos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados podem sofrer influência de certos fatores, preponderantes para o funcionamento do sistema. A concentração do contaminante orgânico, a presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), as características da fonte luminosa, do sistema de operação, geometria e parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, durabilidade, eficiência, entre outros, são alguns dos pontos de maior interferência, e alguns deles serão explanados a seguir.

3.7.1 Concentração do contaminante orgânico

Conforme varia a concentração inicial do contaminante orgânico, varia também a taxa de oxidação fotocatalítica. Inicialmente ela aumenta de acordo com o aumento da concentração de substrato, mas quando se atinge certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo.

3.7.2 Presença de oxidantes auxiliares

Nos processos oxidativos avançados são utilizados diversos oxidantes auxiliares, tal qual o O_2 , O_3 , H_2O_2 , sais de ferro, além do fotocatalisador e da radiação ultravioleta. Demais oxidantes como S_2O_8 e íons Ag^+ também são utilizados como coadjuvantes nos processos, mas não são utilizados com a mesma regularidade dos inicialmente citados.

3.7.3 Oxigênio

Por ser barato e facilmente acessível, é o oxidante mais empregado, também possui a vantagem de não competir com o substrato no processo de adsorção. Seu papel nas reações fotocatalíticas é de suma importância haja vista que realiza a estequiometria da reação e sendo assim não ocorre a fotomineralização sem a sua presença (MILLS et al, 1993).

Além disso, o oxigênio é empregado como receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/lacuna, que é uma das mais importantes preocupações nos processos de oxidação fotocatalítica, pois reduz a concentração das lacunas e, conseqüentemente, dos radicais $\bullet OH$ (VOHRA E DAVIS, 1993).

3.7.4 H_2O_2

Segundo oxidante mais utilizado, atrás somente do oxigênio, possui diversas vantagens, como: solubilidade em água, capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, geração de dois radicais OH por molécula de água fotocatalisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação são simples, possibilidade de estoque *in loco*, inexistência de problemas de transferência de massa e, na fotocatalise heterogênea, é capaz de gerar radicais hidroxila tanto com as lacunas quanto com os elétrons.

As desvantagens da utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante são: a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema, além do fato do peróxido de hidrogênio funcionar como receptor de radicais hidroxila quando em excesso, o que diminui a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI et al, 1993).

3.7.5 Características da fonte luminosa

Segundo Wei e Wan (1991), as reações de degradação são intimamente ligadas à intensidade luminosa. Em muitos estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, encontra-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade de luz com uma relação não linear (DAVIS E HUANG, 1989). Contudo, o rendimento quântico, que é a relação da quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida é maior a intensidades de luz menores. E dentro desta perspectiva observou-se que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com $I^{1/2}$ a intensidades luminosas altas e com I em valores de intensidades luminosas mais baixas (VOHRA E DAVIS, 1993). Aliado a isso, o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rápida ou lentamente a velocidade de reação, dependendo da cinética de reação, ou ainda não aumentá-la, casos em que o substrato não pode mais gerar pares elétron-lacuna, segundo Gálvez et al (2001).

3.7.6 Efeito da Temperatura

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura segundo Gálvez e al (2001), o que é um comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons.

Segundo Tseng e Huang (1990), aumentos na temperatura, em experimentos com fenol, elevam sua taxa de decomposição. Porém este resultado não é replicado para a decomposição do fenol sob atmosfera de nitrogênio, o que indica que o oxigênio parece ser muito mais relevante do que a temperatura nas reações de oxidação fotocatalíticas.

3.7.7 Efeito do pH

Um processo oxidativo avançado pode sofrer influência do pH por uma série de motivos: por afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e

as posições das bandas de condução e de valência (MILLS et al (1993) e GALVEZ et al (2001)).

Porém, segundo Vohra e Davis (1993), apesar de existirem diversas razões para a taxa de reação depender do pH, a mais significativa é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Esse efeito é percebido em alguns compostos orgânicos, e em outros não, como por exemplo o tolueno que apresenta a mesma taxa de oxidação tanto em pH 3,7 como em pH 9.

3.7.8 Presença de ânions

Algumas substâncias interferem tanto para inibir, quanto para acelerar a velocidade de degradação dos contaminantes, interferindo na eficiência dos processos fotocatalíticos.

Certos íons inorgânicos como sulfatos, cloretos e fosfatos inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização entre 20% e 70%, em razão da adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, e assim competindo pela adsorção do contaminante. Outros íons como HCO_3^- e CO_3^{2-} diminuem a eficiência do processo porque agem como sequestradores dos radicais hidroxila em solução aquosa (LEGRINI et al, 1993). Íons como perclorato e nitrato têm efeito muito pequeno nos processos de degradação fotocatalítica, e o íon persulfato, contudo, é bastante utilizado por evitar ou reduzir a probabilidade de recombinação (GALVEZ et al, 2001).

3.7.9 A forma do reator

Os parâmetros consequentes da forma do reator, geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, e demais parâmetros, têm papel importante nas reações de degradação envolvidas nos processos oxidativos avançados.

Como exemplo deste fator, cita-se a interferência na oxidação homogênea do efluente no reator, em função do formato do mesmo combinado ao formato da lâmpada, os dois necessitam de compatibilidade para melhor distribuição da radiação UV emitida.

3.8 Tratamento de lixiviado utilizando o processo oxidativo avançado

Atualmente existem variadas formas de tratamento do lixiviado gerado em aterros sanitários, dentre os mais comumente

utilizados estão, processos físicos, baseados na separação de fases (sedimentação, decantação filtração centrifugação e flotação), transferência de fase como adsorção ou ainda de separação molecular (processos como nanofiltração, osmose reversa), processos biológicos, tanto aeróbios quanto anaeróbios e facultativos, e alguns processos alternativos como a utilização de Wetlands. Todavia estes processos costumam, em geral, realizar a mudança na fase dos poluentes deixando ainda esse passivo necessitando de algum outro tratamento ou destinação diferenciada, como em aterros industriais, além da característica de possuir capacidade limitada de tratamento.

Desta forma, os processos oxidativos avançados, justamente por promoverem a mineralização dos poluentes encontrados no lixiviado, possuem vantagem na sua implantação se confrontados com os demais métodos. Contudo o seu custo-elevado não propicia sua utilização como único método de tratamento, sendo aplicado usualmente em combinação com outros processos. Dentre eles os mais aplicados são Foto-Fenton, Pseudo-Fenton, Fenton, H_2O_2/UV , UV e $O_3/H_2O_2/UV$. Estudos realizados por Primo et al, investigaram a eficiência de alguns processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviados e classificaram por ordem de eficiência na seguinte sequência: Foto-Fenton, Pseudo-Fenton > Fenton > H_2O_2/UV > UV.

B. Pieczykolan et al realizaram experimentos para remoção de compostos orgânicos de lixiviado de um aterro municipal considerado jovem, utilizando a oxidação com peróxido de hidrogênio, foto-oxidação UV e H_2O_2/UV . O resultado deste estudo mostrou que o mecanismo mais eficaz foi o processo de H_2O_2/UV , chegando a níveis de remoção de DQO de 74,6%, enquanto o processo somente com peróxido obteve 19,6% e somente com radiação UV 19,3%. Estes resultados demonstram que para atingir alta eficiência na remoção de DQO, a utilização do processo de oxidação avançada (no caso H_2O_2/UV) é necessária e se combinados à outros tipos de tratamento podem trazer resultados realmente satisfatórios.

A utilização do processo oxidativo avançado, destacando-se o processo que envolve H_2O_2/UV , também pode envolver outro foco que não somente a mineralização por completo dos compostos orgânicos, a melhora na biodegradabilidade do efluente, como forma de auxiliar em um posterior tratamento através de processo biológico, que possui a vantagem de ser mais barato comparativamente (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003).

A contaminação por compostos químicos tem recebido maior atenção na sociedade com o aumento excessivo de substâncias que o

homem sintetiza e consome. Das 6 milhões de substâncias conhecidas, 63 mil são de uso cotidiano e apenas 2 mil foram bem estudadas do ponto de vista eco toxicológico. Tomando como base 118 agentes químicos, 103 orgânicos e 15 inorgânicos, considerados mundialmente como prioritários para efeito de controle, verifica-se que a maioria deles é persistente e acumulativa no meio aquático, sendo assim pode-se constatar que a biota aquática pode estar sujeita aos efeitos dessas substâncias por prolongados períodos de tempo em diferentes locais.

Por apresentar elevados teores de poluentes orgânicos recalcitrantes, os lixiviados de aterro são altamente tóxicos, o que torna imprescindível a realização de testes de toxicidade para obter maior abrangência no controle das fontes de poluição, e assim determinar o potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, sendo os efeitos desses poluentes mensurados através da resposta de organismos vivos num determinado intervalo de tempo.

Os efeitos da toxicidade são classificados em agudos e crônicos. A toxicidade aguda está relacionada a uma resposta rápida e austera dos organismos aquáticos a certo estímulo, se manifestando num período entre 0 a 96 horas. Para auxiliar a avaliação da resposta dos organismos à toxicidade água provocada por determinada substância, utiliza-se o indicador letalidade, que é expressa pelo parâmetro CL50 correspondente à concentração que causa o efeito (letalidade) a 50% da população testada.

Outros parâmetros importantes utilizados são o CE50 ou DE50 que atribui a concentração ou dose efetiva para causar efeito em 50% dos organismos testados e a DL50 que se trata da dose letal, aplicada nos organismos experimentados, com 50% de efeito letal na população exposta sob condições de teste diferentes.

Já a toxicidade crônica corresponde à resposta a um estímulo prolongado ou contínuo por um longo período de tempo, podendo abranger parte ou todo ciclo de vida do organismo. Ela é utilizada normalmente quando os testes de toxicidade aguda não são suficientes para caracterizar um efeito tóxico. Estes testes são bioensaios que expõem os organismos, que servem como cobaia, a diferentes concentrações de substâncias ou fatores ambientais por determinado tempo, para observar os efeitos sobre funções biológicas como mudança de apetite, crescimento, metabolismo reprodutivo, mutações, morte entre outros. Diferentes organismos utilizados como teste, podem reagir de formas distintas para uma mesma substância ou condição, em testes de laboratório ou no meio natural, sendo assim é necessário aproximar ao

máximo às condições reais, para que os resultados sejam condizentes ao efeito real no ecossistema.

Nos organismos aquáticos essa diferença de sensibilidade a diferentes substâncias também é observada, o que torna recomendável a avaliação de ambos os efeitos agudo e crônico, em mais de uma espécie representativa da biota aquática e que atenda diferentes níveis tróficos para que assim, seja possível estimar com maior confiança o impacto desse efluente no corpo receptor tendo por base o organismo mais sensível.

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização do Empreendimento

A Ambiental Limpeza Urbana e Saneamento Ltda tem sua Sede Administrativa em Joinville. O empreendimento em questão atua no setor de Limpeza Urbana desde 1999 e no setor de Saneamento desde 2003, oferecendo serviços como a coleta de resíduos, serviços gerais de limpeza, implantação e operação de aterros sanitários, operação e manutenção do sistema de abastecimento de água e de esgotamento sanitário. A figura 3 mostra a visão aérea da área do aterro.

Figura 3: Vista aérea do aterro sanitário de Joinville



Fonte: AMBSC (2015)

Conforme os dados descritos na tabela 5, pode-se observar o comportamento cronológico da quantidade, em quilos, de resíduos sólidos urbanos destinados ao aterro de Joinville entre os anos compreendidos entre 2012 e 2014.

Tabela 5: Resíduos gerados e destinados ao aterro e sua geração per capita por ano

Período	Total de resíduo urbano depositado em aterros sanitários (kg)	Total de resíduos urbano gerado	Geração per capita/ano	% destinada ao aterro
2012	157.368.000	157.380.000	297,31	99,99
2013	149.762.000	161.649.000	295,53	92,65
2014	136.109.000	147.789.000	266,48	92,1

O aterro sanitário operado pela empresa é recente, tem cerca de quatro anos. Anteriormente à construção e operação deste novo aterro, o município dispunha seus resíduos em um aterro controlado, sendo que o mesmo originalmente era um lixão.

4.2 Amostras de Efluente utilizadas

As análises experimentais necessárias foram realizadas na escala de bancada, no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA). Utilizaram-se amostras de lixiviado de aterro sanitário de dois pontos distintos, sendo o primeiro na entrada da unidade de tratamento biológico, ou seja, lixiviado bruto sem qualquer tratamento, oriundo diretamente do aterro, e o outro ponto localizado na saída da unidade de tratamento biológico (sistema de lodos ativados), porém não ao final da estação de tratamento, uma vez que após o tratamento biológico existe uma etapa complementar de tratamento físico-químico.

As amostras coletadas e utilizadas para a realização dos ensaios tiveram como origem o aterro sanitário do município de Joinville no estado de Santa Catarina. O município possui 515.288 habitantes (Fonte: IBGE, 2010), e o aterro em estudo, recebe resíduos apenas de ordem doméstica.

4.3 Reator utilizado

Os ensaios de degradação fotoquímica foram realizados em reator UV de bancada, com volume útil de aproximadamente 0,7 L e fonte de radiação monocromática e policromática UV/Visível assegurada por lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, com potência de 125 watts. A Figura 4 apresenta o reator em operação.

Figura 4: Reator de bancada do processo oxidativo UV/H₂O₂



Sob o reator localiza-se o agitador magnético que tem por função homogeneizar o efluente dentro do reator, evitando a deposição de sólidos no fundo do mesmo, e ainda permitir tratamento por igual do lixiviado ao longo de todo reator.

A lâmpada de ultravioleta fica inserida na parte superior do reator ficando apoiada ao bocal do mesmo. Salienta-se a utilização de papel alumínio como Black-out, com intuito de restringir a radiação ultravioleta, ao interior do reator e evitar que esta radiação atinja a quem estiver à proximidade. Na figura 5, visualiza-se a lâmpada de UV.

Figura 5: Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W



O reator era constituído por parede dupla de vidro para propiciar a recirculação de água, sendo importante para evitar o aquecimento da lâmpada, o que poderia acarretar em danos aos componentes do reator. Os tubos de silicone conectados ao reator, representados na figura 6, são referentes à este sistema de refrigeração, onde no tubo superior fica entrada e o localizado abaixo, conseqüentemente, a saída.

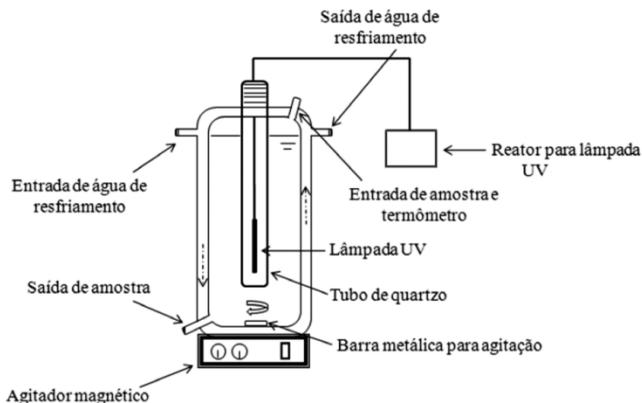
O sistema de refrigeração consistia em um banho termostático com bomba de recirculação, o qual permitia manter a temperatura no interior do reator a 20 ± 1 °C.

A retirada das amostras era realizada na parte inferior do reator, no tubo de silicone seccionado, onde a regulagem de saída de amostra é permitida pela presença de um “registro manual de borboleta metálica”.

Ao lado do reator fica uma proveta contendo ácido, também forrada de papel alumínio com função de Black-out, onde a lâmpada fica depositada entre os ensaios, a fim de mantê-la limpa e evitar choques mecânicos.

A figura 6 apresenta um esquema ilustrando devidamente os componentes do reator, explicitando a função de cada conexão e aparato técnico empregado.

Figura 6: Esquema dos componentes do reator (NAGEL-HASSEMER et al, 2012)



4.4 Procedimentos experimentais

Inicialmente foram estabelecidas as concentrações de peróxido de hidrogênio que seriam ensaiadas junto ao reator. Partindo de pesquisas bibliográficas como no trabalho de Naumczyk et al (2012), em que concentrações semelhantes foram utilizadas, porém, devido ao fato da região de Joinville ter passado por um longo período chuvoso, precedente à coleta, foram estabelecidas três diferentes concentrações, um pouco abaixo das encontradas nesta literatura, concentrações de 500 mg/L, 1000 mg/L e de 2000 mg/L. O pH utilizado foi o do próprio efluente, não havendo assim alteração antes do início do processo oxidativo.

Sendo assim, para alcançar tal concentração dentro do reator, cujo volume de amostra era de 700 ml, foi realizado o cálculo do fator de diluição necessário, tendo em vista a obtenção da concentração do peróxido de hidrogênio requerida no efluente para o processo oxidativo.

Segue formula de diluição utilizada:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Onde C_1 corresponde à concentração da solução antes de ser diluída, V_1 o volume de peróxido de hidrogênio antes de ser diluído, C_2 é a concentração de peróxido requerida no reator, e V_2 corresponde ao volume do reator.

Desta forma os volumes de peróxido de hidrogênio utilizados para as três concentrações do mesmo, requeridas no reator foram:

$$V_1 (500\text{mg/L}) = 1,085 \text{ ml}$$

$$V_2 (1000\text{mg/L}) = 2,17 \text{ ml}$$

$$V_3 (2000\text{mg/L}) = 4,34 \text{ ml}$$

Os ensaios foram realizados em duplicata, e as médias dos parâmetros obtidos, utilizadas para análise e discussão dos resultados. Estas médias encontram-se em tabelas, conforme cada concentração de peróxido de hidrogênio aplicada ao efluente, junto ao apêndice.

Para iniciar o ensaio, tendo já estabelecidos os volumes de peróxido, é necessária prévia preparação do reator e seus aparatos adjacentes. Previamente, liga-se o sistema de resfriamento e recirculação de água. O agitador magnético é colocado sob o mesmo, e regulada para a frequência de 300 rpm (rotações por minuto), com a barra magnética já inserida no reator. Em seguida a amostra é homogeneizada e colocada no reator e verifica-se se a agitação da amostra está ocorrendo de forma adequada.

Na sequência, com o auxílio de uma pipeta volumétrica automática, extrai-se o volume requerido de peróxido de hidrogênio, e o despeja no reator. Por último a lâmpada de UV é retirada da proveta contendo ácido, é lavada com auxílio de um pissete, e inserida na parte superior do reator e então ligada.

Com intuito de permitir a estabilização da lâmpada de UV, são utilizados cinco minutos, após a lâmpada ser ligada, e então depois deste tempo o cronômetro é ativado. Portanto, são cronometrados os primeiros cinco minutos em que a lâmpada foi ligada e o cronômetro é zerado, e reiniciado para assim contabilizar o tempo de experimento.

Tendo zerado o cronômetro e assim iniciado o tempo do ensaio, são coletadas amostras nos tempos de 5, 10, 15, 45 e 60 minutos de experimento. O tempo de experimento foi baseado em metodologias de trabalhos da mesma temática como Primo et al, com seu trabalho baseado na tecnologia de Foto fenton e também com Nagel Hassemer et al, em trabalho com a técnica UV/H₂O₂ em efluentes de origem têxtil.

4.5 Análises realizadas

Foram analisados os parâmetros condutividade, cor aparente e verdadeira, COT, pH, sólidos suspensos, turbidez, nitrito, nitrato, cloreto, sulfato, acetato, fosfato e ferro total.

Os parâmetros DBO e DQO não foram realizados em virtude da presença de residual de peróxido de hidrogênio no efluente após o tratamento com o processo oxidativo avançado, averiguada através de uma fita reativa do kit de análise de H_2O_2 , tendo em vista que este residual causaria grande interferência nos resultados.

As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas seguindo as metodologias do Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater (2012).

4.5.1 pH

As medições do pH das amostras foram realizadas pelo método potenciométrico, através de pHmetro de bancada, calibrado previamente à cada dia ensaiado.

4.5.2 Cor aparente e cor verdadeira

A cor aparente e cor verdadeira são características físicas devido à existência de substâncias dissolvidas, ou em estado coloidal, sendo que a cor verdadeira está ligada à presença de substâncias dissolvidas e a aparente à soma das substâncias dissolvidas e suspensas. As análises foram realizadas com auxílio do aparelho espectrofotômetro modelo DR 5000 da HACH, em níveis de absorbância no comprimento de onda de 400 nm.

Conforme necessidade realizaram-se diluições nas amostras, tendo em vista as limitações de leitura do aparelho, sobretudo para as amostras de coloração mais forte.

Para a cor verdadeira as amostras analisadas foram filtradas em membrana de 0,45 μm , na intenção de remover os sólidos presentes.

4.5.3 Carbono Orgânico Total

COT, como comumente abreviado, é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas sim quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para a sua determinação, as moléculas orgânicas são convertidas para CO_2 , uma forma molecular mais simples, que pode ser mensurada quantitativamente.

Para obtenção dos dados de COT, utilizou-se o equipamento modelo TOC-L da Shimadzu. Sendo que as amostras foram filtradas e diluídas posteriormente conforme exigências do equipamento.

4.5.4 Absorção da luz ultravioleta (254 nm)

A leitura da absorção da radiação ultravioleta, em comprimento de onda de 254 nm, foi feita no equipamento espectrofotômetro da marca HACH modelo DR 5000, onde indica os compostos aromáticos.

As devidas diluições exigidas pelo equipamento também foram observadas.

4.5.5 Sólidos suspensos

Os sólidos suspensos são referentes às partículas sólidas que se mantém em suspensão na água, principalmente como coloides. Eles foram mensurados através da diferença de peso da membrana em que foram filtradas as amostras. Após o procedimento da filtração, a membrana passava pelo processo de secagem em estufa à temperatura de 105°C, e então pesada para cálculo da quantidade de sólidos suspensos.

4.5.6 Turbidez

O parâmetro da turbidez foi mensurado através do método nefelométrico (NTU) por meio de um turbidímetro da marca HACH. A turbidez é uma propriedade física dos fluidos que se traduz na redução da sua transparência devido à presença de partículas em suspensão que interferem na passagem de luz. É parâmetro de controle para padrões de lançamento de efluentes, observado pela Resolução CONAMA nº 357, e sua medição é representada através de UNT (unidades nefelométricas de turbidez).

4.5.7 Temperatura

A temperatura das amostras foi medida através de um termômetro, e suas leituras foram realizadas logo após a coleta junto ao reator, ou seja, de tal forma que a amostra não sofresse alterações significativas e a leitura fosse deste parâmetro prejudicada.

4.5.8 Condutividade

A condutividade de uma água é a medida de sua capacidade de conduzir corrente elétrica sendo dependente do número e do tipo de espécies iônicas dispersas. A condutividade foi verificada pelo método da eletrometria, medida em condutivímetro portátil da Orion.

4.5.9 Análise iônica

No cromatógrafo de íons, equipamento da marca DIONEX foram realizadas as análises das concentrações dos parâmetros acetatos, cloretos, fosfatos, sulfatos, nitratos e nitritos.

Para leitura destes parâmetros foi necessário filtrar as amostras experimentadas em membrana 0,22 nm, e também diluir conforme exigências do equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização do Efluente do aterro sanitário de Joinville foi realizada parte através de dados obtidos junto à empresa que opera o aterro, parte por análises laboratoriais no LIMA e LARA/UFSC. Como citado anteriormente, o sistema de tratamento biológico utilizado é do tipo lodos ativados. Sendo assim as amostras de denominação “Bruto” foram as coletadas antes de tal sistema e conseqüentemente o “Pós-biológico”, refere-se às amostras coletadas posteriormente ao sistema de lodos ativados. A tabela 6 apresenta os dados de caracterização dos efluentes, obtidos pelas análises da empresa AMBIENTAL.

Tabela 6: Caracterização dos efluentes segundo a Empresa AMBIENTAL

Parâmetros	Unidades	Bruto	Pós-biológico
DBO	mg/L	554	165
DQO	mg/L	1276	384
N amoniacal	mg/L	889,8	0,3
Cor Aparente	mg/L	2205,08	1096,76
Cor Verdadeira	mg/L	1301,08	1071,85

Já na tabela 7 estão os dados que foram obtidos pelas análises realizadas nos laboratórios da UFSC.

Tabela 7: Caracterização complementar dos efluentes realizada em laboratório

Parâmetros	Unidades	Bruto	Pós-biológico
pH	-	7,354	7,326
Temperatura	°C	27,25	28,33
Condutividade	µs	8,871	6,185
Turbidez	NTU	33,15	17,77
Absorbância UV 254 nm	-	6,4125	3,382
COT	mg/L	354,8	185,8
SST	mg/L	90	10

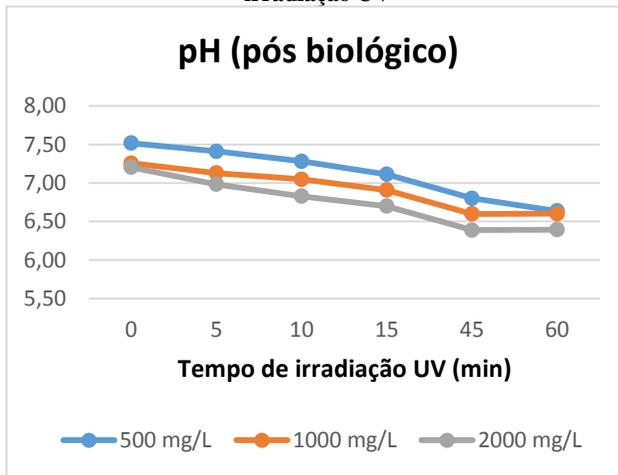
Conforme os dados apresentados fica visível a eficiência do tratamento biológico na redução de frações orgânicas tais como DQO, DBO e nitrogênio amoniacal, mas também a baixa eficiência na remoção da cor, sobretudo em termos de cor verdadeira, àquela que não leva em conta os sólidos suspensos presentes no efluente.

De tal forma, a utilização do processo oxidativo avançado se concentra de forma mais intensa em obter eficiência na remoção da cor, provocada tanto por matérias orgânicas, observadas na forma de COT, quanto inorgânicas, representadas pela formação de íons inorgânicos.

O parâmetro pH apresentou leve queda nos ensaios realizados com concentrações distintas de peróxido de hidrogênio (500 mg/L, 1000 mg/L e 2000 mg/L) em virtude da formação de compostos de caráter ácido no processo de mineralização no tratamento oxidativo. Foi observado por Morais e Zamora (2005), uma importante dependência entre o processo da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio e o pH.

A figura 7, refere-se ao gráfico que corresponde ao comportamento do pH durante o experimento, em relação à amostra de efluente pós-biológico.

Figura 7: Variação do pH do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV



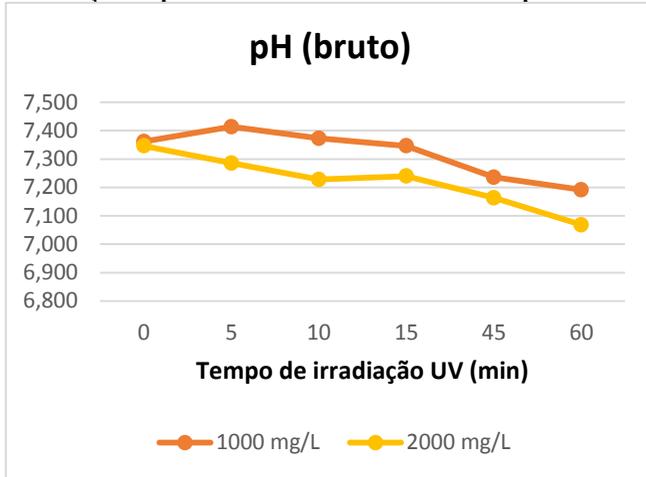
Normalmente quando o pH do efluente se encontra na faixa de 7, ocorre decomposição gradual de H_2O_2 , o que prolonga o processo de degradação. Por outro lado com pH igual a 8, a degradação ocorre mais intensamente entre os primeiros 30 minutos, para todas as concentrações estudadas.

A redução do pH é associada à produção de ânions de ácidos orgânicos e inorgânicos durante o processo fotoquímico, como indicado em vários estudos como em Shu H-Y. e Chang (2005) e Neamtu et al.

Outro fator importante citado por Morais e Zamora, diz respeito à utilização do processo de oxidação avançada como tratamento anterior ao tratamento biológico. O residual de peróxido de hidrogênio impossibilita o tratamento biológico, uma vez que conforme Modesto et al ele é um desinfetante oxidativo instável, sua ação antimicrobiana se dá pela formação de radicais hidroxila livres, o que é extremamente desfavorável para o crescimento de vários microrganismos, pois ataca a membrana citoplasmática, DNA e outros componentes celulares essenciais.

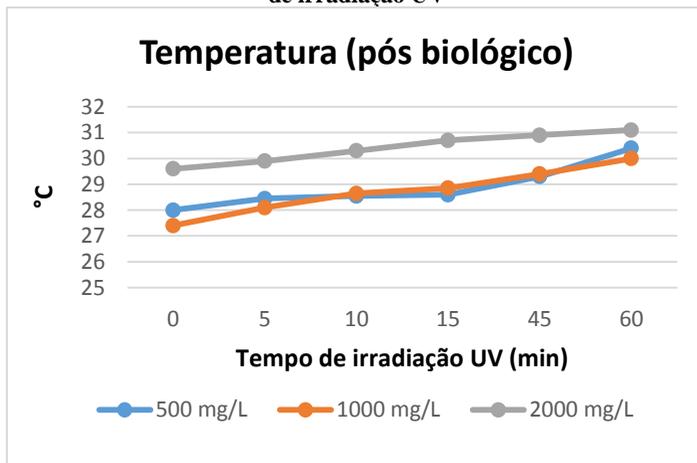
De forma análoga ao comportamento do pH da amostra de efluente pós-biológico ao longo do processo oxidativo avançado, no efluente bruto também se observou diminuição deste parâmetro conforme ilustra a figura 8.

Figura 8: Variação do pH do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV



A evolução da temperatura conforme tempo de exposição à luz UV apresentada na figura 9, demonstrou aumento do parâmetro conforme o decorrer do ensaio, em todas as concentrações de peróxido utilizadas para o efluente pós-biológico.

Figura 9: Variação da temperatura do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV

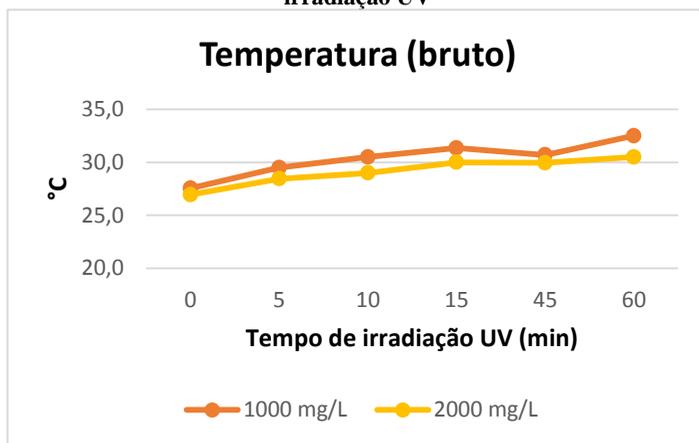


Esta elevação de temperatura é natural tendo em vista o aquecimento da lâmpada de radiação ultravioleta, que por consequência

aquecia a amostra gradativamente com o tempo ensaiado. Porém este aquecimento foi minimizado com a utilização do sistema de resfriamento através da recirculação de água, conforme explanado anteriormente.

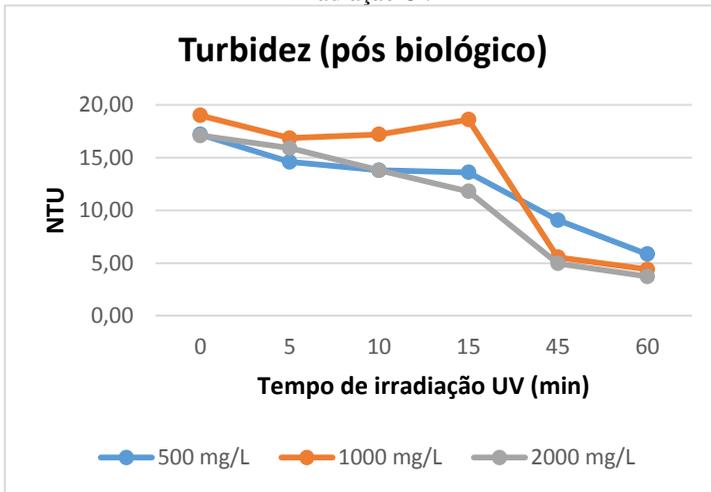
A temperatura no efluente bruto se comportou da mesma maneira que q do efluente tratado biologicamente, tendo gradativo aumento conforme a maior tempo de exposição à radiação da lâmpada UV. Este comportamento é apresentado na figura 10.

Figura 10: Variação da temperatura do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV



Medidas de turbidez também foram realizadas durante o processo oxidativo. Conforme se observa na figura 11 houve considerável remoção da turbidez, sobretudo após os primeiros quinze minutos de ensaio. No período inicial do experimento a remoção não se deu de forma acentuada, pelo fato também da elevada turbidez do efluente ser condição restritiva para os processos fotoquímicos, reduzindo a capacidade de penetração da luz no efluente e inibindo a produção de radicais $\bullet\text{OH}$, o que, por consequência, prejudica o processo de descoloração conforme observado por Tang e Chen (2004).

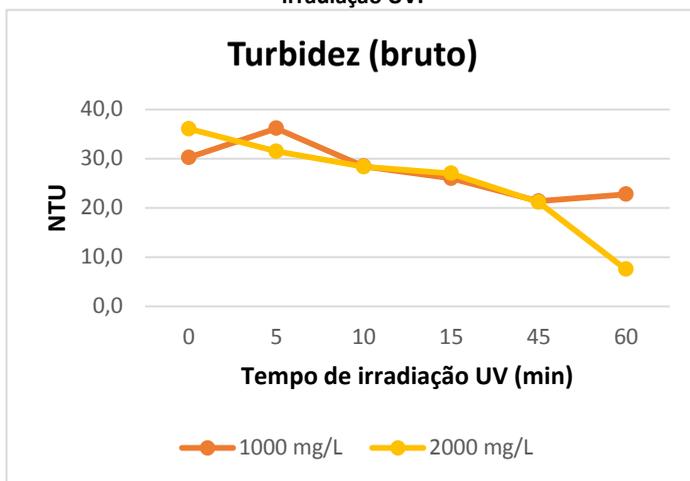
Figura 11: Variação da turbidez do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV



As eficiências constatadas para as amostras do efluente pós-biológico foram de 66,02%, 76,87%, e 78,25% para as concentrações de 500, 1000 e 2000 mg/L de peróxido de hidrogênio respectivamente, demonstrando que o aumento na remoção da turbidez acompanhou o acréscimo da concentração de peróxido.

De forma análoga se deu o comportamento da turbidez para as amostras de efluente bruto, porém de forma ainda mais evidente, quando observada a diferença da eficiência de remoção para a concentração de 2000 mg/L (eficiência de 79,14 %), e para 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio (24,79%), como mostra a figura 12.

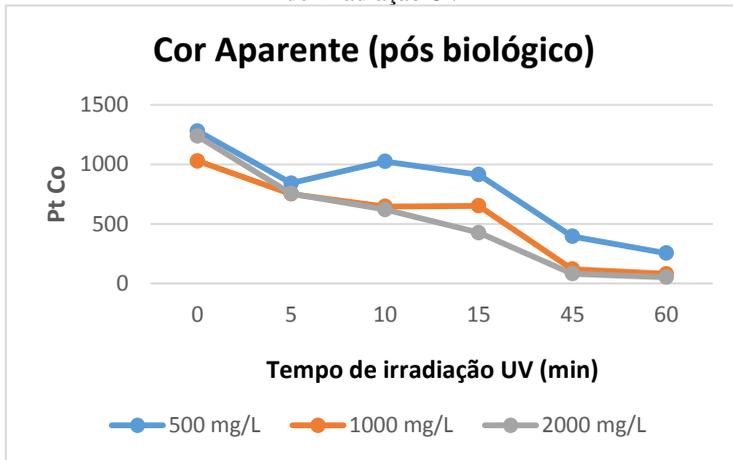
Figura 12: Variação da turbidez do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV.



O parâmetro cor foi observado espectrofotometricamente e o seu comportamento durante o ensaio é visualizado na figura 13. O resultado foi dentro do esperado, alcançando clarificação eficiente das amostras nas concentrações analisadas, porém a de maior eficiência foi a concentração mais elevada de oxidante (2000 mg/L de peróxido de hidrogênio).

A representação deste parâmetro está ligada diretamente ao teor de sólidos dissolvidos, na forma de compostos orgânicos e inorgânicos, que são os responsáveis por atribuir cor aos efluentes.

Figura 13: Variação da cor aparente do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV



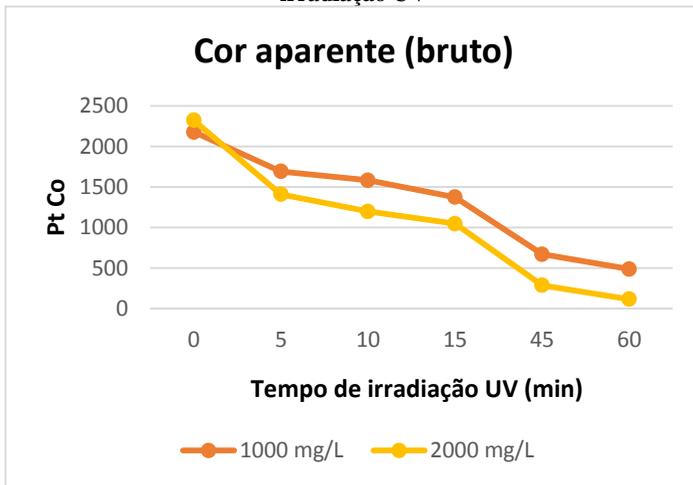
Para a concentração de 500 mg/L a eficiência foi de 80,05%, considerada já alta, mas as concentrações superiores, de 1000 e 2000 mg/L, ultrapassaram os 90%, alcançando 92,08% e 95,72% respectivamente, e também com concentrações inferiores a 100 Pt.Co.

Da mesma maneira, a eficiência da remoção de cor no efluente bruto alcançou percentagens elevadas. Para 1000 mgH₂O₂/L o percentual foi de 77,61% e para 2000 mgH₂O₂/L, a remoção foi de 94,98%. O fato da coleta das amostras ter ocorrido em época chuvosa na região (as coletas foram realizadas no início do mês de outubro de 2015), pode ter sido um fator preponderante para reduzir a quantidade de sólidos presentes nas amostras e afetar também alguns parâmetros devido à diluição proporcionada pela água da chuva. A figura 14 é uma fotografia das amostras coletadas, onde é possível perceber a redução da cor durante o processo oxidativo. E a figura 16 traz o comportamento da cor aparente para o efluente bruto.

Figura 14: Foto demonstrando a redução da cor durante o processo oxidativo



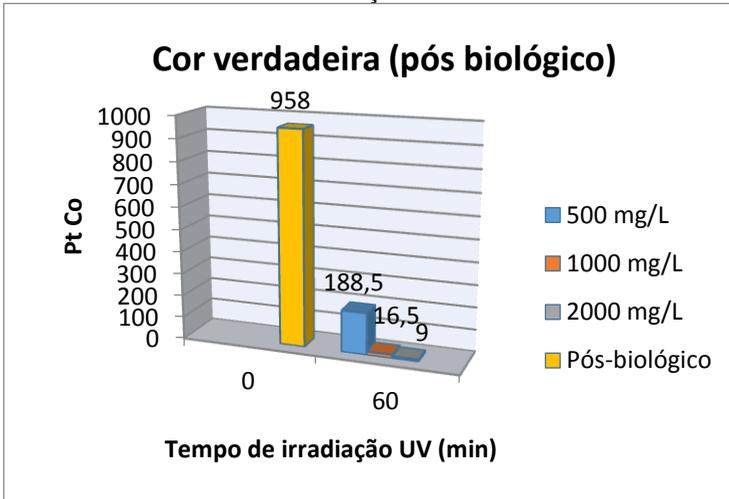
Figura 15: Variação da cor aparente do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV



A descoloração pode ser explicada pela capacidade do processo fotoquímico em quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região do Visível. (NAGEL-HASSEMER et al, 2012)

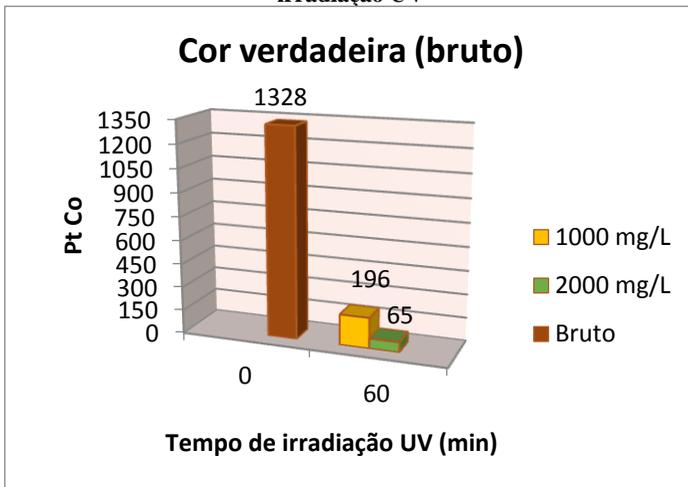
Como esperado os valores da cor verdadeira acompanharam aos da cor aparente e também obtiveram alta remoção com o processo oxidativo, e novamente destacando a maior remoção quando da utilização de maior concentração de peróxido de hidrogênio. Na figura 16 estão explicitados os valores obtidos, e os percentuais de remoção foram de 80,32%, 98,28% e 99,06% para as concentrações de peróxido 500, 1000 e 2000 mg/L respectivamente.

Figura 16: Variação da cor verdadeira do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV



Em relação ao efluente bruto às eficiências de remoção de cor verdadeira foram de 95,26% para a amostra contendo concentração de 2000 mg/L de H_2O_2 , e de 84,75% para a concentração de 1000 mg/L. A redução da cor verdadeira no efluente bruto pode ser vista na figura 17.

Figura 17: Variação da cor verdadeira do efluente bruto com 60 min de irradiação UV

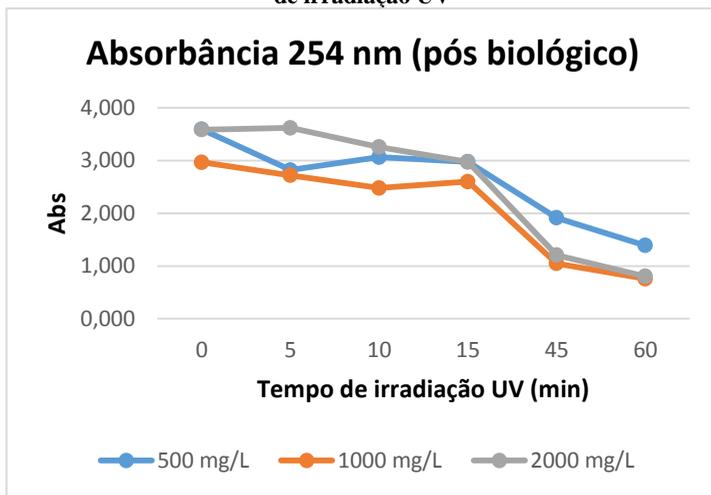


A permanência de valores elevados de absorvância na região ultravioleta, apresentados na figura 18, ainda que com alta eficiência de remoção, indica que grupos aromáticos permaneceram no efluente pós-processo oxidativo avançado UV/H₂O₂.

Através dos resultados pode-se observar que a irradiação UV promoveu diminuição percentual significativa desse parâmetro, o mesmo não foi observado nos estudos realizados por Alaton et al (2002), Araújo et al (2006) e Sadik e Nashed (2008).

Para o efluente do pós-biológico as eficiências foram de 61,35% 74,49% e 77,64%, respectivamente para as concentrações de 500, 1000 e 2000 mg/L do oxidante. Estes valores acompanharam também os valores obtidos para remoção da turbidez e cor, onde houve aumento de eficiência conforme a elevação da concentração de oxidante.

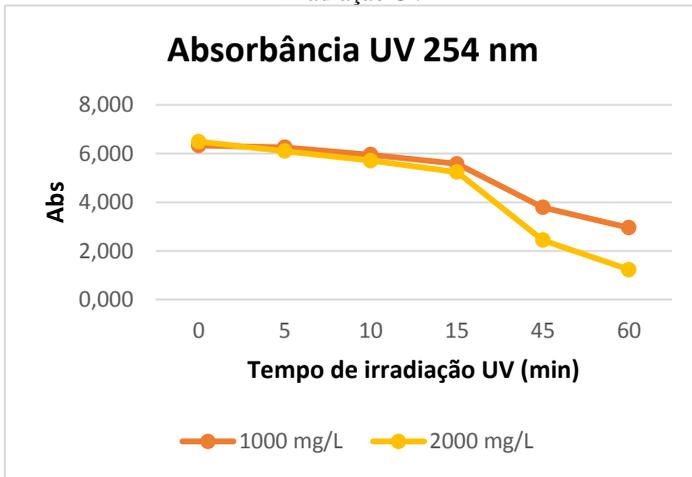
Figura 18: Variação da absorvância do efluente pós-biológico conforme tempo de irradiação UV



Em relação à absorvância das amostras do efluente bruto os valores obtidos foram, conseqüentemente, maiores em relação às amostras de pós-biológico, haja vista a maior dificuldade na remoção dos compostos aromáticos, justamente por estarem em maior concentração nesta condição de ausência de tratamento.

Os valores obtidos para 2000 e 1000 mg/L de H₂O₂ foram de 81% e 53,29% respectivamente. Na figura 19 são mostrados os valores de absorvância 254 nm (compostos aromáticos) das amostras de efluente bruto experimentadas.

Figura 19: Variação da absorvância do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV

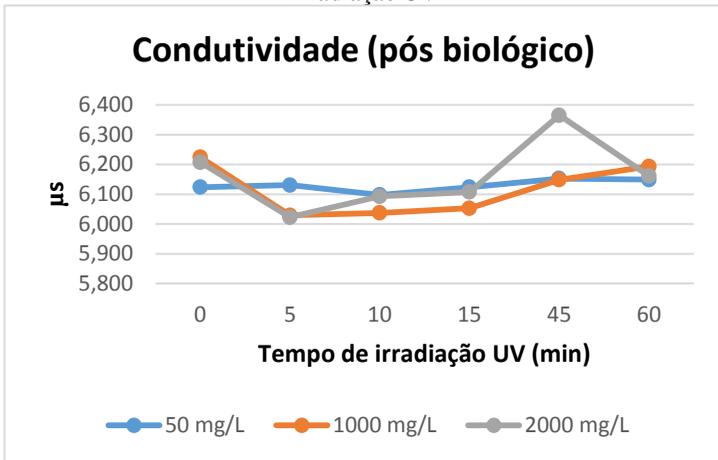


Em relação à condutividade, verificou-se certa constância durante o processo fotoquímico, indicando que houve manutenção de espécies iônicas na solução.

Tanto Souto (2009) quanto Ferraz (2010) relataram que existe uma forte correlação entre a condutividade e nitrogênio amoniacal total. Apesar de nitrogênio amoniacal não ter sido analisado nesta pesquisa, o tratamento biológico, realizado pela empresa, obteve grande remoção deste parâmetro e, portanto a redução proporcionada pelo processo diminuiu os valores médios de condutividade, assim como também a interferência do período chuvoso prévio à coleta de amostras, o que diluiu as mesmas e reduziu seus valores de condutividade.

Os valores da condutividade das amostras do efluente pós-biológico encontram-se na Figura 20.

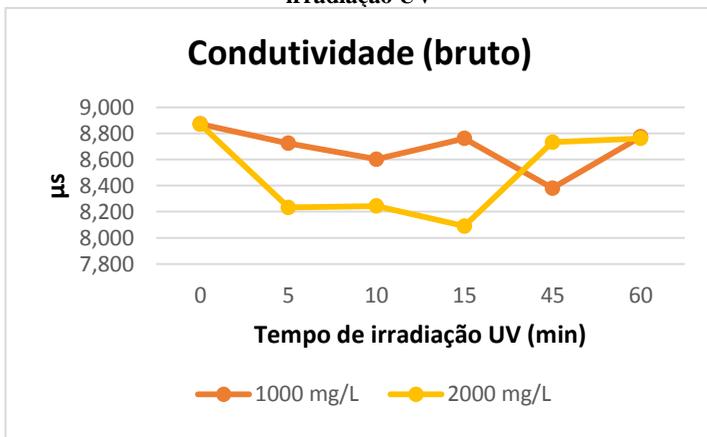
Figura 20: Variação da condutividade do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV



Apesar do aumento da temperatura e da mineralização de compostos, a condutividade das amostras tanto para o efluente tratado biologicamente, quanto para o efluente bruto, permaneceu numa certa faixa de constância, não apresentando variação significativa.

A figura 21 mostra os valores da condutividade das amostras de efluente bruto, de acordo com sua variação de tempo de exposição à radiação UV.

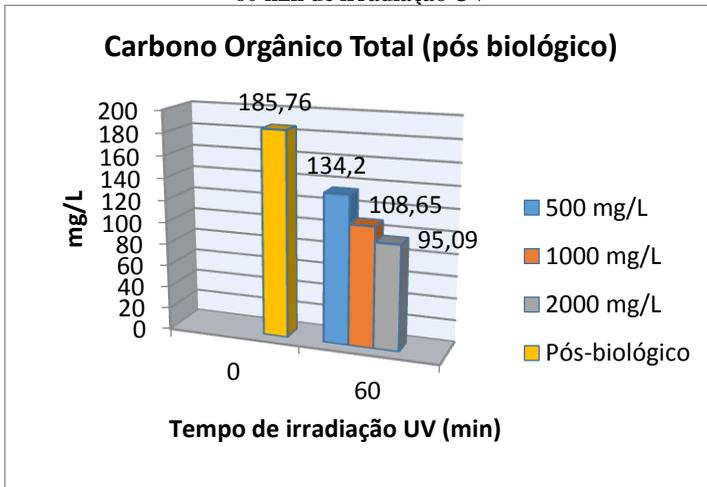
Figura 21: Variação da condutividade do efluente bruto conforme tempo de irradiação UV



A redução de COT no efluente proveniente do processo pós-biológico não obteve grandes percentuais, e isto pode ser explicado pelo fato que durante a descoloração, novas substâncias orgânicas podem ter sido formadas, as quais não são coloridas, mas que necessitam de maior tempo para sua degradação (KURBUS et al, 2003)

Para o efluente biologicamente tratado, os resultados da eficiência na remoção de carbono orgânico total foram de 27,76%, 41,51% e 48,81% respectivamente para as amostras com valores de 500, 1000 e 2000 mg/L de peróxido de hidrogênio. Estes resultados são observados na figura 22.

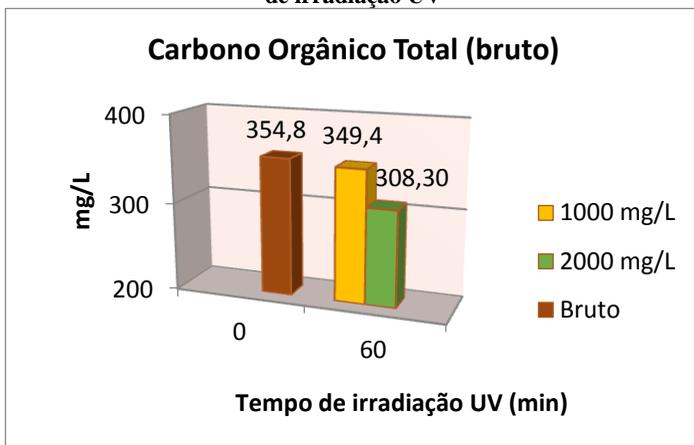
Figura 22: Variação do Carbono Orgânico Total do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV



A presença de COT no efluente do final do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ indica que o produto final não pôde ser completamente mineralizado em CO₂, muito em virtude da mineralização se iniciar somente quando a descoloração se encontra praticamente completa (GALINDO et al, 1999).

Especialmente nas amostras de efluente bruto, a remoção de matéria orgânica na forma de carbono não obteve grande êxito, as eficiências para 1000 e 2000 mg/L de H₂O₂ foram respectivamente de 1,52% e 13,11%, valores bem abaixo do efluente pós-biológico. Os valores encontram-se na figura 23.

Figura 23: Variação do Carbono Orgânico Total do efluente bruto com 60 min de irradiação UV



A elevada remoção de cor e a limitada remoção de matéria orgânica também foram observadas por Kurbus, Le Marechal e Voncina (2003).

O baixo índice de remoção de matéria orgânica é atribuído à oxidação incompleta dos compostos orgânicos, o que faz com que a mineralização total não aconteça. Almeida et al (2004) e Zanella et al (2003), observaram que a mineralização total só é possível quando se obtém alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente, através da transformação da carga inicial em subprodutos inertes, e menos tóxicos, ou mesmo chegar a CO_2 e H_2O .

Nas tabelas 8 e 9 estão apresentados os dados referentes à cromatografia iônica de acordo com a concentração de peróxido utilizada, para os efluentes pós-biológico e bruto respectivamente.

Tabela 8: Concentrações dos parâmetros mensurados pelo equipamento DIONEX para o efluente pós-biológico, após 60 min de irradiação UV

Parâmetro	Unidades	Concentração de H ₂ O ₂ utilizado (em mg/L)		
		500	1000	2000
Acetato	mg/L	10,56	18,11	21,87
Cloretos	mg/L	603,76	641,53	831,31
Fosfato	mg/L	5,05	5,34	5,29
Nitrato	mg/L	27,53	39,99	0
Nitrito	mg/L	386,55	418,71	525,32
Sulfato	mg/L	291,99	124,12	123,30

Tabela 9: Concentrações dos parâmetros mensurados pelo equipamento DIONEX para o efluente bruto

Parâmetro	Unidades	Bruto	Concentração de H ₂ O ₂ utilizado (em mg/L)	
			1000	2000
		t = 0 s	t = 60 s	t = 60 s
Acetato	mg/L	86,90	109,92	47,73
Cloretos	mg/L	650,69	602,23	523,53
Fosfato	mg/L	0	0	7,8
Nitrato	mg/L	0	0	0
Nitrito	mg/L	0	0	3,17
Sulfato	mg/L	55,13	53,58	74,91

Em relação às amostras experimentadas pós processo biológico, observou-se que a concentração de peróxido que favoreceu a maior remoção de íons de acetatos, cloretos e fosfatos, foi a de 500 mg/L, enquanto que para o nitrato e nitrito é possível identificar a ocorrência do processo de desnitrificação nas concentrações de 500 e 1000 mg/L onde ocorreu conversão do nitrito a nitrato, processo o qual não foi identificado na concentração de 2000 mg/L.

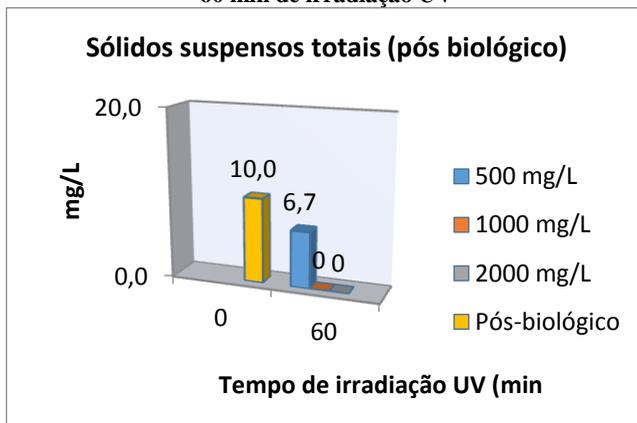
Já em relação ao sulfato, a concentração que apresentou valores deste parâmetro foi a 2000 mg/L, obtendo maior remoção.

Para as amostras do efluente bruto os melhores resultados quanto à remoção de acetatos e cloretos foi através da concentração de 2000 mg/L de oxidante, e os demais parâmetros, fosfato, nitrato, nitrito e sulfato, a melhor concentração em termos de remoção foi a de 1000

mg/L. Encontram-se no apêndice, os resultados relativos aos ensaios de cromatografia iônica.

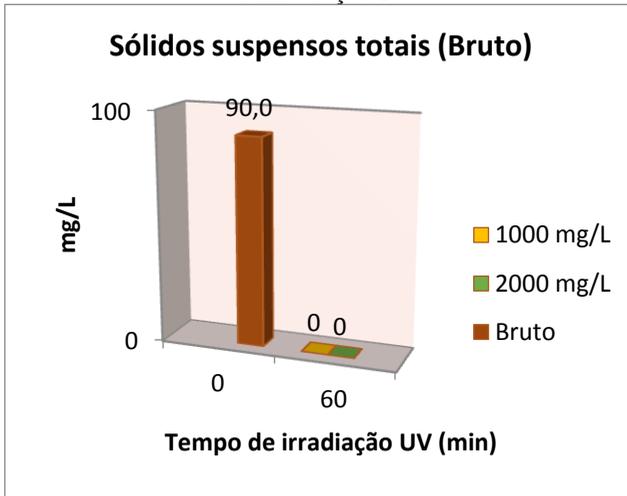
Em termos de sólidos suspensos totais apenas a concentração de 500 mg/L de H_2O_2 apresentou residual de sólidos, nas demais concentrações, após o processo oxidativo não foi registrada a presença destes sólidos, conforme comprova a figura 24.

Figura 24: Variação dos sólidos suspensos totais do efluente pós-biológico com 60 min de irradiação UV



Os sólidos suspensos totais para o experimento com efluente bruto foram totalmente removidos conforme ilustra a figura 25 que segue:

Figura 25: Variação dos sólidos suspensos totais do efluente bruto com 60 min de irradiação UV



De forma geral os parâmetros Cor aparente e verdadeira, Turbidez, absorvância e sólidos suspensos totais obtiveram percentuais bem elevados, demonstrando os principais benefícios da técnica de processos oxidativos avançados especificamente UV/H₂O₂. E a baixa remoção de carbono orgânico total era esperada, ainda que para o pós-biológico na concentração de 2000 mg/L de peróxido tenha alcançado remoção satisfatória, uma vez que este tipo de processo normalmente não apresenta elevada eficiência para este parâmetro.

Nas tabelas 10 e 11 encontram-se o resumo dos percentuais de remoção dos principais parâmetros analisados, do efluente pós-biológico e bruto respectivamente.

Tabela 10: Percentuais de remoção para as amostras de efluente pós-biológico em cada concentração de H_2O_2

Parâmetro	Unidades	Percentual de remoção (%)		
		500 mg/L de H_2O_2	1000 mg/L de H_2O_2	2000 mg/L de H_2O_2
Cor Aparente	Pt Co	80,05	92,08	95,72
Cor Verdadeira	Pt Co	80,32	98,28	99,06
Turbidez	NTU	66,02	76,87	78,25
UV 254 nm	Abs	61,35	74,49	77,64
COT	mg/L	27,76	41,51	48,81
SST	mg/L	33,33	100	100

Tabela 11: Percentuais de remoção para as amostras de efluente bruto em cada concentração de H_2O_2

Parâmetro	Unidades	Percentual de remoção (%)	
		1000 mg/L de H_2O_2	2000 mg/L de H_2O_2
Cor Aparente	Pt Co	77,61	94,98
Cor Verdadeira	Pt Co	84,75	95,26
Turbidez	NTU	24,79	79,14
UV 254 nm	Abs	53,29	81,00
COT	mg/L	1,52	13,11
SST	mg/L	100	100

6. CONCLUSÕES

O processo oxidativo avançado utilizando UV/H₂O₂ aplicado ao efluente lixiviado de aterro sanitário, mostrou-se eficiente e promissor, principalmente aplicado após o tratamento biológico.

O tratamento biológico é eficiente na remoção de amônia, matéria orgânica biodegradável em termos de DBO e da matéria quimicamente oxidada, em termos de DQO. Porém em termos de remoção de cor e compostos refratários, não apresenta boa eficiência, (ZOUBOULIS et al).

Foi observada, através dos resultados obtidos, a influência da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada, tendo-se alcançado melhores eficiências de remoção da maioria dos parâmetros na concentração de 2000 mg/L, tanto para a amostra referente ao pós-biológico, quanto para a do efluente bruto.

O processo também se mostrou uma importante alternativa aos métodos convencionais para o tratamento de substâncias resistentes à degradação, como por exemplo, compostos refratários. Jelonek e Neczaj (2012) observaram os mesmos aspectos e ainda acrescentaram que esta técnica também foi eficaz na redução de toxinas, DBO e DQO.

7. RECOMENDAÇÕES

Para aprofundamento do estudo da técnica é indicado maior tempo de ensaio (o tempo ensaiado foi de sessenta minutos), devido principalmente a constatação da existência de residual de peróxido no reator, o que indica que ainda existe oxidante no reator que pode promover ainda a oxidação de compostos.

Execução de um número maior de ensaios para obter resultados mais consistentes, mais claros e que possam trazer outros indicativos quanto ao funcionamento do processo oxidativo UV/H₂O₂, e sua eficiência no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, sobretudo em termos da remoção de compostos complexos, aromáticos, benzênicos, que atribuam toxicidade elevada ao efluente.

A identificação da concentração ideal para a remoção dos parâmetros visados. Isto pode ser feito através da utilização de uma variedade maior de concentrações de H₂O₂, especialmente de concentrações maiores à utilizada, visando encontrar em que concentração à eficiência passa a diminuir, pelo efeito inibidor que o excesso de peróxido pode causar no processo, diminuindo a eficiência

de degradação, pela redução na formação de radicais hidroxilas. A partir da identificação desta concentração é possível criar uma faixa onde o funcionamento deste processo oxidativo avançado é mais efetivo.

Os ensaios de DBO e DQO, que foram impossibilitados pela presença de residual de peróxido de hidrogênio após processo oxidativo, poderiam ser realizados caso removido este residual, tendo assim maiores resultados quanto a remoção da matéria orgânica e inorgânica.

No intuito de avaliar de maneira mais precisa o processo oxidativo UV/H₂O₂ é recomendado um estudo acerca da toxicidade nos efluentes amostrados, tanto antes da realização do ensaio, quanto após, tendo assim o comportamento deste parâmetro.

Outra recomendação interessante se trata da realização de um estudo de viabilidade econômica, no intuito de conhecer as reais possibilidades de utilização desta técnica em aterros sanitários, do investimento necessário, tempo de retorno do capital investido, custos de operação e manutenção, custos de mão de obra envolvida, dentre outros fatores econômicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 19 ed. New York, USA, 1998.

Anfruns, a., Gabarró, J., Gonzalez-Olmos, R., Puig, S., Balaguer, M. D., & Colprim, J. (2013). Coupling anammox and advanced oxidation-based technologies for mature landfill leachate treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 258-259, 27–34.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.027>

Avan, P. O. (1998). 5 Processos Oxidativos Avançados, 73–120.

Candiani, G., & da Silva, M. (2011). Análise do Biogás no Aterro Sanitário Caieiras. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 32(1), 69–77. <http://doi.org/10.5433/1679-0375.2011v32n1p69>

Cassano, D., Zapata, a., Brunetti, G., Del Moro, G., Di Iaconi, C., Oller, I., Mascolo, G. (2011). Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 250–257.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.098>

Chou, Y.-C., Lo, S.-L., Kuo, J., & Yeh, C.-J. (2013). Derivative mechanisms of organic acids in microwave oxidation of landfill leachate. *Journal of hazardous materials*, 254-255, 293–300.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.011>

Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., & Mota, M. (2010). Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 730–734.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.095>

De Moraes, J. L., & Zamora, P. P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 181–186.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.041>

Del Moro, G., Mancini, A., Mascolo, G., & Di Iaconi, C. (2013). Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chemical Engineering Journal*, 218, 133–137.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.086>

Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2006). Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, 40(20), 3683–94.
<http://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>

Deng, Y., & Ezyyske, C. M. (2011). Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research*, 45(18), 6189–6194. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.015>

Dergisi, F. B., Faculty, E., & Faculty, E. (2013). Treatment of Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes Kat 1 At 1 k Düzenli Depolama Sahas 1 S 1 z 1 nt 1 Suyunun İ leri Oksidasyon Yöntemleri ile Ar 1 t 1 m 1 Özet Landfilling is a common way of disposing solid waste . Leachate produced in landfill, 25(2), 51–64.

Do Nascimento Filho, I., Von Mühlen, C., & Caramão, E. B. (2001). Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por efs e CG/EM. *Quimica Nova*, 24(4), 554–556.
<http://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400017>

Kurniawan, T., Lo, W., & Chan, G. (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 80–100.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.010>

Li, W., Zhou, Q., & Hua, T. (2010). Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 1–10.
<http://doi.org/10.1155/2010/270532>

Maria, C., & Fernandez, D. ([s.d.]). Novas perspectivas na gestão do saneamento : apresentação de um modelo de destinação final de resíduos sólidos urbanos, 7(1), 91–105.

- Martins, C. L., & Helena, R. ([s.d.]). Performance of a sanitary landfill leachate treatment system with effluent recirculation Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente, 401–410.
- Matos, F. O., Moura, Q. L., Conde, G. B., Morales, G. P., & Brasil, É. C. (2011). Impactos Ambientais decorrentes do aterro sanitário da região metropolitana de Belém-PA: Aplicação de Ferramentas de Melhoria Ambiental. *Caminhos de Geografia*, 12(39), 297–305.
- Meeroff, D. E., Bloetscher, F., Reddy, D. V., Gasnier, F., Jain, S., McBarnette, A., & Hamaguchi, H. (2012). Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 299–307.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.028>
- Mohajeri, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Zahed, M. A., & Adlan, M. N. (2010). Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 749–758.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.099>
- Moravia, W. G., Amaral, M. C. S., & Lange, L. C. (2013). Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management*, 33(1), 89–101.
<http://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.009>
- Nagel-hassemer, M. E., Adriani, L., & Rubens, F. (2012). Processo Uv/H2 O2 Como Pós-Tratamento Para Remoção De Cor E Polimento Final Em Efluentes Têxteis, 35(5), 900–904.
- Naumczyk, J., Prokurat, I., & Marcinowski, P. (2012). Landfill Leachates Treatment by /UV, /, Modified Fenton, and Modified Photo-Fenton Methods. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1–9.
<http://doi.org/10.1155/2012/909157>
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. a. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater

decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141–4166. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

Pacheco, J. R. (2004). Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário, 97p. Recuperado de <http://hdl.handle.net/1884/649>

Pasqualini, L. N. (2010). Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Pieczykolan, B., Barbusiski, K., & Plonka, I. (2012). Cod removal from landfill leachate using H_2O_2 , uv radiation and combination these processes. *Environment Protection Engineering*, 38(3), 5–13. <http://doi.org/10.5277/EPE120301>

Poznyak, T., Bautista, G. L., Chaírez, I., Córdova, R. I., & Ríos, L. E. (2008). Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. *Journal of hazardous materials*, 152(3), 1108–14. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.098>

Primo, O., Rivero, M. J., & Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 834–842. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.053>

Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 468–493. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>

Rocha, E. M. R., Vilar, V. J. P., Fonseca, A., Saraiva, I., & Boaventura, R. A. R. (2011). Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, 85(1), 46–56. <http://doi.org/10.1016/j.solener.2010.11.001>

Smith, D. W., & Wang, F. (2003). Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment — a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2(6), 413–427. <http://doi.org/10.1139/s03-058>

Teixeira, C. P. D. A. B., & Jardim, W. D. F. (2004). Caderno temático. Caderno Temático, 03, 1–83.

Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1-2), 316–324.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023>

Toor, R., & Mohseni, M. (2007). UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*, 66(11), 2087–2095.
<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.043>

Vescovi, T., Coleman, H. M., & Amal, R. (2010). The effect of pH on UV-based advanced oxidation technologies – 1,4-Dioxane degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 75–79.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.001>

Vilar, V. J. P., Rocha, E. M. R., Mota, F. S., Fonseca, A., Saraiva, I., & Boaventura, R. a R. (2011). Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, 45(8), 2647–2658.
<http://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.019>

P. A. ZAGATTO, “Ecotoxicologia e desenvolvimento sustentável: Perspectivas para o século xxi”, in VI Encontro de Ecotoxicologia, Mini Curso: Ecotoxicologia Aquática, São~ Carlos-SP, Brasil, 2000.

Teixeira, C. P. D. A. B., & Jardim, W. D. F. (2004). Caderno temático. Caderno Temático, 03, 1–83.

9. APÊNDICES

Tabela 12: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 500 mg/L de H₂O₂

Variável de Análise	Unidades	Tempo de exposição à irradiação UV (minutos)					
		0	5	10	15	45	60
pH	-	7,52	7,41	7,28	7,11	6,80	6,64
Temperatura	°C	28,0	28,5	28,6	28,6	29,3	30,4
Cor Aparente	Pt Co	1281	844	1025	915	397	256
Cor Verdadeira	Pt Co	958	-	-	-	-	189
Condutividade	µs	6,124	6,131	6,098	6,124	6,153	6,149
Turbidez	NTU	17,20	14,60	13,80	13,60	9,07	5,85
UV 254 nm	Abs	3,593	2,821	3,065	2,978	1,916	1,389
COT	mg/L	185,76	-	-	-	-	134,2
SST	mg/L	10	-	-	-	-	6,67
Acetato	mg/L	-	-	-	-	-	10,56
Cloretos	mg/L	-	-	-	-	-	603,76
Fosfato	mg/L	-	-	-	-	-	5,05
Nitrato	mg/L	-	-	-	-	-	27,53
Nitrito	mg/L	-	-	-	-	-	1269,66
Sulfato	mg/L	-	-	-	-	-	291,99

Tabela 13: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 1000 mg/L de H₂O₂

Variável de Análise	Unidades	Tempo de exposição à irradiação UV (minutos)					
		0	5	10	15	45	60
pH	-	7,26	7,13	7,05	6,91	6,60	6,60
Temperatura	°C	27,4	28,1	28,7	28,9	29,4	30,0
Cor Aparente	Pt Co	1029	753	647	653	121	82
Cor Verdadeira	Pt Co	958	-	-	-	-	17
Condutividade	µs	6,224	6,029	6,038	6,053	6,149	6,194
Turbidez	NTU	19,00	16,85	17,20	18,60	5,54	4,40
UV 254 nm	Abs	2,968	2,720	2,479	2,600	1,049	0,757
COT	mg/L	185,76	-	-	-	-	108,65
SST	mg/L	10	-	-	-	-	0
Acetato	mg/L	-	-	-	-	-	18,11
Cloretos	mg/L	-	-	-	-	-	641,53
Fosfato	mg/L	-	-	-	-	-	5,34
Nitrato	mg/L	-	-	-	-	-	39,99
Nitrito	mg/L	-	-	-	-	-	1375,32
Sulfato	mg/L	-	-	-	-	-	124,12

Tabela 14: Parâmetros avaliados para o efluente pós-biológico, 2000 mg/L de H₂O₂

Variável de Análise	Unidades	Tempo de exposição à irradiação UV (minutos)					
		0	5	10	15	45	60
pH	-	7,21	6,98	6,83	6,70	6,39	6,39
Temperatura	°C	29,6	29,9	30,3	30,7	30,9	31,1
Cor Aparente	Pt Co	1239	755	621	427,5	82	53
Cor Verdadeira	Pt Co	958	-	-	-	-	9
Condutividade	µs	6,208	6,023	6,093	6,108	6,365	6,162
Turbidez	NTU	17,10	15,90	13,80	11,80	4,97	3,72
UV 254 nm	Abs	3,587	3,622	3,257	2,974	1,207	0,802
COT	mg/L	185,76	-	-	-	-	95,09
SST	mg/L	10	-	-	-	-	0
Acetato	mg/L	-	-	-	-	-	21,87
Cloretos	mg/L	-	-	-	-	-	831,31
Fosfato	mg/L	-	-	-	-	-	5,29
Nitrato	mg/L	-	-	-	-	-	0
Nitrito	mg/L	-	-	-	-	-	1725,47
Sulfato	mg/L	-	-	-	-	-	123,30

Tabela 15: Parâmetros avaliados para o efluente bruto, 1000 mg/L de H₂O₂

Variável de Análise	Unidades	Tempo de exposição à irradiação UV (minutos)					
		0	5	10	15	45	60
pH	-	7,36	7,41	7,37	7,35	7,24	7,19
Temperatura	°C	27,6	29,5	30,5	31,4	30,7	32,5
Cor Aparente	Pt Co	2178	1692	1584	1374	670	488
Cor Verdadeira	Pt Co	1285	-	-	-	-	196
Condutividade	µs	8,872	8,724	8,602	8,761	8,38	8,774
Turbidez	NTU	30,25	36,15	28,45	26,00	21,35	22,75
UV 254 nm	Abs	6,333	6,262	5,956	5,582	3,788	2,958
COT	mg/L	354,8	-	-	-	-	349,4
SST	mg/L	90	-	-	-	-	0
Acetato	mg/L	86,90	-	-	-	-	103,58
Cloretos	mg/L	650,69	-	-	-	-	619,36
Fosfato	mg/L	0	-	-	-	-	0
Nitrato	mg/L	0	-	-	-	-	0
Nitrito	mg/L	0	-	-	-	-	2,67
Sulfato	mg/L	55,13	-	-	-	-	378,65

Tabela 16: Parâmetros avaliados para o efluente bruto, 2000 mg/L de H₂O₂

Variável de Análise	Unidades	Tempo de exposição à irradiação UV (minutos)					
		0	5	10	15	45	60
pH	-	7,35	7,29	7,23	7,24	7,16	7,07
Temperatura	°C	27,0	28,5	29,0	30,0	30,0	30,5
Cor Aparente	Pt Co	2323	1410	1198	1048	288	117
Cor Verdadeira	Pt Co	1370	-	-	-	-	65
Condutividade	µs	8,870	8,233	8,244	8,089	8,733	8,761
Turbidez	NTU	36,05	31,5	28,35	27,00	21,15	7,52
UV 254 nm	Abs	6,493	6,102	5,708	5,244	2,441	1,234
COT	mg/L	354,8	-	-	-	-	308,3
SST	mg/L	90	-	-	-	-	0
Acetato	mg/L	86,90	-	-	-	-	47,73
Cloretos	mg/L	650,69	-	-	-	-	523,53
Fosfato	mg/L	0	-	-	-	-	7,8
Nitrato	mg/L	0	-	-	-	-	0
Nitrito	mg/L	0	-	-	-	-	10,42
Sulfato	mg/L	55,13	-	-	-	-	74,91

Figura 26: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto.

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Height μS	Amount
1	5,27	Acetato	M	0,071	0,390	0,7832
2	7,38	Cloreto	M	1,250	7,587	6,0153
3	18,87	Sulfato	BMB*	0,108	0,686	0,7153
TOTAL:				1,43	8,66	7,51

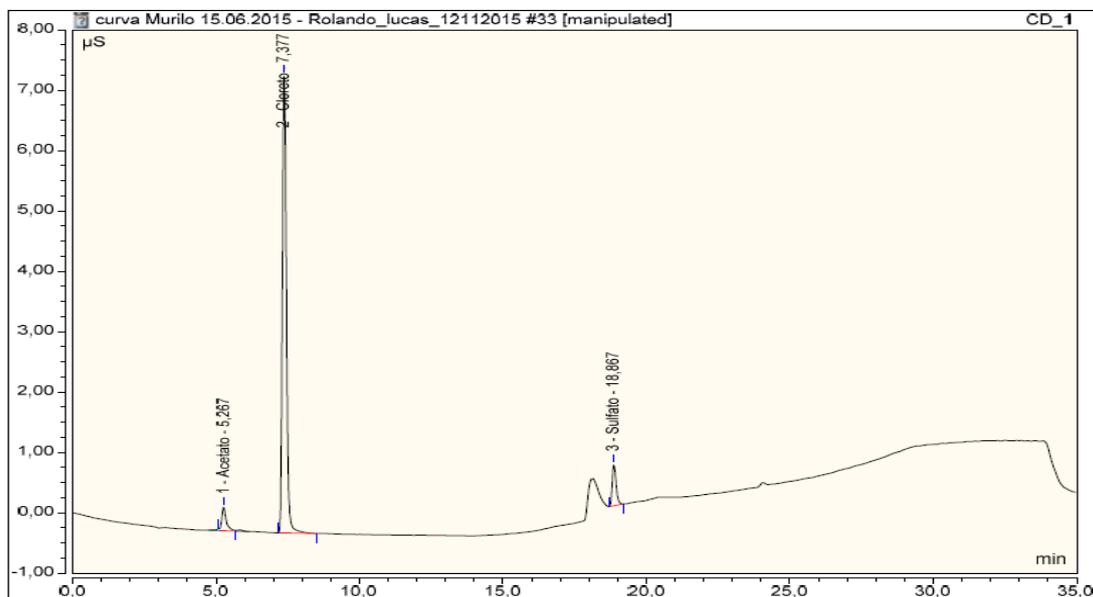


Figura 27: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H₂O₂

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	5,27	Acetato	BMB*	0,088	0,504	0,9724
2	7,39	Cloreto	M	1,323	7,926	6,3648
3	12,28	Nitrito	M	0,004	0,016	0,0267
4	18,84	Sulfato	BMB*	1,062	6,158	7,0371
TOTAL:				2,48	14,60	14,40

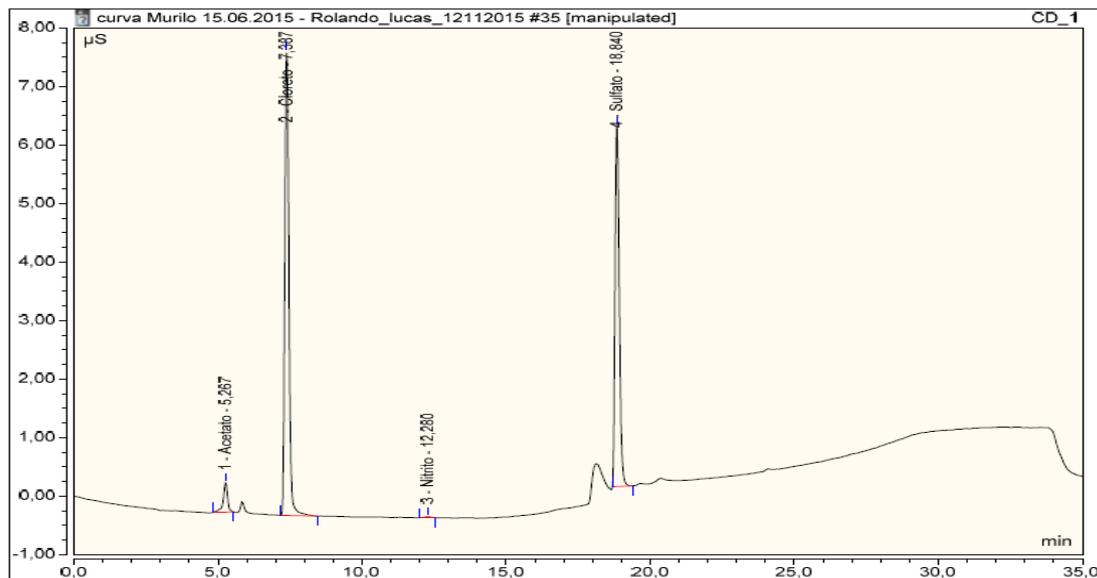


Figura 28: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H₂O₂, (duplicata)

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount
1	5,27	Acetato	M	0,100	0,523	1,0992
2	7,39	Cloreto	M	1,252	7,569	6,0223
3	18,89	Sulfato	BMB*	0,081	0,537	0,5358
TOTAL:				1,43	8,63	7,66

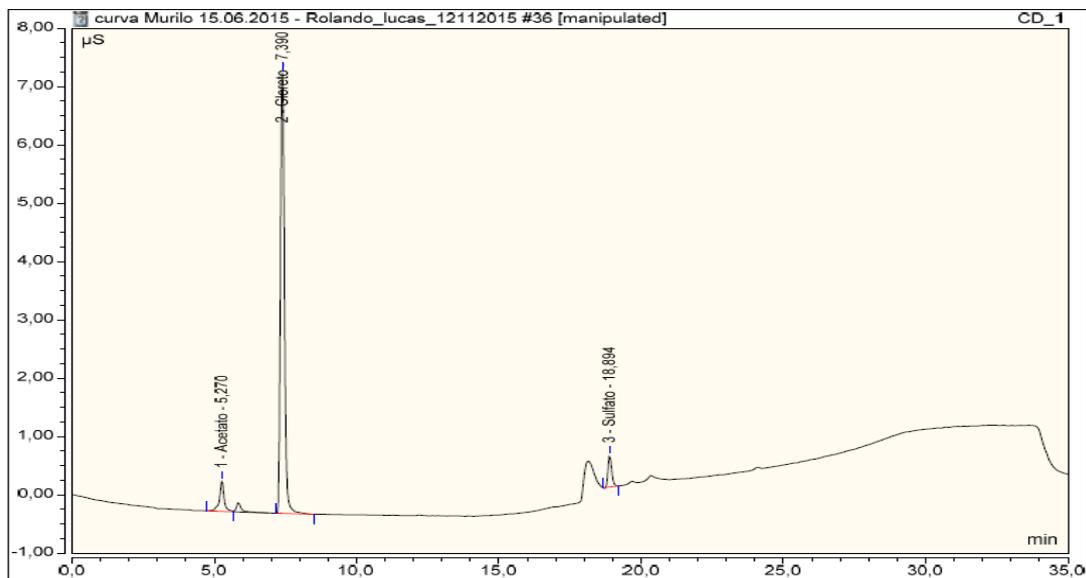


Figura 29: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H₂O₂

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S}^*\text{min}$	Height μS	Amount
1	5,85	Acetato	M	0,017	0,078	0,1819
2	7,39	Cloreto	M	1,127	6,923	5,4243
3	12,21	Nitrito	M	0,029	0,114	0,1794
4	18,88	Sulfato	BMB*	0,133	0,834	0,8782
TOTAL:				1,31	7,95	6,66

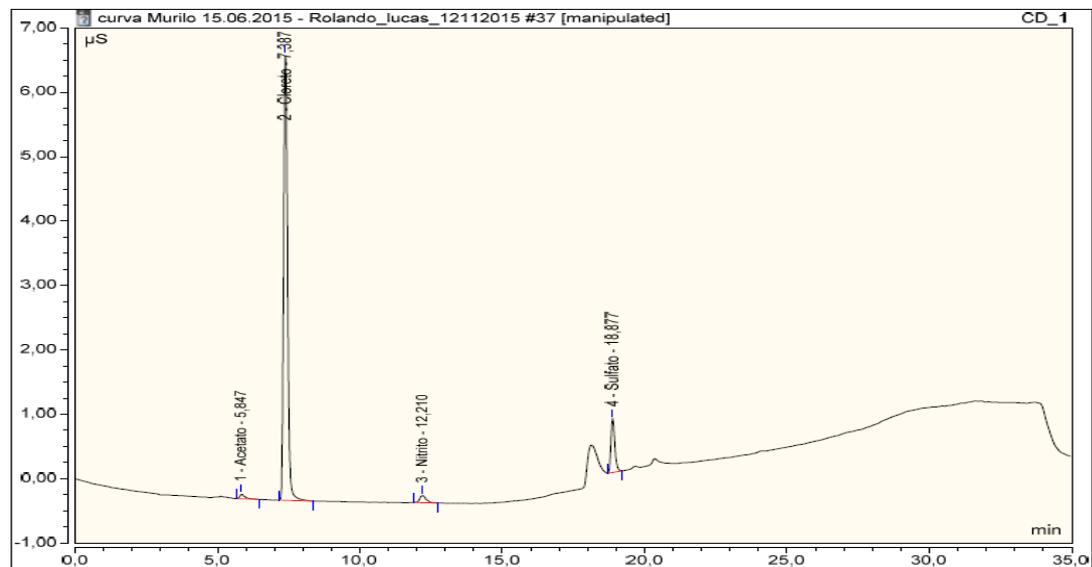


Figura 30: Resultados cromatografia iônica, efluente bruto, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H₂O₂, (duplicata)

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S}^{\cdot}\text{min}$	Height μS	Amount
1	5,26	Acetato	M	0,070	0,423	0,7726
2	7,39	Cloreto	M	1,049	6,467	5,0463
3	12,22	Nitrito	M	0,005	0,015	0,0290
4	18,89	Sulfato	BMB*	0,094	0,596	0,6199
5	24,09	Fosfato	M	0,009	0,041	0,0780
TOTAL:				1,23	7,54	6,55

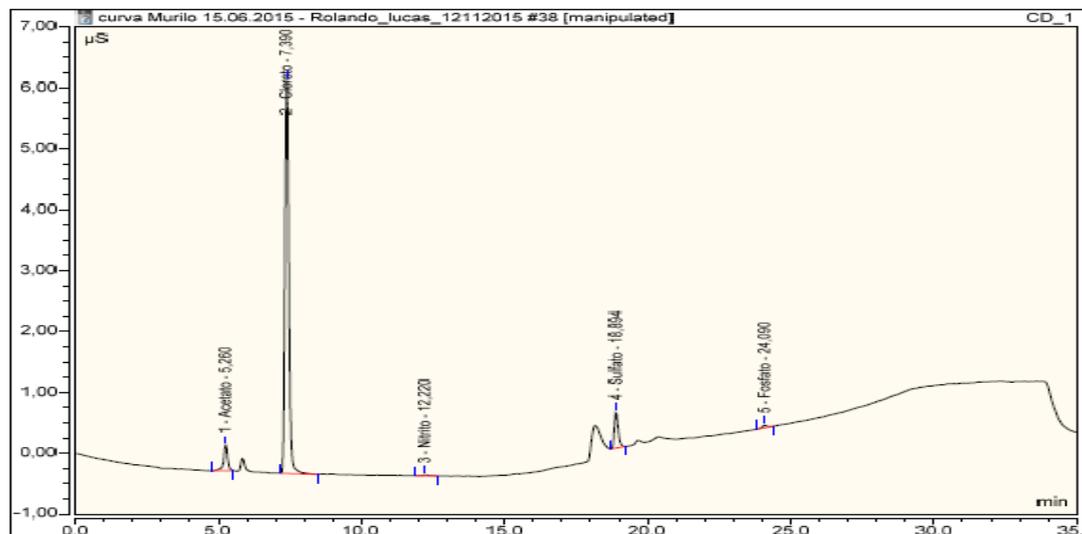


Figura 31: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H_2O_2

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu S \cdot min$	Height μS	Amount
1	5,26	Acetato	BMS*	0,111	0,727	1,2173
2	7,44	Cloreto	M	10,031	56,392	48,2853
3	11,89	Nitrito	M	16,967	45,349	104,2254
4	12,71	Nitrato	M	0,430	1,160	3,9985
5	18,80	Sulfato	M	3,187	15,314	21,1160
6	24,06	Fosfato	M	0,058	0,247	0,5337
TOTAL:				30,78	119,19	179,38

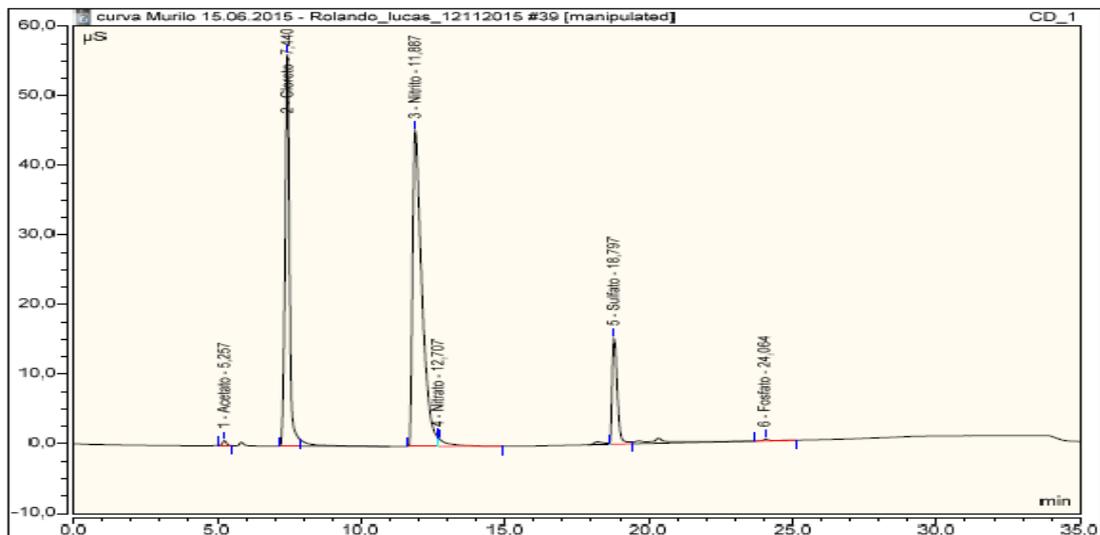


Figura 32: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 1000 mg/L de H_2O_2 , (duplicata)

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu S \cdot min$	Height μS	Amount
1	5,25	Acetato	M	0,218	1,075	2,4046
2	7,47	Cloreto	M	16,636	89,389	80,0414
3	11,79	Nitrito	BMB*	27,811	66,013	170,8389
4	18,87	Sulfato	BMB*	0,560	3,479	3,7071
TOTAL:				45,22	159,94	256,99

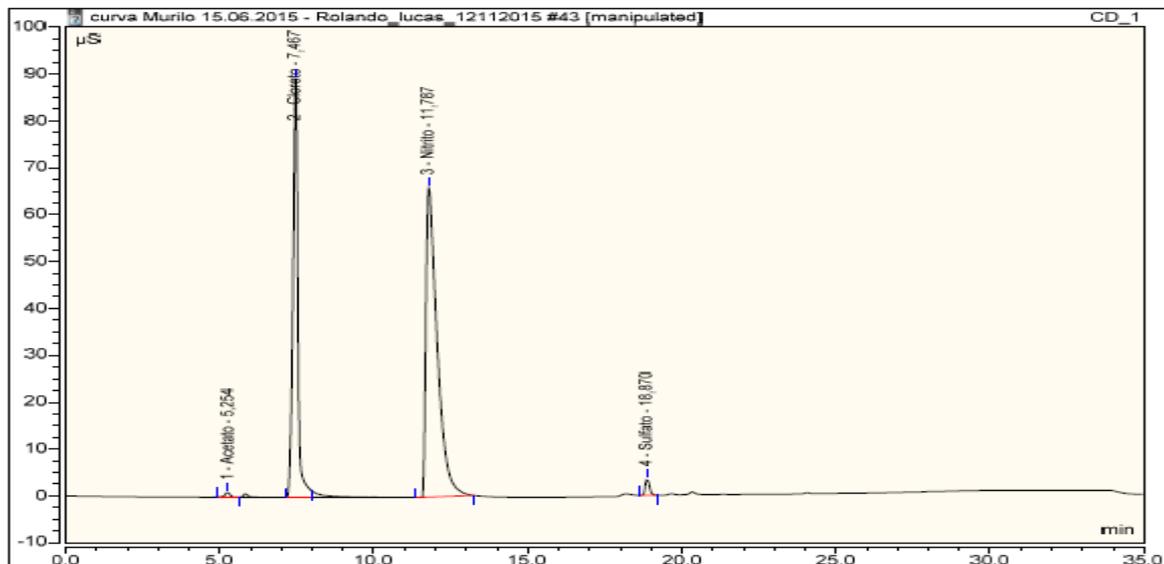


Figura 33: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 500 mg/L de H_2O_2

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu S \cdot min$	Height μS	Amount
1	5,25	Acetato	M	0,085	0,346	0,7141
2	7,43	Cloreto	M	6,712	36,779	32,2926
3	11,98	Nitrito	M	11,028	31,950	67,7437
4	13,15	Nitrato	M	0,296	0,208	2,7526
5	18,71	Sulfato	BMB*	8,410	32,384	66,7165
TOTAL:				26,51	101,64	159,22

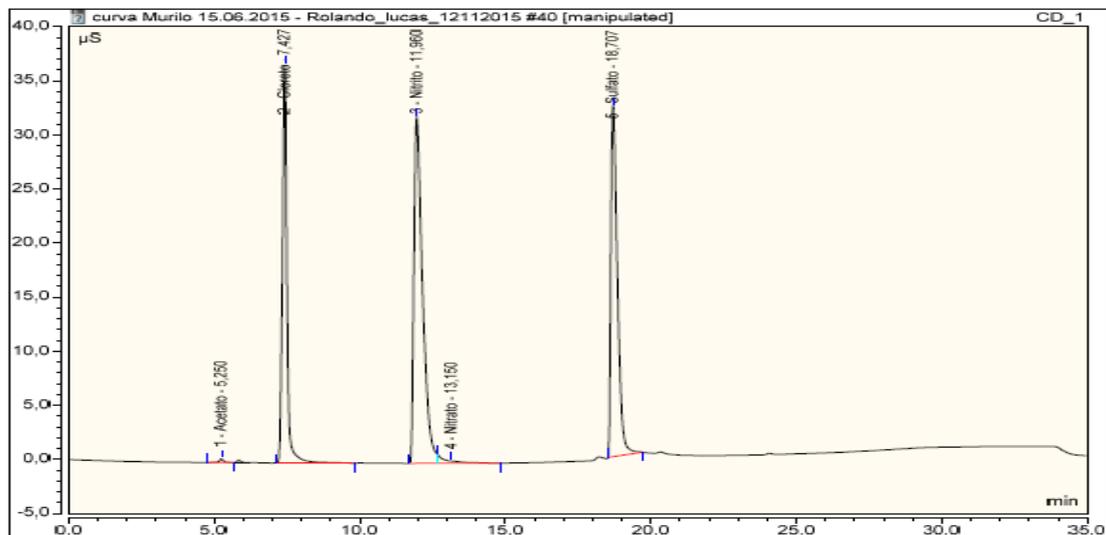


Figura 34: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 500 mg/L de H₂O₂, (duplicata)

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu\text{S}^*\text{min}$	Height μS	Amount
1	5,26	Acetato	M	0,127	0,703	1,3986
2	7,47	Cloreto	M	18,386	97,659	88,4603
3	11,76	Nitrito	M	30,310	70,806	186,1887
4	18,89	Sulfato	M	0,405	2,169	2,6805
5	24,07	Fosfato	M	0,055	0,259	0,5052
TOTAL:				49,28	171,80	279,23

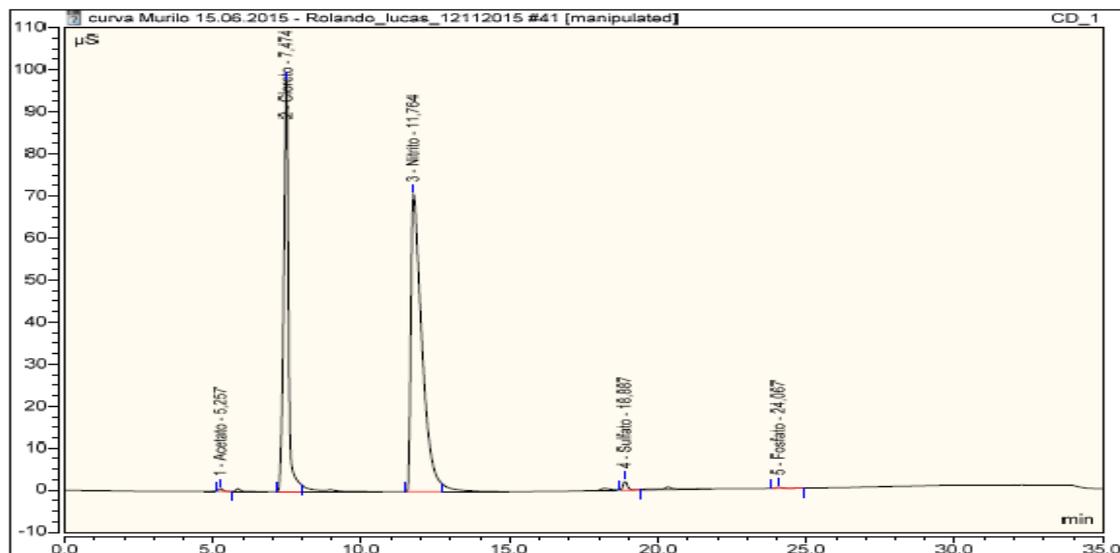


Figura 35: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H_2O_2

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area $\mu S \cdot min$	Height μS	Amount
1	5,25	Acetato	M	0,150	0,913	1,6559
2	7,46	Cloreto	M	16,453	88,424	79,1617
3	11,79	Nitrato	M	27,381	65,534	168,1990
4	18,85	Sulfato	M	1,372	7,569	9,0873
5	24,06	Fosfato	M	0,055	0,264	0,5007
TOTAL:				45,41	162,71	258,60

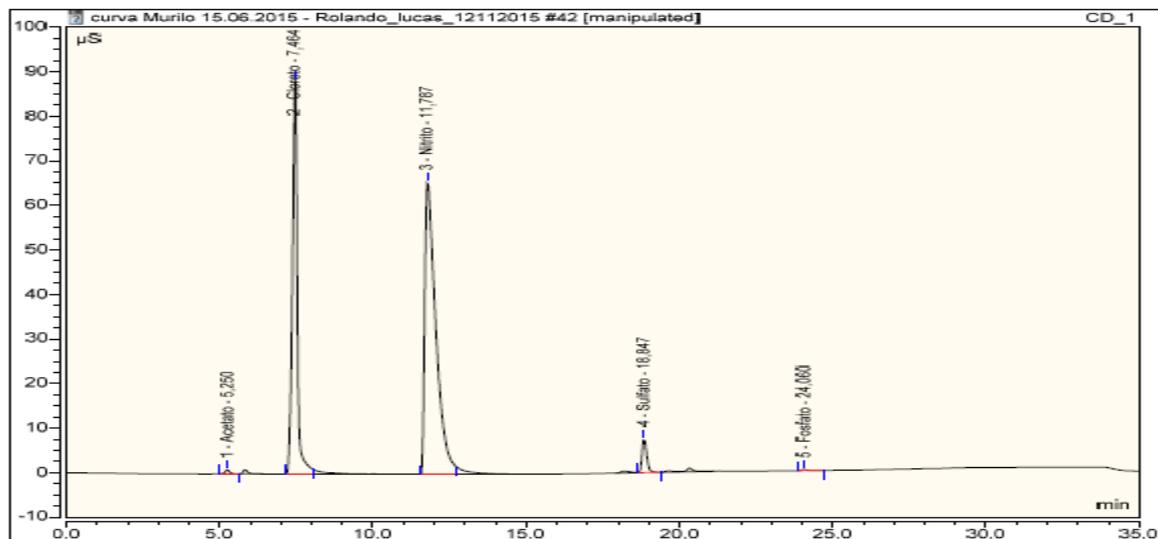


Figura 36: Resultados cromatografia iônica, efluente pós-biológico, 60 min de irradiação UV, e concentração de 2000 mg/L de H_2O_2 , (duplicata)

No.	Time min	Peak Name	Peak Type	Area μS^*min	Height μS	Amount
1	5,25	Acetato	M	0,247	1,290	2,7188
2	7,47	Cloreto	M	18,103	95,191	87,0993
3	11,77	Nitrito	BMB*	28,797	68,710	176,8950
4	18,82	Sulfato	M	2,351	11,931	15,5735
5	24,06	Fosfato	M	0,081	0,298	0,5577
TOTAL:				49,56	177,42	282,84

