



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Civil
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

MARIA MONIZE DE MORAIS

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE
LIXIVIADOS NA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

RECIFE

2018

MARIA MONIZE DE MORAIS

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LIXIVIADOS NA
EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior.

Recife

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Neide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

M827i Morais, Maria Monize de.

Influência das características físico-químicas de lixiviados na eficiência de tratamentos por processos oxidativos avançados / Maria Monize de Morais. – Recife, 2018.

126 fol. il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Aterros sanitários. 3. Tecnologia ambiental. 4. Resíduos sólidos. 5. Poluição. 6. Meio ambiente. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Albuquerque Junior, Eden Cavalcanti de (Coorientador). III. Título.

624 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2018/ 208



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LIXIVIADOS NA
EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

defendida por

Maria Monize de Moraes

Considera a candidata APROVADA

Recife, 27 de março de 2018

Orientador - Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho – UFPE
Coorientador – Prof. Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior – ITEP

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho - UFPE
(orientador)

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos – UFC
(examinador externo)

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite – UEPB
(examinador externo)

Prof. Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias – UFRPE
(examinador externo)

Prof.^a Dr.^a Yana Batista Brandão – UFRPE
(examinadora externa)

DEDICO

Ao meu amado Deus, por sua maravilhosa graça.
Ao meu marido, Italo, que sempre me motivou,
me ajudou e me acalmou com suas palavras de
amor. Dedico também aos meus pais, João e
Maria, que sempre batalharam para me dar a
melhor educação, amor e carinho. Ao meu irmão,
Arlindo, e minhas irmãs, Ângela, Rosilene e
Monyk, que sempre foram e serão exemplos de
amor e determinação para mim. À minha irmã de
coração, Geysiane, a quem admiro e amo tanto.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado Deus, por sua maravilhosa graça, “favor imerecido”, por todos os momentos que me proporcionou, sejam eles bons ou ruins, o importante é que me tornaram quem sou e me fizeram chegar até aqui.

Ao meu esposo, Italo Campos, que tem acompanhado minha trajetória desde os estudos para o vestibular, por todo amor, incentivo e compreensão, me ajudando a alcançar mais um sonho na minha vida.

Aos meus pais, João e Maria, por todo amor, pela educação que me proporcionaram e pelo apoio que sempre me deram.

A minha prima-irmã, Geysiane Augusta, que foi essencial para que eu pudesse atingir mais essa etapa da minha vida. Pois, além de ter me ajudado tanto no desenvolvimento da pesquisa, proporcionou momentos de muitas boas risadas no laboratório.

Ao meu orientador, Professor Maurício Motta, por acreditar em mim, pela amizade, paciência e serenidade, apoio e contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho e por ter compartilhado seus conhecimentos comigo de forma generosa.

Ao meu coorientador, Professor Jorge Cavalcanti, por ter sido tão generoso em compartilhar seus conhecimentos comigo e por ter me ajudado tanto, sendo também muito importante para a conclusão desse trabalho.

Ao meu coorientador, Eden Cavalcanti, por todo apoio e por ter me ajudado no desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus irmãos, Arlindo, Ângela, Rosilene e Monyk, pela motivação e carinho, também aos meus sobrinhos por todos os momentos de descontração e felicidade. Também aos meus cunhados, em especial ao cunhado Diego pelo apoio.

À minha tia Cilene e aos sogros, Isabel e Campos, por tanto amor e carinho dispensado a mim.

A todos os representantes dos aterros sanitários que contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa, permitindo que as coletas fossem realizadas.

Aos meus amigos Luiz Zoby, Luiz Martins Pereira, Lara Menezes e Dainy Silva pela amizade e ajuda no laboratório.

A todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

A principal forma de destinação de resíduos sólidos, no Brasil, são os aterros sanitários. Nos aterros, os resíduos são estabilizados por micro-organismos, gerando subprodutos que podem causar impactos negativos à qualidade do meio ambiente. O lixiviado é um dos subprodutos gerados e pode ser definido como o produto da água que infiltrou através dos depósitos de resíduos, com o produto da decomposição microbiana. Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas ao tratamento de lixiviados. Dentre estas, os processos oxidativos avançados (POA). O objetivo do trabalho foi avaliar a influências das características físico-químicas de lixiviados gerados em aterros situados nas Regiões de Desenvolvimento do Agreste, Mata Sul e Metropolitana do Recife, do estado de Pernambuco, na eficiência de tratamentos por POA. Para tanto, foram coletadas amostras de lixiviados nos aterros sanitários situados nas cidades de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada, Igarassu e no aterro da Muribeca. Buscando investigar melhor as características físico-químicas dos lixiviados gerados nos aterros sanitários, foram realizadas duas coletas em cada aterro: abril de 2016 e fevereiro de 2017. Todo material coletado foi analisado quanto aos parâmetros físico-químicos. Nos lixiviados coletados no ano de 2016 foi aplicado o processo foto-Fenton solar, utilizando reator batelada em escala de bancada. Nos lixiviados coletados em 2017 foram aplicados tratamentos por POA em reator denominado “reator fotocatalítico de recirculação”, uma unidade piloto construída na UFPE. Os tratamentos aplicados foram: foto-Fenton com lâmpada UV, fotocatalise heterogênea TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Esses tratamentos foram otimizados. Para tanto foi utilizado sempre o lixiviado coletado no mês de fevereiro de 2017 no aterro de Igarassu. Foi realizado também um planejamento fatorial 2^2 . O tratamento de fotocatalise com TiO_2 (TiO_2/UV), a otimização foi a partir de um estudo da remoção DQO em função tempo, determinado assim o melhor tempo de tratamento. No tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para otimização também foi realizado um planejamento fatorial 2^2 e o tempo de tratamento foi o mesmo determinado na otimização da fotocatalise TiO_2/UV . O ponto ótimo foi aplicado para os tratamentos dos demais lixiviados e a eficiência foi estudada em função das características físico-químicas. No foto-Fenton solar foram observadas eficiências de remoção acima de 80% de Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a maioria dos lixiviados. O foto-Fenton com lâmpada UV, realizado na unidade piloto foram identificadas remoções em torno de 60% de DQO. No tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ as remoções foram em torno de 52,8%, variando muito em função do lixiviado estudado. Foram realizados também testes de toxicidades nos lixiviados tratados pela condição ótima de cada processo. Na fotocatalise TiO_2/UV foi avaliada a degradação da matéria orgânica em função do tempo em três faixas de pH e a melhor eficiência de remoção encontrada (67%) no lixiviado de Igarassu foi em pH 4 durante 210 minutos de reação. Em geral, as eficiências de remoção de DQO variaram em função do tipo de tratamento aplicado e das características do lixiviado. Em alguns lixiviados houve diminuição significativa da toxicidade após o lixiviado tratado.

Palavras-Chave: Aterros sanitários. Tecnologia ambiental. Resíduos sólidos. Poluição. Meio ambiente.

ABSTRACT

Main form of solid waste disposal in Brazil is landfills. In landfills, the waste is stabilized by micro-organisms, generating by-products that can negatively impact the quality of the environment. Leachate is one of the by-products generated and can be defined as the product of the water that has infiltrated through the waste deposits with the product of microbial decomposition. There are several techniques that can be applied to leachate treatment. Among these, advanced oxidative processes (AOP). The objective of this work was to evaluate the influence of the physical and chemical characteristics of leachate generated in landfills located in the Agreste, Mata Sul and Metropolitan Areas of Recife, state of Pernambuco, in the efficiency of treatments by POA. For this purpose, leachate samples were collected at the sanitary landfills located in Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada, Igarassu and at the Muribeca landfill. In order to better investigate the physicochemical characteristics of the leachate generated in landfills, two landfills were collected in each landfill: April 2016 and February 2017. All collected material was analyzed for physical-chemical parameters. In the leachate collected in the year 2016 the solar photo-Fenton process was applied, using a bench scale batch reactor. In the leachates collected in 2017, POA treatments were applied in a reactor called "recirculation photocatalytic reactor", a pilot unit built at UFPE. The treatments applied were: photo-Fenton with UV lamp, TiO_2/UV heterogeneous photocatalysis and $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. These treatments were optimized. For that, leachate collected in the month of February 2017 at the Igarassu landfill was used. A 2^2 factorial design was also performed. The treatment of photocatalysis with TiO_2 (TiO_2/UV), the optimization was from a study of COD removal in time function, thus determined the best treatment time. In the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ treatment for optimization, a 2^2 factorial design was also carried out and the treatment time was the same as that determined in the optimization of TiO_2/UV photocatalysis. The optimum point was applied for the treatments of the other leachates and the efficiency was studied according to the physico-chemical characteristics. In the photo-Fenton solar, removal efficiencies above 80% of Chemical Oxygen Demand (COD) were observed for most leachates. The photo-Fenton with UV lamp, performed in the pilot unit were identified 60% COD removal. In the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ treatment the removals were around 52.8%, varying greatly as a function of the leachate studied. Toxicity tests were also carried out on the leachates treated by the optimum condition of each process. In the TiO_2/UV photocatalysis the degradation of the organic matter as a function of time in three pH ranges was evaluated and the best removal efficiency (67%) found in the Igarassu leachate was at pH 4 during 210 minutes of reaction. In general, the COD removal efficiencies varied according to the type of treatment applied and the characteristics of the leachate. In some leachates there was a significant decrease in toxicity after treated leachate.

Keywords: Sanitary landfills. Environmental technology. Solid waste. Pollution. environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das principais etapas do processo fermentativo anaeróbio.....	22
Figura 2 - Estrutura hipotética bidimensional dos ácidos húmicos.....	24
Figura 3 - Estrutura hipotética bidimensional dos ácidos fúlvicos.	25
Figura 4 - Diferentes combinações sistema de tratamento de lixiviação de aterro sanitário. .	30
Figura 5 - Critérios para escolha do tratamento de lixiviado.	31
Figura 6 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor.....	43
Figura 7 - Fluxograma da pesquisa... ..	50
Figura 8 - Mapa de localização geográfica dos aterros onde foram realizadas as coletas de lixiviado.....	52
Figura 9 - Etapas do processo POA/Foto-Fenton Solar.	55
Figura 10 - Reatores sob a radiação solar.....	56
Figura 11 - Desenho esquemático do reator fotocatalítico de plano inclinado	59
Figura 12 - Configuração experimental.....	60
Figura 13 - Média da precipitação acumulada nos meses que antecederam as coletas.....	71
Figura 14 - Representação gráfica das CP's para as características dos lixiviados.....	73
Figura 15 - Escores das amostras das CP1 e CP2 para as coletas de lixiviado.	74
Figura 16 - Escores das amostras das CP1 e CP2 para as características físico-químicas comparadas.	74
Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO na menor (1:20) e na maior concentração de ferro (1:5).	76
Figura 18 - Concentração de DQO e percentual de remoção em função do tempo.	79
Figura 19 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual em função do tempo.....	80
Figura 20 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise da remoção de DQO pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.	84
Figura 21 - Influência das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na eficiência de remoção de DQO pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.....	85
Figura 22 - Superfície de Resposta – E%DQO - eficiência de remoção de DQO, para processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.	86

Figura 23 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.	87
Figura 24 - Influência das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.....	88
Figura 25 - Superfície de Resposta – concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.	89
Figura 26 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram no volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.	90
Figura 27 - Influência linear das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} no volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.	91
Figura 28 - Superfície de Resposta - Volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.	92
Figura 29 - DQO nos lixiviados brutos e tratados pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.	94
Figura 30 - Eficiência de remoção de DQO em cada lixiviado tratado pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.	94
Figura 31 - Volume de lodo gerado por cada lixiviado tratado pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.	96
Figura 32 - Degradação de DQO em pH 4,0 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.	97
Figura 33 - Degradação de DQO em pH 6 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.	98
Figura 34 - Degradação de DQO em pH 8 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.	98
Figura 35 - Remoção DQO em função do tempo no tratamento por fotocatalise heterogênea.	99
Figura 36 - Eficiência de remoção de DQO dos lixiviados tratados pelo processo otimizado da fotocatalise com TiO_2	100

Figura 37 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise eficiência de remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ , no tempo de 210 minutos.	104
Figura 38 - Influência do pH e da concentração de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	104
Figura 39 - Superfície de Resposta – E(%)DQO – Eficiência de Remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	105
Figura 40 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na concentração de H ₂ O ₂ residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ , no tempo de 210 minutos.	107
Figura 41 - Influência do pH e da concentração inicial de H ₂ O ₂ no peróxido de hidrogênio residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	108
Figura 42 - Superfície de Resposta – concentração de H ₂ O ₂ residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	108
Figura 43 - Eficiência de remoção de DQO com e sem a influência do H ₂ O ₂ residual.	110
Figura 44 - Efeito do lixiviado tratado nas sementes de alface.	111
Figura 45 - Comparação das remoções de DQO pelos tratamento aplicados.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos lixiviados de alguns locais do mundo.	25
Tabela 2 - Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiros.	26
Tabela 3 - Características do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases de degradação biológica.	27
Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados em aterros.	27
Tabela 5 - Potencial padrão de redução dos oxidantes comuns.	34
Tabela 6 - Classificação de POA convencionais	35
Tabela 7 - Resultados de alguns trabalhos que aplicaram o processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado.	41
Tabela 8 - Experiências da aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes.	45
Tabela 9 - Localização geográfica e distância de cada aterro onde foram coletadas as amostras de lixiviado.	52
Tabela 10 - Métodos empregados na determinação dos parâmetros físico-químicos dos lixiviados.	54
Tabela 11 - Radiação solar média dos dias de realização do experimento.	57
Tabela 12 - Concentração dos reagentes utilizada no processo POA/Foto-Fenton Solar.	57
Tabela 13 - Planejamento experimental 2 ² para o processo foto-Fenton com lâmpada UV. ..	61
Tabela 14 - Planejamento experimental para fotocatalise TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.	63
Tabela 15 - Caracterização físico-química dos lixiviados.	68
Tabela 16 - Análise de metais pesados nos lixiviados coletados no ano de 2017.	72
Tabela 17 - Resultados da DQO dos lixiviados brutos e tratados em diferentes razões FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂	75
Tabela 18 - Valores do DQO obtidos experimentalmente a partir do estudo da oxidação do lixiviado de Igarassu.	78
Tabela 19 - Concentração de DQO com e sem a interferência do H ₂ O ₂ residual.	81
Tabela 20 - Média dos resultados do planejamento fatorial do tratamento por foto-Fenton com lâmpada UV para o lixiviado de Igarassu.	82
Tabela 21 - Análise de Variância (ANOVA) para a eficiência de remoção de DQO.	83
Tabela 22 - Análise de Variância (ANOVA) para concentração de H ₂ O ₂ residual.	87

Tabela 23 - Análise de Variância (ANOVA) para o volume de lodo gerado no tratamento...	90
Tabela 24 - Concentrações dos reagentes utilizados no tratamento dos lixiviados.....	93
Tabela 25 - Valores da [H ₂ O ₂] no lixiviado tratado e o desconto na DQO.....	93
Tabela 26 - Resultados do planejamento fatorial do tratamento por UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ para o lixiviado de Igarassu.....	102
Tabela 27 - Análise de Variância (ANOVA) para a eficiência de remoção de DQO.	103
Tabela 28 - Análise de Variância (ANOVA) para a concentração de H ₂ O ₂ residual.....	106
Tabela 29 - Concentrações de peróxido de hidrogênio e desconto na DQO.....	109
Tabela 30 - Testes de toxicidade dos lixiviados brutos e tratados pelos processos oxidativos avançados realizados no reator fotocatalítico de plano inclinado.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACP Análise de Componentes Principais

ANOVA Análise de Variância

APHA American Public Health Association

CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CF Coagulação/Floculação

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

CTR Central de Tratamento de Resíduos

DQO_T Demanda Química de Oxigênio Total

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

ETL Estação de Tratamento de Lixiviado

GPTA Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais

PE Pernambuco

PNRS Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA Processos Oxidativos Avançados

SST Sólidos Suspensos Totais

ST Sólidos Totais

UV Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)	20
2.1.1	Destinação final de RSU	20
2.1.2	Fases da Degradação de RSU em Aterro Sanitário	21
2.2	LIXIVIADO	23
2.2.1	Características Qualitativas e Quantitativas de Lixiviados	23
2.2.2	Impactos Ambientais Causados pela Decomposição dos RSU	28
2.3	TRATAMENTO DE LIXIVIADOS	28
2.3.1	Tratamento físico-químico	31
2.3.1.1	Coagulação/floculação	32
2.3.1.2	Precipitação química	33
2.4	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)	33
2.4.1	Processo Foto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	37
2.4.1.1	Principais Fatores que Influenciam o Processo Foto-Fenton	39
2.4.1.2	Aplicações do POA/Foto-Fenton no tratamento de efluentes	41
2.4.2	Fotocatálise Heterogênea com TiO_2	41
2.4.2.1	Fotocatalisador TiO_2	43
2.4.2.2	Fatores que afetam o desempenho da fotocatalise de TiO_2	44
2.4.2.3	Aplicação da fotocatalise de TiO_2 no tratamento de efluentes	45
2.4.3	Utilização do H_2O_2 como Oxidante	46
2.5	TOXICIDADE	46
2.6	ESTUDO ESTATÍSTICO	47
2.6.1	Análise de Componentes Principais (ACP)	47
2.6.2	Planejamento Fatorial e Análise de Variância (ANOVA)	48
3	MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1	COLETA E ARMAZENAMENTO	51
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO	53
3.2.1	Metodologia para caracterização dos lixiviados	53

3.3	DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	54
3.4	OPERAÇÃO POA/FOTO-FENTON SOLAR	54
3.5	OXIDAÇÃO AVANÇADA EM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PLANO INCLINADO COM LÂMPADA UV	58
3.5.1	Configuração do reator	58
3.5.1.1	<i>Tratamentos realizados no reator</i>	58
3.5.2	Otimização de processos oxidativos	60
3.5.2.1	<i>Otimização do processo foto-Fenton com lâmpada UV</i>	60
3.5.2.2	<i>Otimização da fotocátalise heterogênea (UV/TiO₂)</i>	62
3.5.2.3	<i>Otimização do processo oxidativo a partir da fotocátalise com UV/TiO₂/H₂O₂</i>	63
3.5.3	Aplicação dos processos otimizados	64
3.6	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ RESIDUAL	64
3.7	TOXICIDADE	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS	68
4.1.1	Análise dos metais pesados	72
4.1.2	ACP para os lixiviados brutos coletados	73
4.2	REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO DOS LIXIVIADOS PELO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR.....	75
4.3	RESULTADOS DOS TRATAMENTOS POR OXIDAÇÃO AVANÇADA EM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PLANO INCLINADO COM LÂMPADA UV	78
4.3.1	Oxidação avançada pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV	78
4.3.1.1	<i>Tratamento por foto-Fenton</i>	78
4.3.1.2	<i>Aplicação do processo otimizado no tratamento de lixiviados</i>	92
4.3.2	Oxidação avançada por fotocátalise heterogênea UV/TiO₂	96
4.3.2.1	<i>Tratamento por fotocátalise heterogênea UV/TiO₂</i>	96
4.3.2.2	<i>Aplicação do processo otimizado UV/TiO₂ no tratamento dos lixiviados</i>	100
4.3.3	Oxidação avançada pelo processo UV/TiO₂/H₂O₂	101
4.3.3.1	<i>Tratamento por fotocátalise por UV/TiO₂/H₂O₂</i>	101
4.3.3.2	<i>Aplicação do processo otimizado no tratamento de lixiviados</i>	109
4.4	TESTES DE TOXICIDADE	111
4.5	COMPARAÇÃO DOS TRATAMENTOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NOS LIXIVIADOS	114

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	116
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, atualmente, a principal forma de destinação de resíduos sólidos são os aterros sanitários (ABRELPE, 2016; BRASIL, 2016). Esses aterros são construídos através de técnicas que utilizam princípios de engenharia, para confinar os resíduos na menor área e volume possível, compactando-o e cobrindo-os com uma camada de solo, além da construção de sistemas de drenagem para a coleta gases e lixiviado, produtos da decomposição dos resíduos sólidos, de forma a minimizar os impactos ambientais (BRASIL, 1992). Garantindo, assim, o controle da poluição e dos impactos que esta pode causar aos recursos naturais. (BOSCOV, 2008).

O lixiviado é um subproduto gerado a partir bioestabilização da matéria orgânica, diluído com a umidade inicial dos resíduos sólidos e a água proveniente da precipitação pluviométrica que infiltra através da camada de cobertura das células de resíduos. Suas características podem variar de acordo com o tipo de resíduo, local em que o aterro está inserido, como também em função da idade do aterro. Todavia, segundo Christenses *et al.* (2001) a composição basal é a mesma. Apresenta, portanto, capacidade de causar degradação dos recursos naturais, quando descartados sem tratamento prévio.

O alto potencial poluidor ao qual está associado é causado principalmente pela presença de ácidos húmicos e fúlvicos (compostos orgânicos recalcitrantes), xenobióticos, pesticidas, metais pesados e outras substâncias prejudiciais (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; VILAR *et al.*, 2011). Devido a essas características, deve-se tratar adequadamente este material para que os valores de seus parâmetros físicos, químicos e biológicos atendam aos limites estabelecidos de descarte pelas legislações vigentes (KALWAHIGASHI *et al.*, 2014).

A identificação dessas características do lixiviado é de grande importância, pois sugerem o melhor tratamento, seja este físico, químico, físico-químico ou biológico que deverá ser aplicado, uma vez que fornecem informações acerca dos principais tipos de poluentes que estão presentes nos lixiviado de aterro sanitário. A relação DBO₅/DQO indica o nível de degradação do lixiviado (EL-FADEL, 2002).

O tratamento do lixiviado, portanto, é desafiador, uma vez que é um efluente com alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia, além de compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, elevados valores de cor e turbidez (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011), que

podem, assim, causar a degradação dos recursos naturais. Existem diversas técnicas que são aplicadas ao tratamento do lixiviado.

Em geral, as técnicas mais utilizadas são baseadas em processos biológicos (JUCÁ, 2002; SARRIA *et al.*, 2002; GOGATE; PANDIT, 2004; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). No Brasil, os lixiviados são tratados, mais frequentemente, em lagoas de estabilização, digestores anaeróbios, tanques sépticos, filtros biológicos e recirculação na própria célula (JUCÁ, 2002). Entretanto, lixiviados de aterros sanitários podem conter substâncias orgânicas recalcitrantes e/ou não biodegradáveis, desse modo os sistemas biológicos podem não ser eficientes (CHO; HONG; HONG, 2002; LOPEZ *et al.*, 2004).

As técnicas baseadas em Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido empregadas como pré-tratamento nesse tipo de efluente, por promover a degradação dos compostos recalcitrantes (LOPEZ *et al.*, 2004; LANGE *et al.*, 2006). Os POAs atuam na degradação de poluentes a partir da geração de radicais livres durante a reação, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que, por serem altamente reativos, atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O .

Dos processos existentes, o que faz o uso do peróxido de hidrogênio em presença de sais de ferro, processo conhecido como Fenton, tem obtido grande destaque advindo do seu baixo custo de investimento e elevada eficiência na degradação de compostos recalcitrantes (LANGE *et al.*, 2006). O processo Fenton utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro, provenientes, em geral, de sulfato ferroso como catalisador para a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (FENTON, 1894; NEYENS; BAEYENS, 2003).

Além da reação de Fenton e suas derivações (ex.: Fenton like, foto-Fenton, etc.), a fotocatalise heterogênea com TiO_2 também tem ganhado especial interesse na remoção de compostos orgânicos. O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais popular, apesar de existir outros importantes (por exemplo, ZnO , ZnS , Fe_2O_3), uma vez que é de baixo custo, não tóxico e tem alta capacidade de oxidação (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). Além disso, os supracitados autores ainda destacam que este TiO_2 pode ser facilmente imobilizado em várias superfícies e ser aplicado para tratamentos em grande escala, também pode operar em ampla faixa de pH ao contrário do processo foto-Fenton.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência das características físico-químicas dos lixiviados gerados em aterros sanitários, situados nas regiões de desenvolvimento do Agreste, Mata Sul e Metropolitana do estado de Pernambuco, na eficiência de tratamentos por processos oxidativos avançados.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Aplicar o processo oxidativo avançado foto-Fenton solar em escala de bancada;
- Estudar o efeito do tempo e do pH para fotocatalise heterogênea TiO_2/UV para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Igarassu;
- Aplicar a melhor condição de tempo e pH da fotocatalise heterogênea TiO_2/UV estudada para o lixiviado de Igarassu, no tratamento dos lixiviados coletados Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada e Jaboatão dos Guararapes (aterro encerrado da Muribeca);
- Realizar planejamento estatístico para os tratamentos foto-Fenton e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em reator fotocatalítico de plano inclinado (unidade piloto), utilizando o lixiviado de Igarassu, para determinação do ponto ótimo de cada tratamento;
- Aplicar a condição ótima para os processos foto-Fenton e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em reator fotocatalítico de plano inclinado nos lixiviados coletados Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada e Jaboatão dos Guararapes (aterro encerrado da Muribeca);
- Realizar estudo de toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*), nos lixiviados brutos e tratados pós POA, para os tratamentos com o reator piloto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz uma revisão dos conteúdos teóricos que serviram de base para o desenvolvimento do trabalho. Para tanto, foram realizadas pesquisas atuais sobre diversos tópicos, tais como: os conceitos, as características, as principais formas de destinação e as fases de degradação dos resíduos sólidos; lixiviado (características qualitativas e quantitativas, impactos causados ao meio ambiente, tipos de tratamento mais utilizados); processos oxidativos avançados (POAs); testes de toxicidade; estudo estatístico (planejamento fatorial e análise de variância, e análise de componentes principais).

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

De acordo com a NBR 10.004:2004, os resíduos sólidos são aqueles encontrados em estado sólido e semissólido, resultantes das seguintes atividades: industriais, domésticas, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição (BRASIL, 2004).

Resultado do crescimento populacional, da industrialização e da diversificação dos bens e serviços, o aumento dos RSU tem influenciado negativamente na qualidade de vida da sociedade, acarretando em problemas econômicos, sociais e ambientais. Este aumento está associado com muitos encargos ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa, poluição do ar, poluição da água, etc. (PASCHOALIN FILHO; DIAS; CORTÊS; 2014). Dados do Panorama de Resíduos Sólidos de 2016 mostraram que, nesse mesmo ano, houve um total de quase 78,3 RSU gerado no país, dos quais 71,3 milhões de toneladas foram coletados, o restante, 7 milhões de toneladas de resíduos, não foram objeto de coleta e, consequentemente, foram destinados em de forma imprópria (ABRELPE, 2016).

2.1.1 Destinação final de RSU

O tipo mais comum de destinação final de RSU é a disposição sobre o solo, que pode ser de três formas: lixões, locais onde os resíduos são depositados sem nenhum cuidado com a proteção ao meio ambiente e a saúde pública; aterro controlado, no qual o lixo é confinado em local restrito e, diariamente, coberto por uma camada de solo, sem nenhuma impermeabilização do solo onde o lixo foi depositado; e aterro sanitário, onde há uma estrutura de impermeabilização do solo e drenagem de lixiviado e gás, evitando uma maior contaminação ambiental (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETE, 2013).

Na União Europeia, resíduos domésticos e comerciais não tratados não podem ser depositados em aterros sanitários (NELLES; GRÜNES; MORSCHECK, 2016). Os autores apontam que a maioria dos países utilizam a incineração e reciclagem dos resíduos, no entanto alguns ainda utilizam aterros para deposição final dos resíduos. Desse modo, a Agência Ambiental Europeia (European Environmental Agency - EEA) formulou diretrizes que incentivam o desvio dos resíduos dos aterros e o seu encerramento, ademais apresenta opções alternativas para a gestão de resíduos, tais como: reciclagem, compostagem, tratamento e incineração (AMRITHA; ANILKUMAR, 2016).

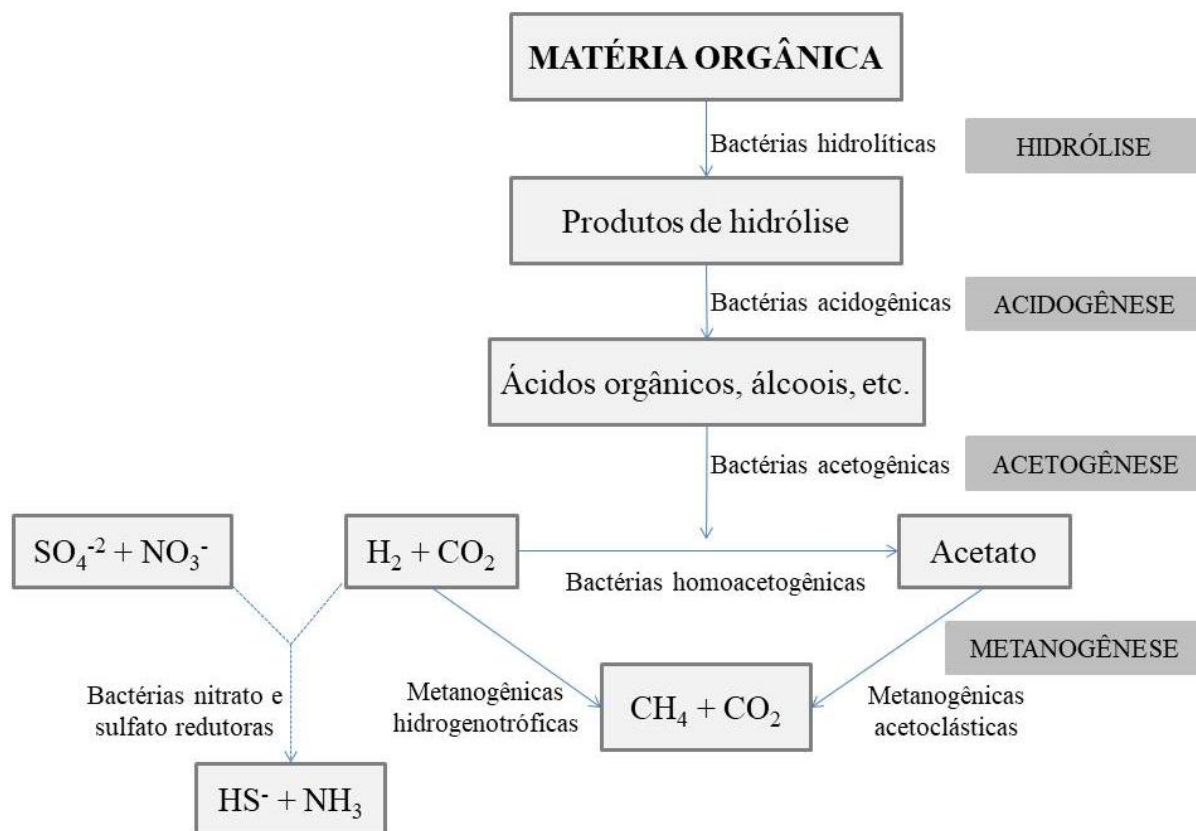
Nos países que estão em desenvolvimento, em geral, os RSU são depositados em aterros a céu aberto (WAKADIKAR *et al.*, 2012). Para o Brasil, dentre as exigências impostas na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), foi estabelecido um prazo até agosto de 2014 para os municípios brasileiros se adaptarem à nova regulamentação, devendo, entre outras medidas, destinar os resíduos a aterros sanitários (destinação adequada) e criar leis municipais que evitem o descarte de resíduos passíveis de reciclagem e reutilização (BRASIL, 2010).

Contudo, como poucos municípios conseguiram adequar-se às exigências impostas por lei, este prazo foi estendido duas vezes. O novo prazo, definido pelo Projeto de Lei 2.289/2015, foi aprovado pelo senado brasileiro, mas encontra-se ainda em tramitação na câmara de deputados. Esse novo prazo foi estendido até 31 de julho de 2018 para capitais e municípios da região metropolitana. Para os municípios de fronteiras e com mais de 100 mil habitantes, de acordo com o censo de 2010, terão até 31 de julho de 2018. Já as cidades com 50 a 100 mil habitantes terão até 31 de julho de 2020 e os municípios com menos de 50 mil habitantes até 31 de julho de 2021.

2.1.2 Fases da Degradação de RSU em Aterro Sanitário

O processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos depositados em um aterro sanitário é um fenômeno composto essencialmente pela superposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, os quais são catalisados pela água, proveniente das chuvas e da umidade inicial dos resíduos (ZANATA; FERREIRA, 2003). Quando os resíduos sólidos são depositados nos aterros sanitários, os micro-organismos, em função das condições do ambiente, iniciam o processo de estabilização da matéria orgânica. Esse processo é dividido em 4 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 1).

Figura 1 - Fluxograma das principais etapas do processo fermentativo anaeróbio.



Fonte: Sá; Cammarota; Ferreira-Leitão (2014).

De acordo com Bidone (2007), na fase 1 (hidrólise) as bactérias aeróbias começam a estabilizar a matéria orgânica, gerando predominantemente CO₂, nesse processo os compostos de cadeia longa são quebrados em compostos mais simples, como é o caso das proteínas que são transformadas em aminoácidos, os carboidratos em monossacarídeos (açúcares simples) e os lipídeos em ácidos graxos de cadeia longa o que facilita a sua assimilação pelos micro-organismos. O autor ainda descreve que na fase 2 (acidogênese) os ácidos voláteis predominam e inicia-se a oxidação desses ácidos e dos ácidos graxos de cadeia longa; na fase 3 (acetogênese) os ácidos graxos voláteis são transformados em ácido acético e hidrogênio; na fase 4 (metanogênese) os produtos intermediários que apareceram na fase de formação de ácidos são convertidos em CH₄ e CO₂, ocorrendo, assim a estabilização da atividade biológica com relativa inatividade. Nesse processo, o que ocorre é a bioconversão da matéria orgânica presente em formas solúveis e gasosas, lixiviado e biogás, respectivamente.

2.2 LIXIVIADO

Em aterros sanitários, a degradação dos resíduos sólidos gera como subproduto o chorume, o qual é diluído com a água de origem externa (precipitação, escoamento superficial, águas subterrâneas e outras fontes que possam existir) e/ou de origem interna (como da umidade inicial dos resíduos), formando, assim, o lixiviado. O lixiviado percola através das camadas do aterro até atingir o sistema de coleta, seguido do tratamento em estações de tratamento (MANNARINO *et al.*, 2013).

No Brasil, para destinação do lixiviado após o tratamento, as características do efluente devem estar de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, a qual altera a resolução 357/2005.

2.2.1 Características Qualitativas e Quantitativas de Lixiviados

Fatores como material de cobertura (solo, vegetação, declividade, camadas de drenagem, etc.), impermeabilização e drenagem das células de resíduos também influenciam diretamente na quantidade de lixiviado gerado, uma vez que determinam a quantidade de água proveniente da precipitação pluviométrica que infiltra na célula de resíduos. Também interferem na quantidade de lixiviados produzidos, a natureza dos resíduos (quantidade de água presente) e o seu grau de compactação, quanto maior a compactação menor a produção de lixiviado.

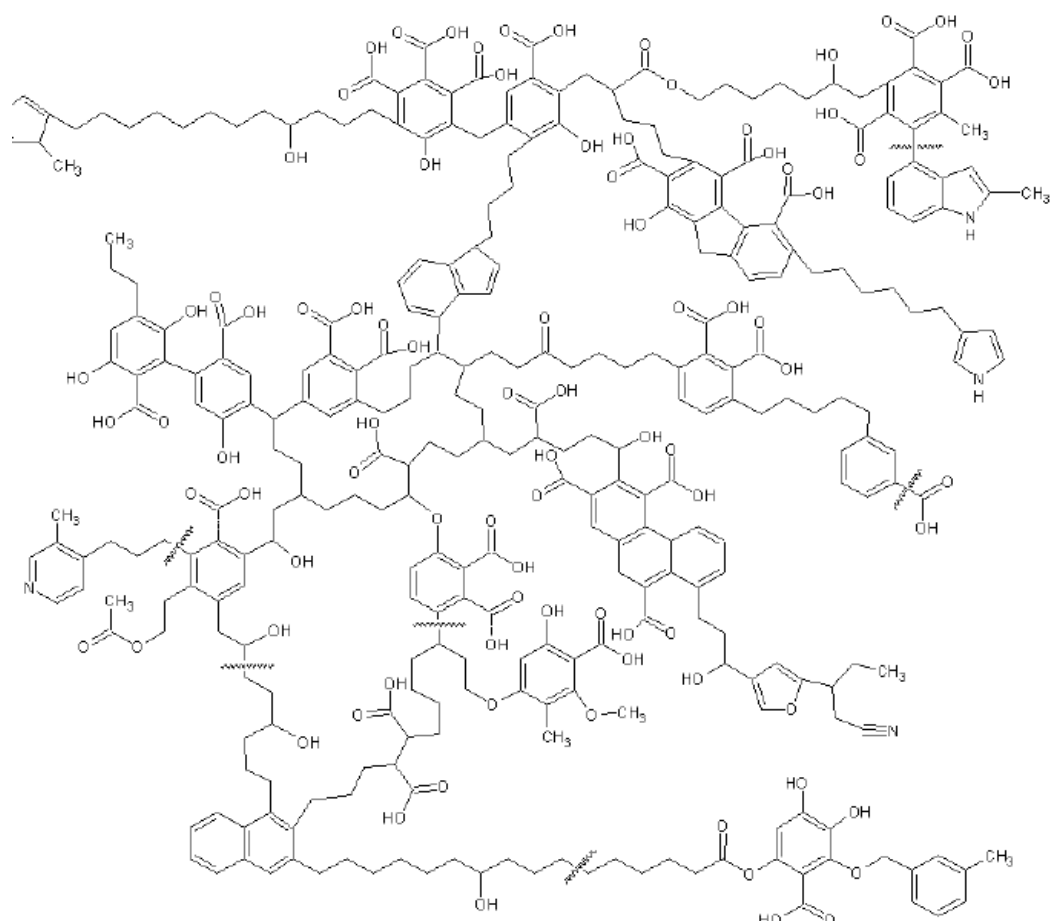
A composição do lixiviado é função: da natureza do tipo de resíduo descartado, do clima, dos fatores hidrológicos, dos padrões de precipitação pluviométrica e da idade do aterro, por causa das reações bioquímicas que ocorrem ao longo da estabilização do aterro (LEE; NIKRAZ; HUNG, 2010). A produção e gestão do lixiviado, portanto, é uma grande problemática ambiental, tendo em vista que esse resíduo pode apresentar altas concentrações de poluentes de difícil degradação.

Mas, em geral, grande parte dos lixiviados tem a mesma composição basal que pode ser diferenciada por quatro grupos de poluentes: matéria orgânica dissolvida, expressa em termos da Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Carbono Orgânico Total (COT); Ácidos Graxos Voláteis (AGV); compostos mais refratários (como os ácidos húmicos e fúlvicos); compostos inorgânicos; metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e alifáticos clorados (CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

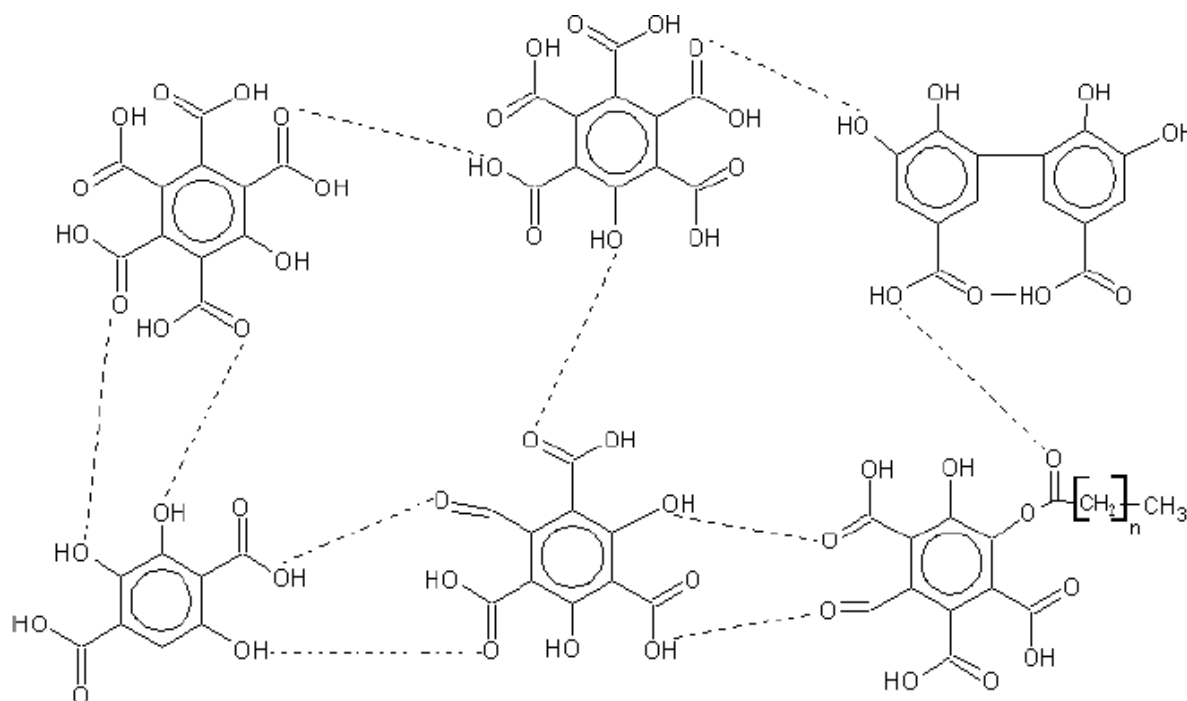
Segundo Mandal, Dubey e Gupta (2017), a matéria orgânica dissolvida é representada por uma variedade de compostos como ácidos, álcoois, aldeídos, ácidos graxos voláteis, compostos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos. Ainda de acordo com os autores, as substâncias húmicas são formadas por uma série de compostos orgânicos de natureza diferente e sua concentração no lixiviado aumenta com o aumento da idade do aterro. Os ácidos húmicos são constituídos por polímeros amorfos, podendo ter coloração entre a amarela, marrom e preta, apresenta alta massa molar, advinda de reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas (STEVENSON, 1994 *apud* MARTINS; CORINGA; WEBER, 2009).

As Figuras 2 e 3 mostram as estruturas químicas hipotéticas dos ácidos húmicos e fúlvicos, respectivamente.

Figura 2 - Estrutura hipotética bidimensional dos ácidos húmicos.



Fonte: Schulten; Schnitzer (1997) *apud* Moravia (2010).

Figura 3 - Estrutura hipotética bidimensional dos ácidos fúlvicos.

Fonte: Schulten; Schnitzer (1997) apud Moravia (2010).

Tripathy e Kumar (2017) apresentaram, a partir de dados apresentados na literatura, algumas características, como pH, DQO, BBO e relação DBO/DQO de lixiviados gerados em aterros sanitários de alguns locais do mundo (Tabela 1).

Tabela 1 - Características dos lixiviados de alguns locais do mundo.

Local	pH	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO/ DQO	Referência
Grécia	7,9	5350	1050	0,2	TATSI <i>et al.</i> , 2003
Peru	7,1	32957	22904	0,69	KILIÇ <i>et al.</i> , 2007
Pequim, China	8,1	13100	3668	0,28	HUO <i>et al.</i> , 2008
Espanha	8,5	3650	670	0,14	CASTRILLÓN <i>et al.</i> , 2010
Eslovênia	8,4	2455	150	0,06	COTMAN; GOTVAJN, 2010
Chongqing, China	7,9- 8,4	3000-4500	374-824	0,09-0,22	GUO <i>et al.</i> , 2010
Ludhiana, Índia	9,6	2535	495	0,19	BHALLA; SAINI; JHA, 2012
Bangalore, Índia	7,5	12000	1500	0,125	NAVEEN <i>et al.</i> , 2016

Fonte: Adaptado de Tripathy; Kumar (2017).

Souto e Povinelli (2007) avaliaram as características físico-químicas dos lixiviados brasileiros, a partir de um diagnóstico de dados 25 aterros de 9 estados brasileiros

disponibilizados na literatura e, a partir disso, definiram a faixa máxima e a mais provável para 30 parâmetros físico-químicos referentes a lixiviados de aterros (Tabela 2).

Tabela 2 - Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiros.

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP*
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	190 – 80 000	190 - 22 300	83 %
Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	10 - 480	10 - 170	63 %
Fenóis (mg.L ⁻¹ de C ₆ H ₅ OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58 %
NTK (mg.L ⁻¹)	80 - 3 100	não há	-
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	0,4 - 3 000	0,4 - 1 800	72 %
N-orgânico (mg.L ⁻¹)	5 - 1 200	400 - 1 200	80 %
N-nitrito (mg.L ⁻¹)	0 - 50	0 - 15	69 %
N-nitrato (mg.L ⁻¹)	0 - 11	0 – 3,5	69 %
P-total (mg.L ⁻¹)	0,1 - 40	0,1 - 15	63 %
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	0 - 35	0 - 10	78 %
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0 - 5 400	0 - 1 800	77 %
Cloreto (mg.L ⁻¹)	500 - 5 200	500 - 3 000	72 %
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	3 200 - 21 900	3 200 - 14 400	79 %
Sólidos totais voláteis (mg.L ⁻¹)	630 - 20 000	630 - 5 000	60 %
Sólidos totais fixos (mg.L ⁻¹)	2 100 - 14 500	2 100 - 8 300	74 %
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	5 - 2 800	5 – 700	68 %
Sólidos suspensos voláteis (mg.L ⁻¹)	5 - 530	5 - 200	62 %
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,01 - 260	0,01 - 65	67 %
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79 %
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61 %
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71 %
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89 %
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0 – 0,26	0 – 0,065	67 %
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64 %
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70 %

*FVMP: frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Fonte: Souto; Povinelle (2007).

As características do lixiviado também variam em função do tempo e da fase em que se encontra o aterro (SOUTO, 2009). Os autores ainda destacam que o lixiviado é conhecido como “lixiviado novo” na fase ácida e “lixiviado velho” na fase metanogênica e apresentam grandes variações dentro de uma mesma fase.

A Tabela 3 apresenta as principais características do lixiviado em cada fase que se encontra o aterro sanitário.

Tabela 3 - Características do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases de degradação biológica.

Variável	Fase Ácida		Fase Metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	5,1	8,3	7,1	8,7
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	35	25.400	60	6.000
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	540	53.700	700	13.500
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	10	0,09	nd	0,1

Fonte: Souto (2009). A sigla “nd” denota que não há dados disponíveis.

Vasquez (2004) também avaliou as principais características dos lixiviados em relação a idade do aterro sanitário, mostrando que lixiviados de aterros estabilizados apresentam concentrações de DQO e DBO mais baixas (Tabela 4).

Tabela 4 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviados em aterros.

Tipo de lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade do aterro (anos)	<1	1-5	>5
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
DBO/DQO	0.5-1.0	0.1-0.5	<0.1
DQO (mg.L ⁻¹)	>15000	3000-15000	<3000
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	<400	ND	>400
Metais pesados (mg.L ⁻¹)	>2	<2	<2

Fonte: Vazquez (2004).

Em geral, lixiviados de aterros novos (< 2 anos) podem apresentar elevadas concentrações de DQO (faixa de 3.000 a 60.000 mg.L⁻¹) e DBO (faixa de 2.000 a 30.000 mg.L⁻¹), sendo considerados biodegradáveis (razão DBO/DQO entre 0,5-1,0) (TCHOBANOGLOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Os autores ainda destacam que, em se tratando de lixiviados de aterros estabilizados (> 10 anos), a concentração da carga orgânica poluidora é reduzida ao longo do tempo, podendo até apresentar uma DQO na faixa de 100 e 500 mg.L⁻¹ e DBO na faixa de 100 a 200 mg.L⁻¹, fazendo com que a razão DBO/DQO fique em torno de 0,05 a 0,2 e o lixiviado seja pouco biodegradável.

Devido à variação das características do lixiviado, causada pela heterogeneidade dos resíduos dispostos e das mudanças do mesmo mediante a idade do aterro, a determinação e adoção de uma única técnica de tratamento eficaz se torna difícil. Essa classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro é importante como orientação para selecionar qual tratamento é mais adequado para esse lixiviado particular (YONG *et al.*, 2018).

2.2.2 Impactos Ambientais Causados pela Decomposição dos RSU

O lixiviado gerado em aterros sanitários tem sido constantemente um problema desafiador no gerenciamento de RSU, uma vez que contém alta quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos que podem causar poluição para os recursos hídricos (YONG *et al.*, 2018). As substâncias presentes no lixiviado também podem causar desequilíbrio ecológico, contaminação do solo, do ar e, conseqüentemente, comprometimento da saúde humana.

De acordo com Cardillo (2006), uma das primeiras alterações observadas nas águas superficiais e subterrâneas quando ocorre um aporte de poluentes é a redução do teor de oxigênio dissolvido (OD) e, conseqüentemente, alteração da fauna e flora aquática. Por este motivo, a implementação de sistemas de coleta e tratamento para o lixiviado é absolutamente essencial.

A poluição do ar também ocorre, pois em presença de um teor de umidade adequado, os micro-organismos decompõem a matéria orgânica presente nos resíduos sólidos, produzindo gases de mau odor (TRIPATHY; KUMAR, 2017).

Os lixiviados ainda podem conter produtos farmacêuticos, provenientes dos medicamentos com data de validade vencida ou até mesmo aqueles indesejados, os quais são descartados em aterros sanitários (LU *et al.*, 2016). Os supracitados autores também destacam que esses produtos farmacêuticos podem ameaçar a qualidade do solo e das águas subterrâneas.

2.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

O tratamento do lixiviado é desafiador, uma vez que é um efluente com alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia, além de compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, elevados valores de cor e pH (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Alguns dos tratamentos convencionais empregados para o tratamento de lixiviado são: tratamento combinado com esgotos domésticos em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE); tratamento biológico; métodos químicos e físicos, tais como oxidação química, precipitação, adsorção, coagulação, floculação, etc. (CHEMLAL *et al.*, 2014; DI MARIA *et al.*, 2018).

As técnicas que se baseiam em processos biológicos têm sido as mais empregadas para tratamento de lixiviado, por apresentarem, em geral, simplicidade e alta relação custo-eficácia

custos mais baixos (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; YAO, 2017). Mas, esses processos têm se mostrado pouco eficientes para atender aos padrões de lançamento estabelecidos por normativas ambientais nacionais, principalmente quando se trata de lixiviados de aterro sanitário estabilizado (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

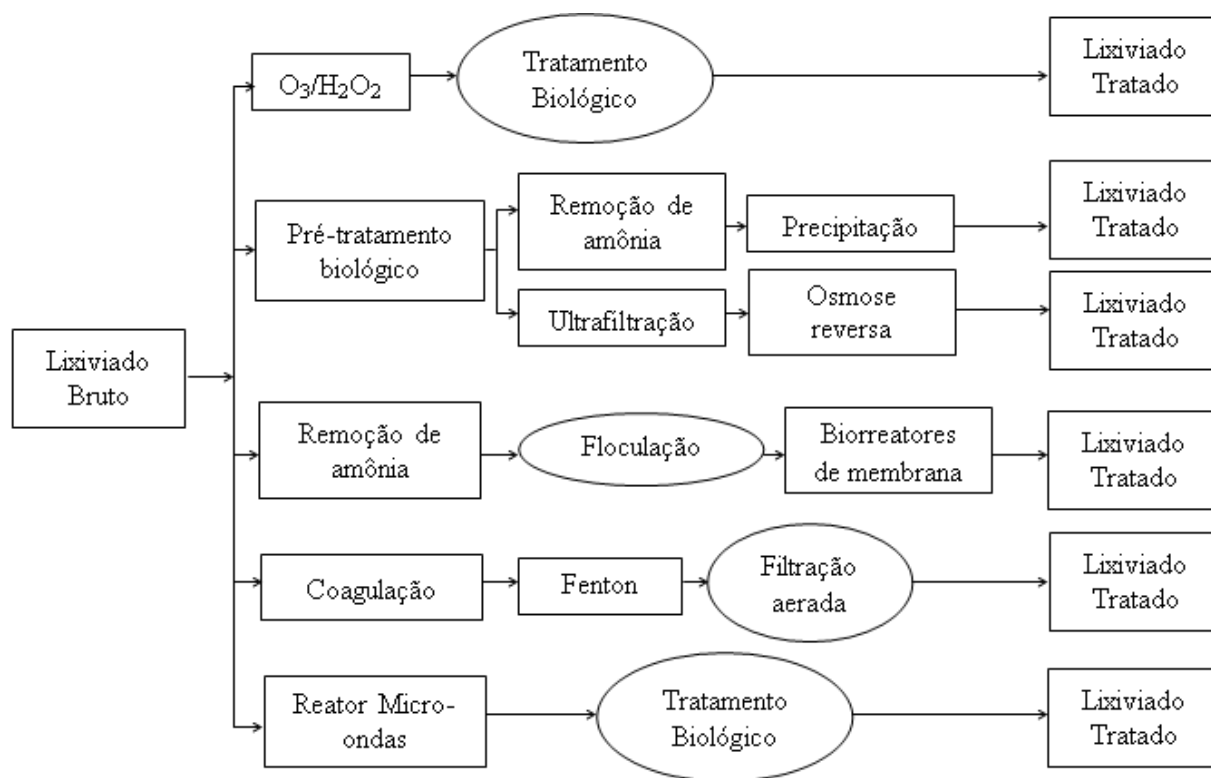
No processo de degradação dos resíduos, são liberados materiais orgânicos de maior peso molecular e presença de uma quantidade substancial de compostos recalcitrantes, fazendo com que haja redução no índice de biodegradabilidade, consequentemente diminuição da relação DBO_5/DQO no lixiviado gerado, dificultando, assim, o tratamento por processos biológicos (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017).

Os processos biológicos são mais eficazes quando a relação DBO/DQO tem um valor alto ($> 0,5$) (YAO, 2017). Esse valor é desejado, pois no tratamento biológico, tanto nos processos aeróbios, quanto nos anaeróbios, os micro-organismos consomem alimentos (matéria orgânica e inorgânica) e nutrientes para o seu crescimento (TRIPATHY; KUMAR, 2017).

Lange *et al.* (2006) também apontaram alguns problemas relacionados a utilização de processos para tratamento de lixiviado por via biológica em aterros sanitários, dentre estes estão: alta variação na vazão, provocando perturbações no sistema biológico; elevada e variável carga orgânica; grande área para implantação da Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL), tornando-a inviável; baixa eficiência, quando o lixiviado apresenta uma baixa biodegradabilidade; e presença de compostos orgânicos recalcitrantes. Outro ponto importante a ser destacado é devido à sua alta toxicidade, o que inibe a atividade microbiológica.

Tendo em vista que o lixiviado de aterro é complexo, utilizar um único processo de unidade, em algumas situações, torna-se ineficiente para atender aos padrões de disposição desejados descritos em normas (TRIPATHY; KUMAR, 2017). De maneira geral, não existe tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar efluentes como o lixiviado, haja vista a presença de compostos recalcitrantes e elevada carga orgânica (LANGE *et al.*, 2006). Desse modo, os autores destacam que se tem utilizado diferentes combinações de processos físico-químicos associados ou não a processos biológicos, para se obter uma maior eficiência do tratamento de lixiviado (Figura 4).

Figura 4 - Diferentes combinações sistema de tratamento de lixiviação de aterro sanitário.

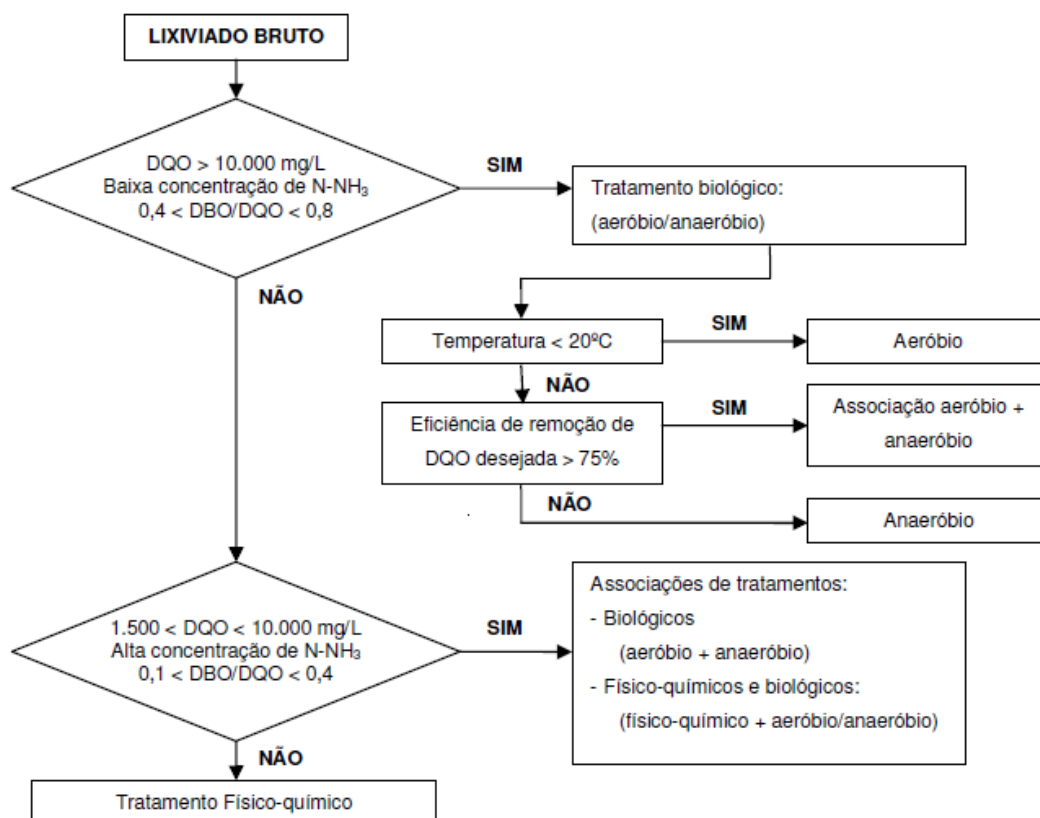


Fonte: Adaptado de Tripathy; Kumar (2017).

Na escolha do tratamento que seja baseado em POA, é necessário levar em consideração alguns pontos importantes, tais como: custo-benefício, tipo do efluente a ser tratado, faixa de pH em que melhor ocorre a reação, eficiência na degradação dos contaminantes, entre outros (LEITE, 2016). Além destes, é importante observar também a relação DBO₅/DQO.

Moravia (2010) destaca alguns critérios que devem ser levados em consideração na escolha do tratamento, de acordo com determinados parâmetros do efluente (Figura 5).

Figura 5 - Critérios para escolha do tratamento de lixiviado.



Fonte: Moravia (2010).

2.3.1 Tratamento físico-químico

Os métodos convencionais de tratamento de tratamento físico-químico de efluentes podem ser divididos basicamente em dois grupos: métodos baseados em transferência de fase; e métodos baseados da destruição dos poluentes (dentro deste último, encaixam-se os Processos Oxidativos Avançados - POAs).

Nos processos que envolvem a transferência de fase, não há destruição do contaminante, obtendo duas fases: uma composta pela água limpa e a outra pelo poluente concentrado. Esse tratamento é observado na aplicação das seguintes técnicas: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, separação por membranas (como a osmose reversa), adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, “*air-stripping*”, centrifugação, extração, destilação e evaporação.

Dentre os processos de tratamento de lixiviados a partir de processos físico-químico, pode-se destacar a coagulação/floculação, o qual se constitui uma etapa primordial na diminuição da carga poluente desses efluentes. Nesse tipo de resíduo existem partículas de

dimensões muito pequenas, partículas coloidais, que podem permanecer em suspensão por um período de tempo muito grande. Tais partículas possuem normalmente em sua superfície um residual de carga negativa que provoca a interação com moléculas de água, permanecendo em suspensão.

2.3.1.1 Coagulação/floculação

Este processo resulta de dois fenômenos: o primeiro é químico e consiste de reações de hidrólise do agente coagulante, produzindo partículas de carga positiva que vão quebrar as forças de repulsão entre as partículas (coagulação); o segundo é físico e consiste do choque das partículas com as impurezas, com a formação de partículas de maior volume e densidade (floculação) (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003).

A coagulação/floculação trata-se de um conjunto de processos utilizado para promover a clarificação de efluentes contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. O processo consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão. Os principais fatores que se relacionam ao processo são: a natureza química do coagulante, o pH e as condições (velocidade e tempo de mistura) de coagulação e de floculação (AMORIM; LANGE; MOREIRA, 2009).

Na coagulação há uma mistura rápida que tem como objetivo diluir rápida e uniforme o coagulante no líquido. Em seguida, as partículas de impureza se agrupam em torno de um núcleo de aglutinação (sais de alumínio ou ferro) onde são formados flocos pela ação de mistura lenta. Quando os flocos adquirem peso específico maior que o verificado no meio líquido acontecerá a sua sedimentação (BIDONE, 2007).

Esse processo físico-químico é comum como pré ou pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários, quando seguidos de tratamento biológico, o que resulta em uma melhor remoção de materiais não biodegradáveis, como os ácidos húmicos e fúlvicos, os quais são muito difíceis de serem removidos em tratamentos convencionais (YONG *et al.*, 2018). Os autores ainda relatam sobre alguns trabalhos na literatura, os quais apontam que a utilização dessa técnica seguida do tratamento biológico pode ser possível obter eficiência de remoção de 84,89%, 91,82% e 85,81% para DQO, Sólidos Suspensos Totais (SST) e cor, respectivamente, além da remoção significativa de metais pesados.

2.3.1.2 Precipitação química

Além da coagulação/floculação, a precipitação química também promove a remoção do contaminante por separação de fases. É técnica na qual um agente indutor de precipitação é adicionado ao efluente a ser tratado, fazendo com que haja a conversão dos íons dissolvidos na solução, em uma forma sólida insolúvel através de uma reação química (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Os autores supracitados ainda destacam que, nesse processo, usualmente o metal precipitado a partir da solução encontra-se na forma de hidróxido, sendo, normalmente, a cal o agente precipitante, dependendo do alvo da remoção ($\text{NH}_3\text{-N}$ ou metal pesado).

2.4 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)

A utilização de POAs para tratamento de lixiviado maduros ou biologicamente estabilizados tem ganhado destaque nas últimas décadas (CHEMLAL *et al.*, 2014). Esse processo tem sido aplicado com o intuito de aumentar a biodegradabilidade, para aplicação posterior de tratamento biológico, para remover constituintes orgânicos (LANGE *et al.*, 2006; DENG; EZYSKE, 2009; POBLETE *et al.*, 2011), para reduzir a toxicidade e degradar compostos orgânicos em unidades de pós-tratamento (CHEMLAL *et al.*, 2014).

O uso dos POAs para aumentar a biodegradabilidade se justifica pela formação de produtos resultantes na reação, que podem ser assimilados por micro-organismos em sistemas biológicos (LAPERTOT *et al.*, 2008).

Os POAs podem ser utilizados como pré e/ou pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário (HASSAN *et al.*, 2017). Os POAs que utilizam irradiação UV (fotoquímicos) são capazes de causar a desinfecção de águas e destruir uma grande quantidade dos poluentes presentes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os POAs se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos presentes no efluente em dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos por espécies transitórias de oxidantes como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Nesse processo, esses radicais altamente reativos podem oxidar diversos compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Em outros casos pode levar a sua oxidação

parcial, que, nesse caso, aumenta a biodegradabilidade do poluente tornando possível sua remoção por tratamento biológico (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; VILAR, 2011).

Dentre as principais tecnologias que utilizam a oxidação avançada para remoção de poluentes destacam-se: Ozônio (O₃); luz ultravioleta (UV) sozinha ou combinada com ozônio (O₃/UV) ou com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UV), ou ainda a combinação de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV (O₃/UV/ H₂O₂); reagente Fenton (H₂O₂ e íons ferrosos) e foto-Fenton (quando acrescenta a radiação UV); e fotocatalise heterogênea, que utiliza um semicondutor, como o dióxido de titânio (TiO₂), em combinação com luz (UV) e oxigênio (ESPLUGAS *et al.*, 2002). A associação da irradiação UV com os agentes oxidantes fortes como, como é o caso do H₂O₂, O₃ e o catalisador TiO₂, forma vários tipos de POAs fotoquímicos, que apresentam a capacidade de degradar ou destruir poluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

O radical hidroxila é o segundo oxidante mais forte, precedido pelo flúor (BABUPONNUSAMIA; MUTHUKUMARB, 2014) (Tabela 5).

Tabela 5 - Potencial padrão de redução dos oxidantes comuns.

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
O radical hidroxilo (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
O dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: Babuponnusamia; Muthukumarb (2014).

Os radicais gerados durante a reação atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações (AMORIM; LANGE; MOREIRA, 2009). Os autores supracitados apontam nas Equações 1 a 4 o mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila.





Os sistemas típicos de POA são divididos em homogêneo e heterogêneo, como apresentado na Tabela 6. Nos processos homogêneos, os catalisadores encontram-se dissolvidos na fase líquida. Caracterizam-se por processos heterogêneos aqueles em que os oxidantes se encontram em fase diferente do efluente a ser tratado, como os que utilizam semicondutores fotossensíveis no estado sólido, o qual, quando em contato com a fase líquida, catalisa a reação que gera radicais hidroxila ($\cdot OH$) (LEITE, 2016).

Tabela 6 - Classificação de POA convencionais.

Tipo de processo	Exemplo
Homogêneo	<i>Processos baseados em Fenton</i>
	Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$ Fenton como: $H_2O_2 + Fe^{3+} / m n^+$ Sono-Fenton: $US / H_2O_2 + Fe^{2+}$ Foto-Fenton: $UV / H_2O_2 + Fe^{2+}$ Eletro-Fenton Sono-eletro-Fenton Foto-eletro-Fenton Sono-foto-Fenton
	<i>Processos baseados em O_3</i>
	O_3 $O_3 + UV$ $O_3 + H_2O_2$ $O_3 + UV + H_2O_2$
Heterogêneo	$H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+} / m n^+$ - sólido $TiO_2 / ZnO / UV$ $H_2O_2 + Fe^0 / Fe$ (nano de zero ferro valente)

Fonte: Babuponnusamia; Muthukumarb (2014).

Esses processos oxidativos apresentam uma série de vantagens, dentre estas a capacidade de destruir o poluente e não apenas separar de fase. Ainda é possível citar a eficácia para proporcionar uma redução nos parâmetros físico-químicos, podendo também melhorar a biodegradabilidade do efluente, servindo como um pré-tratamento para sistemas biológicos, ou ainda podem servir como um único tratamento (RIZZO, 2011).

No entanto, como a maioria dos processos, sejam estes biológicos ou químicos, apresentam também algumas desvantagens. Ainda de acordo com Rizzo (2011), o problema na utilização dessa técnica está no fato de que a degradação de contaminantes orgânicos mais complexos nem sempre resulta em uma mineralização completa, o que leva a formação de compostos intermediários mais tóxicos que o efluente bruto.

O Quadro 1 apresenta algumas das principais vantagens e desvantagens associadas aos POAs.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens em alguns tipos de tratamentos oxidativos.

Tipo de Tratamento	Vantagens	Desvantagens
H ₂ O ₂ /UV	Facilidade de aplicação e possibilidade de radiação solar para gerar $\cdot\text{OH}$.	Eficiência diminuída em efluentes turvos, λ restritivo (entre 200 e 400 nm).
Fenton	Eficiência e rapidez na geração de $\cdot\text{OH}$, degradação completa de vários orgânicos.	Necessidade de íons ferrosos em solução (pH ácido ou quelantes adequados).
O ₃	Alto poder oxidante, facilidade de aplicação como oxidante líquido.	Alto custo e instabilidade, pouco tempo de vida útil e dificuldade de mudança de fase física.
TiO ₂	Estável, aplicável a diversos contaminantes orgânicos, decompõe-se em O ₂ .	Necessita de radiação para que a reação ocorra, dependendo do efluente há também o fenômeno da adsorção.
Permanganato de Potássio	Aplicação em ampla faixa de pH, não há geração de calor ou gases.	Cinética lenta.
Cloro gasoso (Cl ₂) ou Dióxido de Cloro (ClO ₂)	Poderoso desinfetante aquoso, aplicabilidade variada.	Aplicação insalubre para os operadores devido à formação de gás cloro, pH ácido preferencialmente.

Fonte: Cavalcanti (2012).

O Quadro 2 também apresenta, de forma geral, algumas das vantagens e desvantagens da utilização dos POA.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens do tratamento de efluentes por POA.

Vantagens	Desvantagens
▪ Mineralização dos poluentes, não apenas a transferência de fase; ▪ Transformação dos compostos refratários em biodegradáveis; ▪ Podem ser usados no pré ou pós-tratamento; ▪ Tem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; ▪ Melhoram as qualidades organolépticas da água; ▪ Possibilitam o tratamento “in situ”.	▪ Custo do tratamento; ▪ Os oxidantes residuais interferem nas análises; ▪ Deve haver um controle rigoroso nos casos de utilização como pré-tratamento de sistema biológico.

Fonte: Teran (2010)

Cavalcanti (2012) destacou os mecanismos de ação do radical hidroxila ao oxidar os compostos orgânicos (Quadro 3).

Quadro 3 - Mecanismos de ação do radical hidroxila ao oxidar os compostos orgânicos.

Mecanismos de reação do $\bullet\text{OH}$ com os compostos orgânicos	Características principais
Abstração de hidrogênio $\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\bullet$	Geração radicais a partir do próprio radical hidroxila e de radicais peróxidos orgânicos intermediários
Adição eletrofílica $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_3\text{R}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C}\bullet - \text{C}(\text{OH})\text{R}_3\text{R}_4$ $\text{PhX} + \bullet\text{OH} \rightarrow (\text{HO})\text{PhX}\bullet$	Geração de radicais orgânicos
Transferência de elétrons $\text{RX} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{RX}^{\bullet+} + \text{OH}^-$	Ocorre nas reações de oxidação dos hidrocarbonetos clorados
Reações radical-radical $2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	Caracterizadas por consumir os radicais hidroxila prejudicando a eficiência da oxidação

Fonte: Cavalcanti (2012)

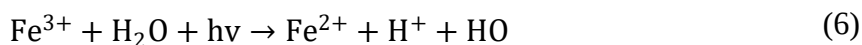
2.4.1 Processo Foto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

Entre os POA, o que utiliza peróxido de hidrogênio em presença de sais de ferro, conhecido como Fenton, tem obtido grande destaque, devido, principalmente, ao baixo custo e elevada eficiência de degradação de compostos recalcitrantes (LANGE *et al.*, 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

O processo Fenton utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro, provenientes, em geral, de sulfato ferroso como predecessor do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (NEYENS; BAEYENS, 2003). O processo acontece em duas fases distintas: oxidação, que se baseia na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pela reação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons

ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido; e coagulação, que é principalmente coagulação férrica simples após o estágio de oxidação (SEVIMLE *et al.*, 2014).

A reação Fenton pode ser melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza o processo foto-Fenton (Equações 5 a 7) (NIAOUNAKIS; HALVADAKIS, 2004; DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012). Nesse caso, os fótons do espectro serão absorvidos pelo catalisador transferindo sua energia para o sistema químico (ROCHA, 2010).



O efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação é devido à fotorredução dos íons Fe (III) para Fe (II), o que produz novos radicais $\bullet\text{OH}$ e regenera os íons de Fe (II), os quais podem ainda reagir com mais moléculas de H_2O_2 (PÉREZ *et al.*, 2002).

A incorporação da radiação solar em vez da irradiação UV reduz os custos, mas isso pode oferecer uma menor taxa de degradação de poluentes (BABUPONNUSAMIA; MUTHUKUMARB, 2014).

Os parâmetros operacionais que influenciam na eficiência do processo são o tempo de oxidação, o pH e as concentrações de ferro catalítico (Fe^{2+}) e H_2O_2 (SEVIMLE *et al.*, 2014). A determinação da faixa de dosagem de reagentes varia em função das características do efluente, mas a faixa típica de relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ vai de 1:5 até 1:25 em massa (LANGE *et al.*, 2006). Os autores apontam que quando a quantidade de agente catalítico excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar efeito de coagulação química. Uma vez que o Ferro (III) formado pode atuar como coagulante.

O pH que deve ser utilizado no processo deve estar na faixa de 2,5 a 4,0 devido a solubilidade dos íons ferrosos e a possibilidade de formação de complexos não reativos entre a água e os íons de ferro em pH baixo (SKORONSKI *et al.*, 2015). Os autores ainda apontam

que, após a reação o pH deverá ser ajustado, possibilitando a remoção por precipitação dos íons ferrosos que foram transformados em íons férricos durante o processo reacional, podendo, assim, descartar ou destinar o efluente para etapas posteriores de tratamento.

A reação que utiliza o ferro como catalisador tem sido mostrada vantajosa por vários autores. Dentre as principais vantagens, Durigan, Vaz e Zamora (2012) destacam a simplicidade operacional resultante do caráter homogêneo, assim como a sua elevada eficiência de degradação. Suas vantagens também estão relacionadas ao potencial de oxidação maior que outros oxidantes clássicos (MARTÍN *et al.*, 2009), bem como alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos e custos de capital e operacional mais baixo, em comparação com outros processos de oxidação, como ozonização, sonicação, etc. Além disso, os reagentes utilizados estão prontamente disponíveis, fáceis de armazenar e manusear, seguros e não causam danos ambientais (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

2.4.1.1 *Principais Fatores que Influenciam o Processo Foto-Fenton*

- *Concentração dos Reagentes*

Quanto maior a concentração dos reagentes, maior eficiência apresentará o processo oxidativo na remoção de poluentes, principalmente quando é usada uma maior concentração de Fe^{2+} . Em contrapartida, apesar de haver a precipitação do ferro na etapa de neutralização, este pode não ser removido completamente do lixiviado tratado. Desse modo, pode exceder a concentração estabelecida pela resolução CONAMA 430/2011, a qual especifica que para descarte em corpo hídrico deve apresentar concentração de apenas 15 mg.L^{-1} .

Com relação ao H_2O_2 , quando está presente em concentração mais elevada pode, da mesma forma, aumentar a eficiência de remoção, contudo as diferenças são pequenas o que pode não ser viável a utilização em concentrações muito elevadas (PÉREZ *et al.*, 2002).

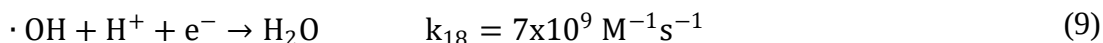
A Equação 8 representa o sequestro de radicais hidroxila por parte do peróxido de hidrogênio, geralmente quando este se apresenta em concentrações excessivas, o que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).



- *pH*

O pH da reação é um dos mais importantes fatores no processo foto-Fenton. Sua importância é devida, por exemplo, a estabilização dos reagentes utilizados no processo, e não depende das características do efluente utilizado (LANGE *et al.*, 2006). De acordo com Nogueira *et al.* (2009), outro ponto importante em relação a influência do pH está no fato de que no processo de absorvência de íons férricos, pode se estender até a região do visível, a depender do pH, haja vista sua influência na formação de espécies com radicais hidroxila, que apresentam maior absorção no visível.

Quando o H_2O_2 é utilizado na presença de ferro como catalisador, a cinética é favorecida em pH ácido (entre 2,5 a 3), devido a estabilidade iônica do metal em solução aquosa (COSTA *et al.*, 2013). No caso das reações ocorrerem em pH abaixo de 2,5, haverá diminuição na velocidade de degradação, mesmo que as espécies de ferro ainda permaneçam solúveis, pois elevadas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, como mostra a Equação 9 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



A faixa de pH é limitada devido a precipitação de Fe (III) em valores de pH acima de 3, o que reduz de forma drástica a interação com peróxido e, conseqüentemente, a produção da geração de radicais hidroxila (BRITO; SILVA, 2012). Os autores ainda destacam que, em pH abaixo de 2,5, a velocidade de degradação também é reduzida, mesmo as espécies de ferro permanecendo solúveis, uma vez que elevadas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila.

- *Tempo de Reação*

O tempo da reação é determinado em função das características do efluente a ser tratado e das concentrações dos reagentes. Em geral, pode-se observar uma boa eficiência de remoção em apenas 30 a 60 minutos de reação (LUCENA; ROCHA, 2015). Mas, determinados tipos de poluentes, isto é, aqueles que são mais concentrados podem levar horas para serem removidos (LANGE *et al.*, 2006; LUCENA; ROCHA, 2015).

- *Radiação UV*

É importante que, para os processos que utilizam a irradiação solar, a variação da intensidade da irradiação durante o dia e o ano seja considerada, pois influenciam de forma significativa no tempo de residência do contaminante no reator (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.4.1.2 Aplicações do POA/Foto-Fenton no tratamento de efluentes

Nos últimos anos foram publicados diversos trabalhos que mostram a eficiência dos processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento de efluentes (MORAIS; ZAMORA, 2005; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; VILAR *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2011). Especificamente para tratamento de lixiviados gerados em aterro sanitários, alguns trabalhos mostram que tais processos apresentam significativas remoções de DQO e aumentam a biodegradabilidade, justificando a utilização como pré-tratamento desse efluente (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados de alguns trabalhos que aplicaram o processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado.

Local do Aterro	DQO (mg.L ⁻¹)	pH	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Radiação UV	Remoção (%)	Autor
Belo Horizonte/ MG	2513	7,7	3600	1800	Sem radiação	75	Lange <i>et al.</i> (2006)
Belo Horizonte/ MG	2807	-	2000	100	Lâmpada mercúrio 80 W	79	Silva <i>et al.</i> (2006)
Bangu/RJ	1392	-	2958	591,6	Solar	88	Costa <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Autor (2018).

2.4.2 Fotocatálise Heterogênea com TiO₂

A fotocatálise pode ser entendida como a interação entre um semicondutor e a radiação UV, produzindo pares de elétrons-lacuna na superfície do semicondutor (ESPLUGAS *et al.*, 2002). Os semicondutores, como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS e ZnS, por exemplo, atuam nos processos redox induzidos pela luz, pois a sua estrutura eletrônica é caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia (BAHNEMANN, 2004).

As reações químicas fotoativadas são caracterizadas por um mecanismo de radicais livres, que se inicia pela interação de fótons de um nível de energia adequado com as moléculas de espécies químicas presentes na solução (GOGATE; PANDIT, 2004). A fotocatalise heterogênea, utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) como semicondutor, portanto, é uma forma de obter radicais livres.

A fotocatalise heterogênea tem como princípio a ativação de um semicondutor através da luz solar ou artificial, em que o semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre estas chamada de “bandgap” (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

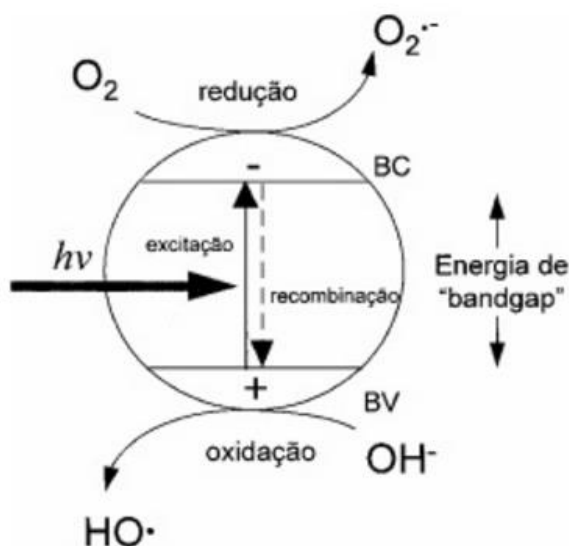
Quando um semicondutor é irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou maior à energia “bandgap” ocorre a excitação dos elétrons, que passam da BV para BC, gerando um elétron/lacuna. O par elétron-lacuna pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com a absorção de espécies como H₂O, OH⁻, O₂ e compostos orgânicos. As reações podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água ou com íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila.

As reações de redução podem ocorrer entre os elétrons da BC e o oxigênio, produzindo íons superóxido (O₂⁻), que pode produzir peróxido de hidrogênio e este, por sua vez, radicais hidroxila (Equações 10 a 13).



Na Figura 6 é possível observar uma representação esquemática.

Figura 6 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor.



BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Fonte: Nogueira; Jardim (1998).

A eficiência da fotocatalise está sujeita à competição entre o processo em que o elétron sai da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron-lacuna, qual resulta na liberação de calor (Equação 14) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Comparadas as reações homogêneas fotoativadas, às heterogêneas são mais vantajosas no sentido de que podem ser utilizadas em uma ampla faixa de compostos orgânicos, o catalisador pode ser reutilizado e é um processo de baixo custo.

Processos fotocatalíticos são capazes de quebrar ou reorganizar as estruturas moleculares de diferentes compostos biorrecalcitrantes ou convertê-los em produtos intermediários, que podem ser mais facilmente biodegradáveis, melhorando, assim, a eficiência e reduzindo o custo com posterior tratamento biológico (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

2.4.2.1 Fotocatalisador TiO_2

O semicondutor TiO_2 é o semicondutor mais utilizado, dado que apresenta um baixo custo de aquisição, não toxicidade, é fotoestável e insolúvel em água; apresenta estabilidade

química em ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; CAO, *et al.*, 2000; BOUANIMBA *et al.*, 2011; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016). Mas, quando usado sozinho, muitas vezes não se torna uma alternativa viável, pois deve ser irradiado com luz UV para que seja excitado e, assim, capaz de realizar a foto-oxidação (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016). Desse modo, os autores citados mencionam que é uma alternativa viável para o tratamento de lixiviado.

O TiO_2 apresenta elevada atividade catalítica, razão pela qual apresenta a capacidade para gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são indiscutíveis oxidantes fortes, os quais atacam as moléculas até degradá-las (BRITO; SILVA, 2012). Essa reação pode se tornar ainda mais eficiente com o uso de peróxido em condições controladas de pH (COSTA *et al.*, 2013).

Além da capacidade de ser excitado, relativamente, com baixa energia, de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A ($\lambda < 390 \text{ nm}$) (COSTA *et al.*, 2013), com isso, quase 5% da energia solar poderia ser usada para conduzir este processo (BAUER *et al.*, 1999). Apesar de ser apontado como o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna pode ser o fator limitante para o rendimento total do processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

2.4.2.2 Fatores que afetam o desempenho da fotocatalise de TiO_2

Para Hassan, Zhao e Xie (2016) os fatores que mais influenciam no desempenho da fotocatalise com TiO_2 são:

- *pH*

De acordo com os autores citados, a influência do pH está relacionada com a taxa de remoção de poluentes orgânicos e amônia, que aceleram a pH ácido e alcalino, respectivamente. Ainda, a facilidade de ruptura da ligação e o local de ataque podem ser diferentes à medida que o pH muda, pois há diferenças na distribuição de cargas moleculares.

- *Tempo de irradiação*

Para os autores citados, quanto maior o tempo de irradiação UV, maior é a taxa de remoção de poluentes, mas somente até certo ponto, a partir do qual declina e/ou cessa. Bouanimba *et al.* (2011) completa afirmando que esse aumento da taxa de degradação com o aumento da irradiação ocorre porque mais fótons caem sobre o catalisador, aumentando a produção de radicais hidroxila. Mostrando, com isso, que o poder irradiante também influencia na fotocatalise.

- *Oxigênio dissolvido (DO)*

O OD é quem garante a presença de receptores de elétrons suficientes para capturar o elétron da banda de condução excitado da recombinação. Os autores ainda apontam que a aeração também fornece a energia necessária para manter as partículas do dióxido de titânio em suspensão.

2.4.2.3 Aplicação da fotocatálise de TiO_2 no tratamento de efluentes

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos que mostram a aplicação da foto-oxidação catalisada com TiO_2 no tratamento de efluentes industriais, lixiviados, esgoto, dentre outros.

A Tabela 8 apresenta algumas das principais aplicações da fotocatálise para tratamento de efluentes industriais, domésticos e lixiviado de aterro.

Tabela 8 - Experiências da aplicação da fotocatálise no tratamento de efluentes.

Tipo de Efluente	Dose do reagente	Radiação UV	Reator	DQO (mg.L^{-1})	pH	Remoção (%)	Tempo (min)	Referência
Lixiviado de aterro	TiO_2 imobilizado	16 x 40 W (10 W.cm^{-2})	Leito fixo de filme fino	985	5,0	70	480	Bekbolet; Cecen; Ozkosemen (1996)
Lixiviado de aterro	3,0 (g.L^{-1}) TiO_2	8 W (21 W.cm^{-2})	-	1673	8,7	30	720	Cho; Hong; Hong (2002)
Lixiviado de aterro	1,0-2,0 (g.L^{-1})	150 W ($0,5 \text{ mW.cm}^{-2}$)	-	1200	7,5	35-37	60	Poblete <i>et al.</i> (2010)
Lixiviado simulado	40 (g.L^{-1}) de Fe	450 W	Leito fixo fibroso	990	7,5	5	1440	Meeroff <i>et al.</i> (2006)
Lixiviado simulado	40 (g.L^{-1}) de Fe	450 W ($19 \mu \text{ W.cm}^{-2}$)	Leito fixo fibroso	740	7,0	40	960	Englehardt <i>et al.</i> (2007)
Lixiviado de aterro	10-40 (g.L^{-1}) de Fe	450 W ($19 \mu \text{ W.cm}^{-2}$)	Leito fixo fibroso	4220	7,5	5	960	Englehardt <i>et al.</i> (2007)

Fonte: adaptado de Meeroff *et al.* (2012).

Vários pesquisadores (BAUER, 1999; FERREIRA *et al.*, 2004; ROCHA *et al.*, 2007; AYEKOE; ROBERT; GONE 2017) também estudaram a fotocatálise com TiO_2 para tratamento ou pré-tratamento, para aumentar a biodegradabilidade de compostos orgânicos refratários, nos lixiviados de aterros sanitários, ou até mesmo como pós-tratamento com o intuito de atingir um nível aceitável dentro do padrão de descarga do lixiviado (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016)

2.4.3 Utilização do H₂O₂ como Oxidante

Segundo Mattos *et al.* (2003) o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis disponíveis no mercado, sendo superior ao cloro e dióxido de cloro, por exemplo. Quando recebe irradiação UV, através da fotocatalise homogênea, é capaz de liberar o radical hidroxila (COSTA *et al.*, 2013), com reatividade abaixo apenas ao flúor (MATTOS *et al.*, 2003). Mas, apesar do poder de reação, o oxidante em questão é considerado um metabólito natural em diversos organismos e, quando decomposto, gera oxigênio molecular e água (TERAN, 2014).

A reação que ocorre quando o H₂O₂ pode se tornar mais eficiente quando a utilização em excesso deste peróxido ocorre em condições controladas de pH (COSTA *et al.*, 2013). Porém, para os autores, quando combinado com outro agente oxidante ou catalisado, o controle do pH passa a ser importante na cinética de degradação.

2.5 TOXICIDADE

Os testes de toxicidade são ensaios realizados, sob condições experimentais específicas e controladas, a fim de mostrar quão prejudiciais certos agentes químicos são para a saúde e organismos vivos.

Segundo Costa *et al.* (2008), somente as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas (DQO, COT, série de sólidos, metais, etc.), que, apesar das legislações ambientais estabelecerem padrões para o descarte em corpos receptores, não são capazes de diferenciar as substâncias que afetam os sistemas biológicos, das que são inertes no ambiente, portanto não são suficientes para avaliar o risco ambiental que a carga poluidora pode causar.

De acordo com Chaparro e Pires (2010), enquanto as características físico-químicas tradicionalmente utilizadas quantificam as substâncias tóxicas, os testes de toxicidade mostram o efeito que tais substâncias causam na fauna e na flora presente nos corpos receptores. Assim, para os autores, análises físico-químicas e testes de toxicidade se complementam.

A espécie vegetal *Lactuca sativa*, apesar de não ser um sistema modelo para estudos ecotoxicológicos, são bastante utilizadas nos testes de toxicidade, pois representam o melhor exemplo de um vegetal amplamente cultivado e utilizado como alimento, sendo também uma espécie bastante vulnerável a contaminantes (GIORGETTI *et al.*, 2011). Essa espécie vegetal

é utilizada nos testes de toxicidade em diferentes níveis tróficos (COSTA *et al.*, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2016).

Apesar dos POA serem alternativas eficientes para remoção de carga poluidora presente em efluentes, de acordo com Rizzo (2011), a utilização dessas tecnologias para a degradação de contaminantes orgânicos complexos, como é o caso do lixiviado, pode levar a uma mineralização incompleta e, assim, formar compostos intermediários que podem ser tão tóxicos ou até mais que o efluente bruto.

Com base nisso, Klauck *et al.* (2017), enfatizam que somente a avaliação dos parâmetros físico-químicos tanto do efluente bruto quanto do tratado é insuficiente para determinar os riscos ambientais associados a estes, haja vista que não avaliam a interação entre os contaminantes e a biota, tampouco seus efeitos. A partir disso, os autores destacam a necessidade de avaliar a toxicidade do efluente, especialmente os que são tratados por POA, assim como seu impacto aos organismos.

Os autores Oller, Malato e Sánchez-Pérez (2011) também comentam que os problemas relacionados aos poluentes tóxicos presentes no meio ambiente não dever ser abordado somente pela determinação de poluentes usando ferramentas analíticas, isto é, pela determinação dos parâmetros físico-químicos (DQO, DBO, carbono orgânico, etc.), mas também por ensaios que avaliem a toxicidade dos efluentes antes de poderem ser transferidos para um tratamento biológico para a sua oxidação completa, ou para uma destinação segura do efluente tratado.

2.6 ESTUDO ESTATÍSTICO

2.6.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

As abordagens de monitoramento de dados por ACP têm recebido muita atenção, pois são potencialmente eficientes para detectar e analisar os processos químicos e bioquímicos (LEE; PARK; VANROLLEGHEM, 2005). De acordo com Santi *et al.* (2012), essa técnica se baseia na reinscrição das coordenadas das amostras em sistemas mais convenientes para a análise dos dados. Ainda é possível descrever a ACP como uma ferramenta para o monitoramento de processo mais utilizada, uma vez que se baseia em dados, projetando-os em um subespaço de dimensões menores que contenha a maior parte da variância dos dados originais (WISE; GALLAGHER, 1996).

Essa técnica pode ser utilizada ainda como uma ferramenta para melhor compressão, tendo em vista que reduz a dimensão da matriz de dados originais, isso porque as primeiras componentes principais terão contribuição maior nas variáveis representadas pela maior variância no conjunto de medidas experimentais realizadas, facilitando, assim, melhor compreensão e visualização dos dados (COSCIONE *et al.*, 2012). Sendo assim, os autores afirmam que é possível utilizar essa técnica na identificação de um conjunto mínimo de variáveis ou ainda em medições necessárias para esclarecer sobre a variância de determinado conjunto de dados.

2.6.2 Planejamento Fatorial e Análise de Variância (ANOVA)

Os planejamentos fatoriais são de grande utilidade quando é necessário saber se determinados fatores têm influências sobre a resposta. Essa metodologia está relacionada com a variação simultânea de todos os níveis das variáveis escolhidas, podendo ser discretas ou contínuas (fatores), para cada experimento, de forma planejada e coerente (LEITE, 2016). Para isso, na realização de um planejamento de qualquer experimento, o primeiro ponto a ser decidido deverá ser os fatores e as respostas de interesse. De um modo geral, os fatores são as variáveis que serão controladas.

Os autores Cunico *et al.*, (2008) descreveram alguns conceitos importante sobre o planejamento fatorial:

- Fator: no sistema estudado é representado pelas variáveis;
- Nível: é a condição operacional dos fatores em níveis menores (-1), intermediários (0) e maiores (+1);
- Modelo estatístico: é o modelo matemático que correlaciona os fatores isoladamente (X_1 , X_2 e X_3), ou entre si (X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3), em equações lineares, quadráticas, cúbicas, etc., e quantifica a sua variável de resposta;
- Efeito: está relacionado com quaisquer mudanças ocorridas na variável resposta em função de uma mudança de nível.

Os planejamentos fatoriais utilizados no presente trabalho serão do tipo 2^k , que consiste em um experimento com k fatores e dois níveis.

A ANOVA (Análise de variância) é um método utilizado para estimar médias de diversas populações e seu foco está no planejamento estatístico (CASELLA, 2014). Esse método avalia a qualidade do ajuste de um modelo aos resultados observados por meio de soma quadrática.

O planejamento fatorial é uma técnica que tem sido utilizada também para otimização de tratamento de lixiviado por oxidação avançada. Cai *et al.* (2014), por exemplo, utilizaram o design componente central, uma metodologia de superfície de resposta, para avaliar a influência da dosagem organobentonita, do pH, da dosagem de TiO_2 e do tempo de reação, na remoção de DQO e NH_3 , no tratamento de lixiviado.

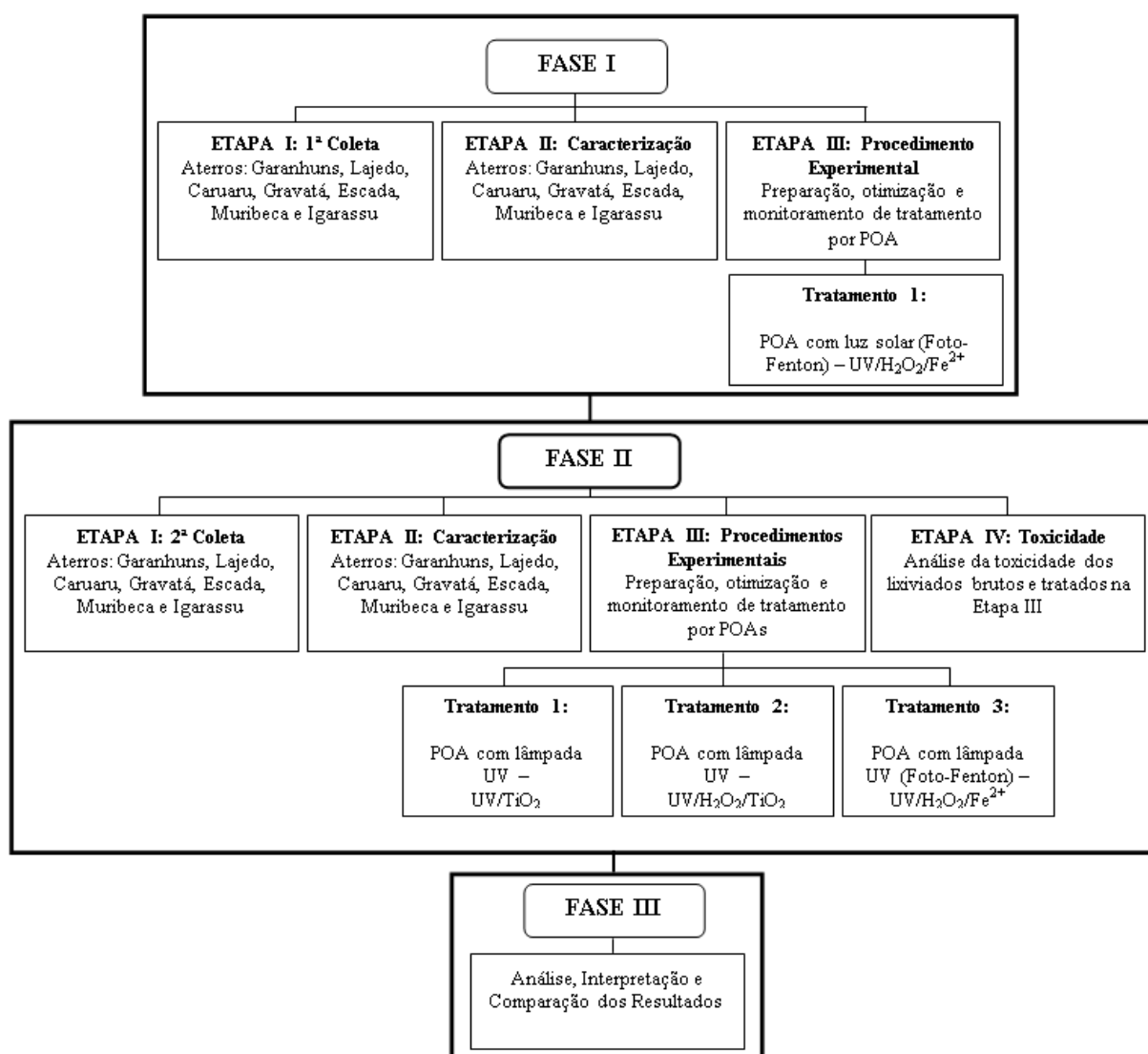
A técnica também foi utilizada por Leite (2016) para otimização do POA/foto-Fenton no tratamento de lixiviados coletados nos aterros da Muribeca e Altinho, ambos localizados no estado de Pernambuco. Em sua pesquisa, o autor citado utilizou o planejamento fatorial experimental 3^3 e avaliou a influência do pH, da concentração de peróxido de hidrogênio e da relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, na mineralização de DQO e COT. Lange *et al.* (2006) aplicaram um planejamento fatorial fracionado em dois níveis, sendo as variáveis independentes as concentrações de H_2O_2 e FeSO_4 e o pH, afim de constatar o efeito na eficiência da reação em termos da redução da carga orgânica no lixiviado pelo processo Fenton escuro.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição dos experimentos desenvolvidos no presente trabalho. Sendo assim, serão detalhados todos os procedimentos adotados no laboratório, bem como todos os reagentes e equipamentos utilizados no trabalho.

Para melhor compreensão, o trabalho foi dividido em 3 fases, com as etapas e sequenciamento experimental apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma da pesquisa.



Fonte: Autor (2018)

Fase I – A primeira fase do trabalho foi dividida em três etapas.

Na **primeira etapa**, foram realizadas visitas em aterros sanitários situados no estado de Pernambuco para coleta do lixiviado. Os aterros visitados foram os que ficam situados nos municípios de: Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada, Igarassu e Jaboatão dos Guararapes (aterro encerrado localizado no bairro da Muribeca, por isso, neste trabalho, será tratado como aterro da Muribeca).

Na **segunda etapa**, os lixiviados foram submetidos a análises para determinação dos parâmetros físico-químicos.

Após essa caracterização, na **terceira etapa**, cada lixiviado foi submetido ao tratamento por oxidação avançada que utiliza, através do processo foto-Fenton, o peróxido de hidrogênio como oxidante, o ferro e a luz UV, nesse caso, a luz solar.

Fase II – A segunda fase do trabalho foi dividida em quatro etapas.

Na **primeira etapa**, foram realizadas novas coletas nos mesmos aterros da Fase I.

A **segunda etapa**, os lixiviados foram mais uma vez caracterizados de acordo com parâmetros físico-químicos.

A **terceira etapa** consistiu da aplicação de procedimentos experimentais, para preparação, otimização e monitoramento de POAs, sendo, dessa forma, aplicados três tipos de oxidação avançada em reator com lâmpada UV acoplada. Os tratamentos aplicados aos lixiviados foram: fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2/UV); fotocatalise com dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); e, mais uma vez, foto-Fenton.

Na **quarta etapa**, os lixiviados brutos e tratados foram submetidos a testes de toxicidade.

Fase III – A terceira fase do trabalho consistiu da análise, interpretação e comparação dos resultados.

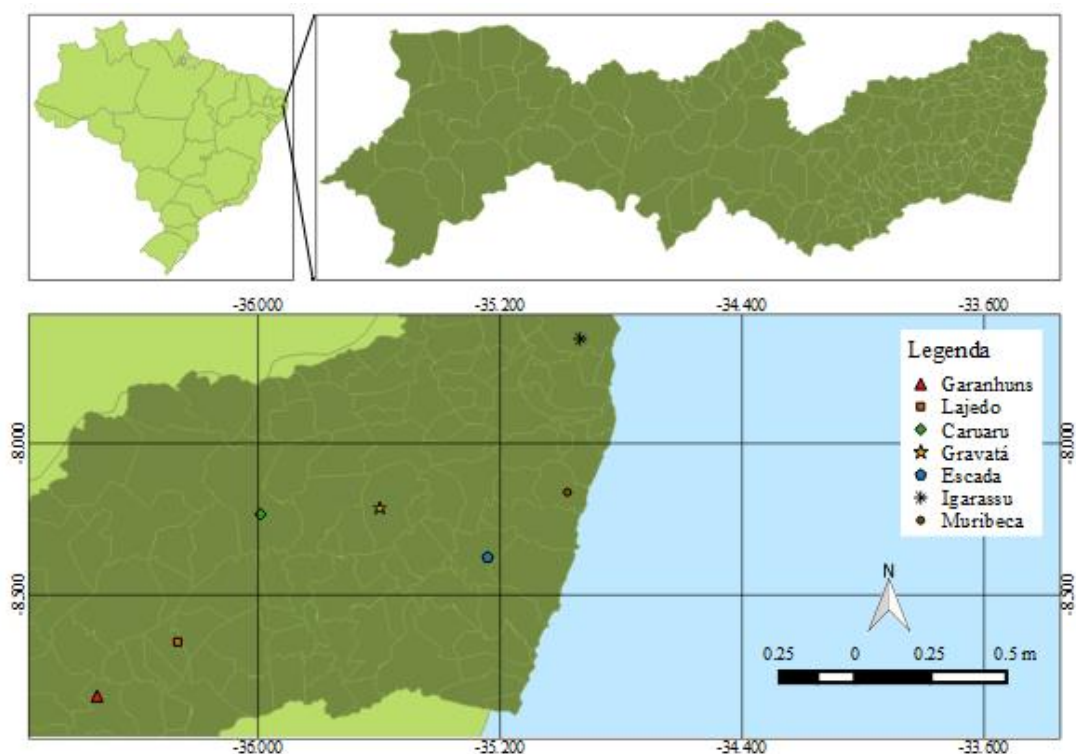
3.1 COLETA E ARMAZENAMENTO

Foram coletadas amostras de lixiviados gerados em sete aterros situados no estado de Pernambuco (Figura 8).

Nos municípios de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá e Escada, foram realizadas coletas nos aterros sanitários. Em Igarassu, o lixiviado foi coletado da Central de Tratamento

de Resíduos (CTR). Já em Jaboatão dos Guararapes, a coleta foi no aterro controlado, já encerrado, da Muribeca, pois, mesmo um aterro tendo encerrado o recebimento de resíduos sólidos, continua gerando lixiviado e provocando impactos ambientais, portanto, de acordo com a legislação ambiental brasileira, deve haver o monitoramento.

Figura 8 - Mapa de localização geográfica dos aterros onde foram realizadas as coletas de lixiviado.



Fonte: Autor (2018).

A Tabela 9 apresenta a localização geográfica de cada aterro onde foram realizadas as coletas de amostras de lixiviado.

Tabela 9 - Localização geográfica e distância de cada aterro onde foram coletadas as amostras de lixiviado.

Município (Aterro)	Coordenadas do Aterro		Distância do Aterro para a UFPE (Recife)
	Latitude	Longitude	
Garanhuns	8°50'25.66"S	36°31'55.34"O	239 km
Lajedo	8°39'45.63"S	36°15'57.81"O	203 km
Caruaru	8°14'31.78"S	35°59'34.11"O	140 km
Gravatá	8°13'13.14"S	35°35'55.98"O	89,4 km
Escada	8°23'4.56"S	35°14'34.37"O	61,1 km
Igarassu	7°39'33.93"S	34°56'14.85"O	58,1 km
Jaboatão dos Guararapes (Muribeca)	8°9'51.05"S	34°58'46.69"O	18,8 km

Fonte: Autor (2018)

Buscando investigar melhor as características físico-químicas dos lixiviados gerados nos aterros, foram realizadas duas coletas em cada aterro: abril de 2016 e fevereiro de 2017. As coletas foram realizadas na caixa de areia dos aterros que possuíam Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL) e nos que não possuíam as amostras coletadas em poços centrais situados na parte inferior das células de resíduos sólidos.

Após a coleta, todas as amostras foram acondicionadas em bombonas plásticas e armazenadas em freezer, local como mínima exposição ao ar, a aproximadamente 4°C, para que suas características fossem preservadas, até sua utilização.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO

O material coletado foi analisado quanto aos parâmetros físico-químicos no Laboratório de Análise de Efluente do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), campus Recife.

Tendo em vista a variabilidade nas características dos lixiviados gerados em aterros sanitários, as amostras coletas foram caracterizadas quanto aos seguintes parâmetros: pH, Cor, Turbidez, Condutividade elétrica, Demanda Química de Oxigênio Total (DQO_T), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Sólidos Totais (ST).

Ainda na etapa de caracterização, foi realizada uma quantificação dos metais pesados presentes nas amostras de lixiviado coletadas em 2017. Os metais pesados analisados foram: alumínio total, cromo total, ferro total, manganês total, mercúrio total e zinco total. A determinação desses metais foi realizada no Laboratório de Química Analítica (LQA) do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

3.2.1 Metodologia para caracterização dos lixiviados

A metodologia utilizada na caracterização das amostras de lixiviado bruto e tratado foi baseada nos procedimentos que estão estabelecidos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – SMEWW (APHA, 2005).

A Tabela 10 apresenta as referências dos métodos do SMEWW utilizados para cada parâmetro.

Tabela 10 - Métodos empregados na determinação dos parâmetros físico-químicos dos lixiviados.

Parâmetro	Unidade	Método
pH	-	SMEWW 4500B
Cor	Hazen	SMEWW2120 C
Turbidez	NTU	SMEWW 2130 B
Condutividade elétrica	mS.m ⁻¹	SMEWW2510 B
DQO _T	mg.L ⁻¹	SMEWW 5220 C
DBO ₅	mg.L ⁻¹	Adaptado do SMEWW 5210
ST	mg.L ⁻¹	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 D

Fonte: Autor (2018).

Para as análises de Alumínio, Cromo, Ferro, Manganês e Zinco foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES (USEPA *Method* 200.7), enquanto as análise de Mercúrio foi utilizado um Analisador Direto de Mercúrio – DMA (*Method* 7473-3). Em cada efluente, verificaram-se quais estavam em acordo com os limites pré-estabelecidos na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011.

3.3 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Foram aplicados processos de oxidação avançada, homogêneos e heterogêneos, tanto nos lixiviados coletados no ano de 2016, quanto para aqueles que foram coletados no ano de 2017 (Quadro 4).

Quadro 4 - Tipos de processos estudados.

Processo	Sistema	Lixiviado
Homogêneo	Foto-Fenton solar	Aplicado em todos os lixiviados coletados no ano de 2016.
	Foto-Fenton com lâmpada UV	Otimizados e aplicados em todos os lixiviados coletados no ano de 2017.
Heterogêneos	TiO ₂ /UV	
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

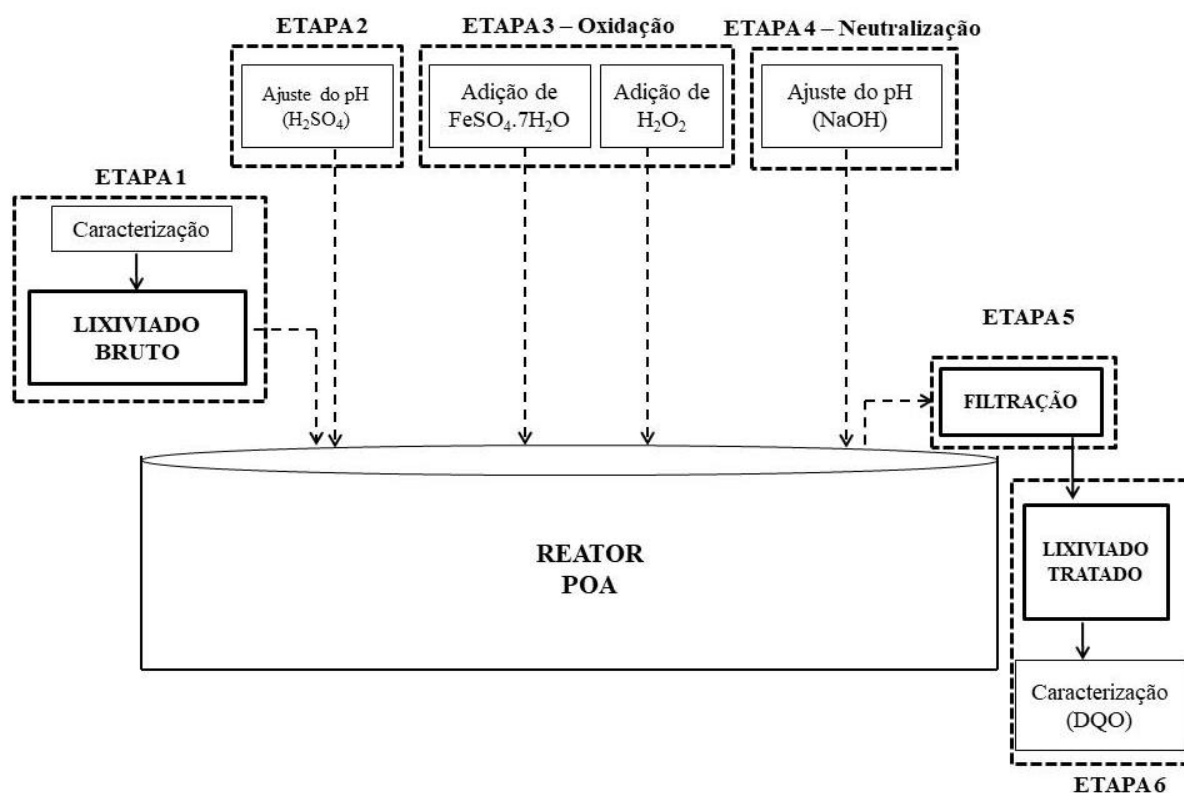
Fonte: Autor (2018).

3.4 OPERAÇÃO POA/FOTO-FENTON SOLAR

Foi realizado um estudo de oxidação avançada nos lixiviados coletados no ano de 2016 e as condições operações utilizadas foram otimizadas por LEITE (2016). O método de tratamento foi aplicado para os lixiviados coletados nos aterros sanitários situados nos municípios de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada, Igarassu e no aterro da Muribeca. Esses experimentos também foram realizados nos laboratórios do GPTA.

Em síntese, o processo foi realizado em 6 (seis) etapas, a saber: caracterização do lixiviado bruto, ajuste do pH, oxidação, neutralização, filtração do sobrenadante e quantificação da DQO do lixiviado tratado (Figura 9). O processo foi aplicado em todos os lixiviados coletados no ano de 2016.

Figura 9 - Etapas do processo POA/Foto-Fenton Solar.



Fonte: Autor (2018).

Para esse estudo laboratorial, utilizou-se um mini reator batelada, na pressão atmosférica, que pode trocar calor latente, constituído por béqueres com capacidade de 500 mL. Em cada análise foram adicionados 100 mL do lixiviado bruto no reator e os reagentes utilizados foram: peróxido de hidrogênio líquido (H_2O_2) com concentração de 50% (v/v) da marca Evonik Brasil; sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sólido da marca VETEC; ácido sulfúrico P.A (para ajuste do pH), com pureza mínima 98,5%; hidróxido de sódio (ajuste do pH) 3,0 M. O H_2O_2 foi o oxidante utilizado, responsável pela geração de radicais hidroxila através do processo oxidativo foto-Fenton solar ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$).

A etapa de oxidação dos poluentes consistiu, para cada ensaio, no ajuste do pH com ácido sulfúrico (H_2SO_4) do lixiviado bruto, deixando-o entre 2,5 – 3,0 para realização da reação, seguida pela adição do sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sólido e do

peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após a completa homogeneização, os béqueres foram mantidos em agitação manual a cada 10 minutos e irradiação solar durante todo o processo reacional (1h) (Figura 10). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 10 - Reatores sob a radiação solar.



Fonte: Autor (2018).

A precipitação do hidróxido de ferro ocorreu na etapa de neutralização e coagulação, em que se adicionou NaOH ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$) para elevação do pH a 7,0. Foi aguardado um tempo de 30 minutos para precipitação do ferro e, em seguida, aplicou-se, uma filtração simples, com papel de filtro qualitativo faixa azul, para remoção do precipitado.

O filtrado foi submetido a testes de DQO colorimétrica com auxílio de um espectrofotômetro no UV-Vis. Na metodologia de determinação da DQO colorimétrica, anteriormente a leitura da DQO no equipamento, as amostras foram digeridas com uma solução catalisadora de ácido sulfúrico mais sulfato de prata e uma solução digestora de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), em digestor da marca MERCK TR 420 a 150°C por duas horas.

No que se refere a radiação solar que foi utilizada no processo foto-Fenton, os dados da Estação Meteorológica localizada no Centro de Energias Renováveis da UFPE, campus Recife, indicaram que a radiação solar média no horário do experimento, em todos os dias do experimento, foi superior a 1032 W.m^{-2} .

Ressalta-se que os experimentos foram realizados somente das 11h00min às 12h00min, haja vista o elevado índice de radiação solar nesse horário.

A Tabela 11 apresenta a média de radiação solar no horário do experimento.

Tabela 11 - Radiação solar média dos dias de realização do experimento.

Dia	Radiação Solar Média (W.m⁻²)
1	997
2	1084
3	1040
4	1038
5	963
6	1069

Fonte: A partir de dados de radiação solar cedido pela Estação Meteorológica da UFPE/Recife (2018).

A concentração de solução de H₂O₂ foi diferente para cada lixiviado estudado, uma vez que as DQOs eram diferentes (foi mantida a relação [H₂O₂]:[DQO]). O cálculo da faixa de concentração foi realizado em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO (KIM *et al.*, 1997) (Equação 15).



Desse modo, a concentração de H₂O₂ inserida em cada processo foi calculada a partir da DQO do lixiviado bruto, utilizando o fator de multiplicação 2,125 gramas de H₂O₂ para cada grama de DQO (Equação 16). O volume total representado na Equação 16 se refere à soma do volume de lixiviado utilizado no processo, acrescido do volume de peróxido de hidrogênio inserido. A concentração de sulfato ferroso hepta-hidratado foi calculada a partir da razão mássica de 1:20 e 1:5 (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂). As concentrações dos reagentes podem ser observadas na Tabela 12.

$$[H_2O_2](g \cdot L^{-1}) = \frac{\frac{DQO_{\text{lixiviado bruto}}}{1000} \times 2.125 \times V_{\text{lixiviado}}}{V_{\text{total}}} \quad (16)$$

Tabela 12 - Concentração dos reagentes utilizada no processo POA/Foto-Fenton Solar.

Aterros Sanitários	H₂O₂ (g.L⁻¹)	Fe²⁺ (1:20)* (g.L⁻¹)	Fe²⁺ (1:5)** (g.L⁻¹)
Garanhuns	59,5	14,8	49,7
Lajedo	8,8	2,2	8,7
Caruaru	18,9	4,7	18,7
Gravatá	4,5	1,1	4,5
Escada	16,9	4,2	3,1
Igarassu	8,9	2,2	8,9
Muribeca	5,6	1,4	5,6

*Concentração calculada na razão mássica 1:20 (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂)

**Concentração calculada na razão mássica 1:5 (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂)

Fonte: Autor (2018).

O tratamento teve como ênfase a eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO, que foi calculada a partir da Equação 17.

$$(\%) \text{ Eficiência de Remoção} = 100 - \left[\left(\frac{\text{DQO}_{\text{lixiviado tratado}}}{\text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}}} \right) \times 100 \right] \quad (17)$$

3.5 OXIDAÇÃO AVANÇADA EM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PLANO INCLINADO COM LÂMPADA UV

3.5.1 Configuração do reator

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um reator fotocatalítico de plano inclinado (unidade piloto construída na UFPE), o qual foi operado em semibatelada. As experiências de fotodegradação em reator, com a mesma configuração do que foi utilizado neste trabalho, foram realizadas para remoção de corante por Pereira *et al.* (2013).

O fotorreator consiste em uma placa de polietileno inclinada a 37° com uma superfície de trabalho de 30x30 cm²; um Erlenmeyer contendo 300 mL de lixiviado a ser tratado, mantido aberto ao ar durante todo tempo de tratamento, para assegurar uma oxigenação suficiente. O meio foi continuamente circulado no sistema a uma taxa de fluxo constante de 200 mL.min⁻¹.

A irradiação utilizada foi proporcionada por duas lâmpadas UV, posicionadas em paralelo ao reator, emitindo luz com um comprimento de onda de aproximadamente 365 nm (F15T8, BLB 15W, Alemanha).

3.5.1.1 Tratamentos realizados no reator

Os tratamentos realizados no reator foram: foto-Fenton com lâmpada UV; TiO₂/UV; e TiO₂/H₂O₂/UV.

Uma película fina do efluente a ser tratado, bombeada do Erlenmeyer por uma bomba dosadora (Modelo: EMD 10005 D3130LY – METO), fluiu do topo da câmara sobre a placa de polietileno.

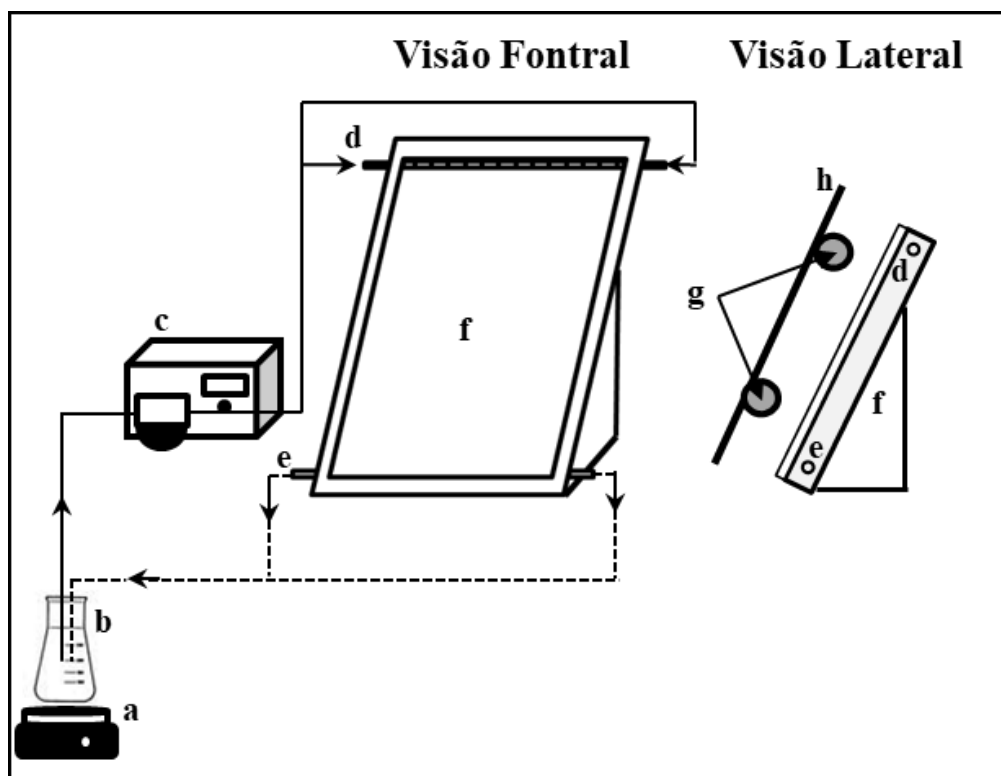
Nos tratamentos UV/TiO₂ e TiO₂/H₂O₂/UV foi utilizado um TNT com impregnação de TiO₂ sobre a placa de polietileno, por onde a película fina do lixiviado a ser tratado passava. Esse TNT foi fabricado a partir de fibras de celulose, Tiona PC500 TiO₂ (18 g.m⁻²), UOP

2000 zeolite (2 g.m^{-2}) e Snowtex 50 SiO_2 (20 g.m^{-2}) fixado por compressão (Ahlstrom, Pont-Evêque, França). Ao final de cada ensaio, a fibra de celulose com o catalisador foi lavada e regenerada por circulação de água desmineralizada.

No tratamento por foto-Fenton do reator, foi colocado um TNT branco na placa de polietileno, sem impregnação de nenhum reagente. Esse TNT branco foi utilizado nesse processo somente para simular o mesmo tempo de detenção dos tratamentos oxidativos UV/ TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

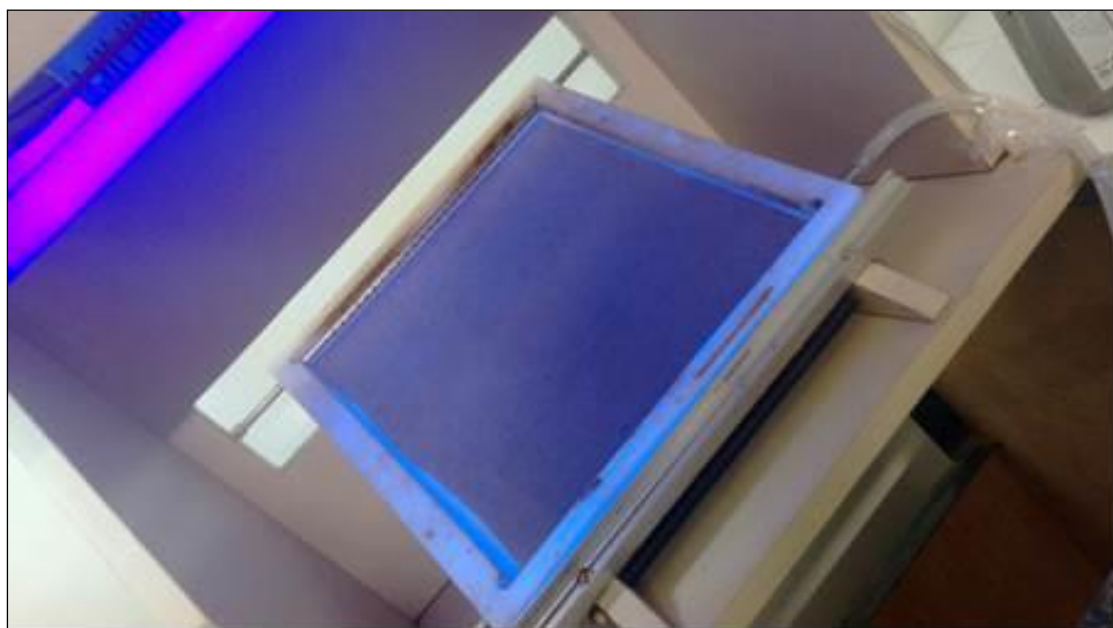
A configuração do reator montado para os experimentos de fotodegradação utilizado neste trabalho foi a mesma de Pereira *et al.* (2013) (Figura 11), substituindo apenas a placa metálica por uma de polietileno, devido ao desgaste que os compostos presentes no lixiviado causam a placa metálica (Figura 12).

Figura 11 - Desenho esquemático do reator fotocatalítico de plano inclinado: (a) suporte para o reservatório; (b) reservatório contendo o lixiviado; (c) bomba; (d) alimentação da bomba; (e) fluxo para o reservatório; (f) suporte para a fibra de celulose; (g) lâmpadas; (h) cobertura de madeira.



Fonte: Adaptado de Pereira *et al.* (2013).

Figura 12 - Configuração experimental.



Fonte: Autor (2018).

3.5.2 Otimização de processos oxidativos

Para otimização de todos os processos oxidativos que serão descritos nos próximos itens, foi utilizado apenas o lixiviado coletado na segunda fase do trabalho (ano de 2017), em Igarassu/PE, devido a proximidade da UFPE e a facilidade de acesso para as coletas.

Ressalta-se ainda que, em todos os experimentos de otimização foi utilizado um volume de 300 mL desse lixiviado, a uma vazão de 200 mL.min⁻¹.

É importante destacar ainda que todas as análises foram realizadas em duplicata e que todos os experimentos de oxidação avançada para tratamento de lixiviados, neste trabalho, foram realizados no reator fotocatalítico descrito no item anterior.

3.5.2.1 Otimização do processo foto-Fenton com lâmpada UV

Nesse processo, o procedimento experimental foi o mesmo aplicado ao tratamento por foto-Fenton solar. As etapas foram: ajuste do pH do lixiviado com ácido sulfúrico P.A (2,5 – 3,0); oxidação (adição de FeSO₄.7H₂O sólido sob agitação mecânica até completa dissolução, seguido da adição de H₂O₂ líquido no lixiviado a ser tratado); neutralização (ajuste do pH do lixiviado para 7,0±0,2 com NaOH 3,0 M); filtração do sobrenadante; quantificação da

concentração de DQO e do peróxido de hidrogênio residual no filtrado; e, medição do volume de lodo sedimentado.

De acordo com Lucena e Rocha (2015), o tempo típico para obter boa eficiência no tratamento que utiliza a reação Fenton com radiação solar é de 30 a 60 minutos, no entanto os poluentes mais complexos podem ser mais difíceis de serem removidos, assim, uma significativa remoção de poluentes pode ocorrer após horas.

Partindo desse pressuposto avaliou-se a degradação da matéria orgânica, em termos de DQO, e a concentração de peróxido de hidrogênio residual em função do tempo, no processo foto-Fenton desenvolvido no reator fotocalítico. Nesse estudo de degradação com tempo, foram retiradas amostras de lixiviado oxidado, que recirculou no reator, nos tempos de 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Para tanto, foram utilizados 300 mL do efluente a uma vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, tendo sido realizado o ajuste do pH para 2,5 - 3,0 e realizada a adição de peróxido de hidrogênio H_2O_2 e Fe^{2+} , nas concentrações de $12,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (calculada com base na estequiometria da reação) e de $3,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (que corresponde a proporção **1** $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: **20** H_2O_2), respectivamente. Em cada amostra coletada nos tempos preestabelecidos, foi aplicada a etapa de neutralização e filtração do sobrenadante, para quantificação dos parâmetros estabelecidos. Obtendo, com isso, o tempo que houve maior eficiência de remoção de DQO e também menor concentração de H_2O_2 residual.

Um planejamento experimental fatorial do tipo 2^2 , com dois níveis e dois fatores, dotado de 4 experimentos, em duplicata, com três pontos centrais, totalizando 11 experimentos, também foi realizado para otimizar o estudo da oxidação avançada pelo processo foto-Fenton no reator descrito anteriormente.

Nessa metodologia de otimização, as variáveis dependentes foram: concentração de H_2O_2 e proporção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ (Tabela 13).

Tabela 13 - Planejamento experimental 2^2 para o processo foto-Fenton com lâmpada UV.

Variáveis		Níveis dos Fatores		
		(-1)	(0)	(+1)
$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$		12,7	14,3	15,9
Fe^{2+}	Proporção ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$)	1:20	1:12,5	1:5
	Concentração de $\text{Fe}^{2+} \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	3,1	5	12,5

Fonte: Autor (2018).

a) Concentração de H_2O_2

A faixa de concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada a partir da estequiometria da reação conforme a Equação 15. A concentração estequiométrica de H_2O_2 calculada para o lixiviado de Igarassu, conforme já informado em item anterior, foi de $12,7 \text{ g.L}^{-1}$. Para o planejamento experimental as concentrações utilizadas foram 12,5% e 25% da concentração estequiométrica. A partir daí foram calculadas as concentrações utilizadas: $[H_2O_2] = 12,7 \text{ g.L}^{-1}$ **(-1)**, $[H_2O_2] = 14,3 \text{ g.L}^{-1}$ **(0)** e $[H_2O_2] = 15,9 \text{ g.L}^{-1}$ **(+1)**.

b) Proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$

A concentração de Fe^{2+} inserida no processo foi determinada a partir das proporções de $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$ estabelecidas no planejamento. Para o planejamento experimental, as proporções de $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$ foram 1:20 **(-1)**, 1:12,5 **(0)** e 1:5 **(+1)**, o que corresponde as concentrações de $3,1 \text{ g.L}^{-1}$, $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, $12,5 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente.

O tratamento teve ênfase na remoção da matéria orgânica em termos de DQO, em que foi calculada a eficiência de remoção pela Equação 17. Além disso, foi realizada a estimativa do volume de lodo gerado pelo tratamento de 300 mL do lixiviado, que foi medido com o auxílio de uma proveta. Foi determinada também a concentração de H_2O_2 presente no lixiviado tratado. Sendo, portanto, estas, as variáveis dependentes do processo.

3.5.2.2 Otimização da fotocatálise heterogênea (UV/ TiO_2)

Buscando determinar o temp de reação e o pH para maior remoção da concentração de DQO, o lixiviado bruto foi submetido a um processo de oxidação avançada com TiO_2 e irradiação UV, durante 6h (360 min), em três faixas de pH (4, 6 e 8). Nesse processo, o lixiviado foi recirculado através da fibra de celulose com impregnação de TiO_2 , no reator fotocatalítico.

Foram coletadas amostras nos tempos de 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300 e 360 minutos, para determinação da DQO e, com isso, avaliar a eficiência de remoção em razão do tempo. A eficiência de remoção foi calculada com base na Equação 17. Durante todo o período reacional, o pH foi controlado com a solução de NaOH (3,0 M) e H_2SO_4 (P.A.).

3.5.2.3 Otimização do processo oxidativo a partir da fotocatalise com UV/TiO₂/H₂O₂

Um planejamento experimental fatorial do tipo 2², com dois níveis e dois fatores, dotado de 4 experimentos, em duplicata, com três pontos centrais, totalizando 11 experimentos, foi realizado para otimizar o estudo da oxidação avançada por fotocatalise com TiO₂/H₂O₂/UV. Para avaliar os efeitos da degradação fotocatalítica no lixiviado foram utilizados dois fatores: concentração de H₂O₂ com teor mínimo de peróxido de hidrogênio 50% v/v, e pH (Tabela 14).

Tabela 14 - Planejamento experimental para fotocatalise TiO₂/H₂O₂/UV.

Variáveis	Níveis dos Fatores		
	(-1)	(0)	(+1)
pH	4,0	6,0	8,0
H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	12,7	15,9	19,1

Fonte: Autor (2018).

Para o fator pH foram escolhidos os valores 4, 6 e 8 (níveis -1, 0, +1) para possível avaliar o efeito da fotocatalise em meios ácido e básico.

A concentração de H₂O₂ na fotocatalise foi calculada de forma estequiométrica, a partir do número de mols de carbono do lixiviado utilizado para o tratamento (Kim *et al.*, 1997). Portanto, a concentração de peróxido de hidrogênio foi calculada conforme a Equação 16.

Sendo assim, a concentração estequiométrica de H₂O₂ calculada para o lixiviado de Igarassu foi de 12,7 g.L⁻¹. Para o planejamento experimental as concentrações utilizadas foram: a calculada com base na estequiometria da reação, 25% e 50% da concentração estequiométrica. A partir disso foram calculadas as concentrações utilizadas: [H₂O₂] = 12,7 g.L⁻¹ (-1), [H₂O₂] = 15,9 g.L⁻¹ (0) e [H₂O₂] = 19,1 g.L⁻¹ (+1).

Nesse experimento, foi montada uma estrutura com bureta e um suporte universal para que o peróxido de hidrogênio fosse adicionado ao lixiviado a ser tratado a cada 10 min durante 90 min, até finalizar a concentração total pré-estabelecida. Em seguida, o lixiviado ficou recirculando sobre o TNT de TiO₂ e recebendo irradiação UV por mais 120 min, totalizando 210 minutos de experimento.

O tempo total de experimento de 210 min foi o mesmo determinado através da avaliação da eficiência de remoção de DQO em razão do tempo, realizada no processo

oxidativo UV/TiO₂, descrito no item anterior. Costa *et al.* (2013) também utilizaram o mesmo tempo de 210 minutos para tratamento de lixiviado por fotocatalise UV/TiO₂/H₂O₂.

A eficiência do tratamento foi determinada a partir da quantificação da DQO no lixiviado bruto e no tratado, conforme Equação 17. Também foi quantificada a concentração de H₂O₂ presente no lixiviado tratado.

3.5.3 Aplicação dos processos otimizados

A melhor condição de cada tratamento realizado no reator fotocatalítico de plano inclinado, a saber, foto-Fenton com lâmpada UV e UV/TiO₂/H₂O₂, assim como o tempo e o pH que proporcionaram maior eficiência de remoção de DQO no tratamento UV/TiO₂, descritos nos itens anteriores, foi aplicada para tratamento de todos os lixiviados coletados na Fase II desse trabalho. Os resultados de cada processo aplicado para o tratamento dos lixiviados foram discutidos com base nas características físico-químicas de cada um.

O ponto ótimo de cada tratamento foi:

- Para a oxidação avançada por UV/TiO₂ foi considerado o tempo (em minutos) e pH que proporcionaram maior eficiência de remoção de DQO.
- Para o tratamento utilizando UV/TiO₂/H₂O₂, a condição ótima do planejamento experimental foi aquela que proporcionou não somente maior eficiência de remoção de DQO, mas também a menor concentração de H₂O₂ residual no lixiviado tratado.
- Para o POA/Foto-Fenton no reator, a melhor condição do planejamento experimental foi aquela em que as concentrações de H₂O₂ e de Fe²⁺ utilizadas, proporcionaram maior eficiência de remoção de DQO, menor concentração de H₂O₂ no efluente tratado e menor volume de lodo.

3.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ RESIDUAL

Para determinação da concentração de H₂O₂ residual no lixiviado tratado foi preparada uma solução 0,2 mol.L⁻¹ de permanganato de potássio (KMnO₄), com pureza mínima 99,0% e, padronizou-se com oxalato de sódio (Na₂C₂O₄), com pureza mínima 99,5%. Tendo em vista que o permanganato de potássio é rapidamente oxidado pela luz, a solução preparada foi armazenada em local protegido.

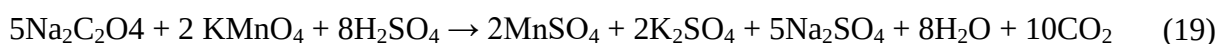
A metodologia para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi obtida de Vogel *et al.* (2002).

O preparo da solução de permanganato de potássio, a padronização e, por conseguinte, a determinação da concentração de H_2O_2 residual seguiu a metodologia proposta por Cavalcanti (2012). Sendo assim, de acordo com a metodologia proposta, a determinação do H_2O_2 residual baseou-se na reação entre o KMnO_4 e o H_2O_2 em meio ácido, conforme a mostra a Equação 18.



Seguindo a metodologia de Cavalcanti (2012), para o KMnO_4 , dissolveu-se 31,6 g em um sistema aquecido entre 60 e 70°C. Após a completa dissolução, filtrou-se e colocou-se o filtrado em um balão volumétrico de 1,0 L, completando o volume com água destilada. Na preparação do $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, realizou-se uma dissolução a quente de 33,5 g, encerrando em 1,0 L de solução 0,25 mol.L⁻¹.

Para a padronização do KMnO_4 , ainda de acordo com a metodologia proposta, calculou-se o volume gasto do permanganato de potássio na titulação de 40,0 mL da solução de oxalato de sódio acrescida de 10,0 mL de solução de H_2SO_4 50%, sempre em duplicata. Normalmente, tendo em vista que a solução de KMnO_4 prepara apresenta 0,2 mol.L⁻¹, o volume gasto foi perto de 20,0 mL. A reação de padronização do KMnO_4 com o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pode ser vista na Equação 19.



Dessa forma, a concentração de permanganato de potássio é, na verdade, o fator de padronização f' , que foi calculado conforme a Equação 20 (CAVALCANTI, 2012).

$$f' = \frac{20}{\text{vol. gasto}} \quad (20)$$

Na determinação do peróxido de hidrogênio residual foi realizada uma titulação com 25,0 mL de uma solução 1% em volume de H_2O_2 com a solução de permanganato de potássio já padronizada, sendo, então, a concentração calculada a partir da Equação 21 (CAVALCANTI, 2012). Por ter sido titulada uma solução diluída (1:100), com 25,0 mL de H_2O_2 , o cálculo apresentado pela Equação 21 já mostra as correções necessárias.

$$[H_2O_2](mol.L^{-1}) = \left(\frac{vol. gasto_{KMnO_4} \cdot f' \cdot 100}{25} \right) \cdot \frac{1}{2} \quad (21)$$

Após a determinação do peróxido de hidrogênio residual em cada amostra de lixiviado tratado, a DQO lida no espectrofotômetro foi corrigida, uma vez que há liberação de oxigênio durante a digestão, o qual reage com a solução digestora (dicromato de potássio), provocando um aumento da DQO do efluente tratado.

3.7 TOXICIDADE

Com a utilização de sementes de alface (*Lactuca sativa*) foi avaliada a toxicidade no lixiviado bruto e no tratado pelos processos oxidativos avançados realizados no reator fotocatalítico de plano inclinado. Em todos os experimentos foram utilizadas sementes de alface do mesmo lote. Essa espécie foi utilizada como bioindicador de toxicidade nos lixiviados. De acordo com Bufalo *et al.* (2012), essa espécie é a mais indicada para esse fim, pois apresenta maior sensibilidade a esses bioensaios.

A metodologia utilizada para avaliação da toxicidade foi a proposta por Sobrero e Ronco (2004). Para o ensaio de toxicidade inicialmente foi extraído uma quantidade de cada lixiviado tratado e foram realizadas as diluições de 1/100 e 1/10. Nos ensaios foram testados os lixiviados brutos, tratados, tratados diluídos de 1/100 e tratados diluídos de 1/10. As diluições foram feitas com água desmineralizada.

O local utilizado para a germinação e o crescimento das sementes foi montado com placa de *Petri* e papel de filtro analítico (9,0 cm de diâmetro). Em cada placa preparada foram semeadas 7 sementes de alface equidistantes, para possibilitar o crescimento, e hidratadas com 4,0 mL dos lixiviados brutos, tratados e tratados diluídos. Todas as placas foram vedadas com plástico filme e mantidas em incubadora a 20°C durante 120h. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Como controle negativo foi utilizada a água desmineralizada, e como controle positivo foi utilizada uma solução inibidora contendo zinco (Zn^{2+}) em concentração 10,0 mg.L⁻¹.

Ao final das 120h, foi analisada a quantidade de sementes que germinaram e o comprimento médio das radículas ($L_{amostra}$ em cm). O comprimento de controle ($L_{controle}$ em cm) adotado foi o das sementes que germinaram na água desmineralizada.

O percentual de inibição foi calculado a partir da Equação 22.

$$\% \text{ inibição} = 100 - \left(100 \cdot \frac{L_{amostra}}{L_{controle \ (-)}} \right) \quad (22)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará todos os resultados obtidos na pesquisa, assim como uma discussão detalhada destes. Nessa etapa da pesquisa, os resultados obtidos serão confrontados trabalhos técnico-científicos atuais sobre o assunto.

4.1 CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS

As características físico-químicas dos lixiviados coletados na primeira e na segunda fase do trabalho estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização físico-química dos lixiviados.

Parâmetro	Aterros Sanitários													
	Garanhuns		Lajedo		Caruaru		Gravatá		Escada		Igarassu		Muribeca	
	2016	2017	2016	2017	2016	2017	2016	2017	2016	2017	2016	2017	2016	2017
pH	8,7	8,4	7,8	7,9	7,5	8,2	6,9	8,8	6,6	8,8	7,6	8,2	7,9	8,6
Condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	33,5	55,4	32,82	77,8	60,6	68,7	19,1	52	28,52	43,6	21,94	50,4	16,9	81,9
Cor (Hazen)	28.700	6.750	7.200	6.750	4.800,0	4.650	2.900	7.500	4.000	1.850	4.300	2.750	2.450	1100
Turbidez (NTU)	755	368	150	109,5	100	261	190	234	408	100,5	396	358,5	120	143
DQO _r (mg.L ⁻¹)	31.093	10.486	4.198	4.943	9.175	4.397	2.134	6.131	8.167	2.006	4.295	6.088	2.669	1.798
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	-	150	-	300	-	400	-	300	-	325	-	450	-	162,5
DBO ₅ /DQO (mg.L ⁻¹)	-	0,01	-	0,06	-	0,09	-	0,05	-	0,16	-	0,07	-	0,09
ST (mg.L ⁻¹)	97.520	16.556	12.680	13.163	26.760	15.171	8.620	14.720	5.815	14.922	7.120	6.691	5.000	3284

Fonte: Autor (2018).

As características físico-químicas de lixiviados podem variar, consideravelmente, em função do local onde está inserido o aterro sanitário, ou até no mesmo local pode haver variação, também entre épocas de estiagem ou de chuvas (REINHART; GROSH, 1998 *apud* LINS, 2008).

Como pode ser observado na Tabela 15, em geral, os lixiviados coletados em 2016 apresentaram: características de pH alcalino, com exceção dos lixiviados de Gravatá e Escada que apresentam caráter levemente ácido; elevada concentração DQO; e elevada quantidade de ST. Todos os valores encontrados estão de acordo com Souto e Povinelli (2007), que avaliaram as características de diversos lixiviados de diferentes estados brasileiros e definiram as faixas mais prováveis de cada parâmetro físico-químico.

O pH é um parâmetro de grande importância, através dele é possível saber, de forma indireta, a fase de decomposição de um aterro sanitário. De acordo com os valores obtidos na caracterização, os valores de pH dos lixiviados brutos variaram pouco para as diferentes regiões coletadas. Os valores médios encontrados para os lixiviados de diferentes municípios do estado de Pernambuco estão em conformidade com Souto e Povinelli (2007) e Tripathy e Kumar (2017).

Souto e Povinelli (2007) estudaram as características de lixiviados coletados em 25 aterros sanitários em diferentes estados brasileiros e, a partir desses resultados, concluíram que a maioria dos lixiviados apresentaram características alcalinas. Tripathy e Kumar (2017) estudaram as características de lixiviados de seis diferentes países e constataram que todos os lixiviados estudados apresentaram características alcalinas, com valores superiores a 7,1.

Ao avaliar os valores de pH encontrados para os lixiviados de Pernambuco, estudados nesse trabalho, e comparar com Souto (2009) é possível ter uma ideia da fase de degradação do aterro. De acordo com os dados do autor citado, os aterros de Gravatá e Escada podem se encontrar na fase ácida, enquanto que os demais aterros estudados podem estar tanto na fase ácida, quanto na fase metanogênica. Para saber de fato qual é a fase de degradação de cada aterro é importante avaliar todas as demais características dos lixiviados.

A condutividade elétrica está relacionada com a concentração de poluentes e é considerada crítica em níveis superiores a $100 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (CETESB, 2007). A condutividade elétrica dos lixiviados na primeira coleta apresentou valores entre 16 e $60 \text{ mS}.\text{cm}^{-1}$. Já na segunda coleta apresentaram valores entre 50 e $82 \text{ mS}.\text{cm}^{-1}$. Comparando com os dados da CETESB (2007), é possível afirmar que os valores de condutividade encontrados são considerados críticos. Apesar da diferença, os valores da corrente elétrica estão dentro da faixa mais provável para os lixiviados do Brasil (SOUTO; POVINELLI, 2007). Para Seibert *et al.* (2017), o fato do pH ter se apresentado como alcalino e a condutividade determinada ter sido elevada, pode sugerir a presença de frações de poluentes inorgânicos, como o ferro, assim como a presença de sólidos que possam atenuar a capacidade de transferência de luz, produzindo uma turbidez elevada.

Todos os lixiviados coletados apresentaram uma intensa coloração marrom escura. De acordo com Silva *et al.* (2016), essa coloração é característica desse efluente e se dá, principalmente, devido a presença de substâncias húmicas. Para as duas coletas, os lixiviados

apresentaram os valores de cor e turbidez bem elevados. Destaca-se o valor da cor (28.700 NTU) encontrado na primeira coleta para o lixiviado de Garanhuns, que apresentou um número maior em relação aos demais. Tanto a turbidez quanto a cor dos lixiviados estão diretamente ligadas a concentração de ST.

Na segunda coleta, o lixiviado de Garanhuns apresentou matéria orgânica em termos de DQO (10.486 mg.L^{-1}) bem menor que a DQO da primeira coleta (31.093 mg.L^{-1}). Do mesmo modo que houve uma redução da DQO nas duas coletas para o lixiviado de Garanhuns, houve também a queda na cor e na turbidez, da primeira (28.700 Hazen, 755 NTU) para a segunda (6.750 Hazen e 368 NTU) coleta. Para todos os lixiviados coletados, a cor e a turbidez foram diretamente proporcionais a DQO.

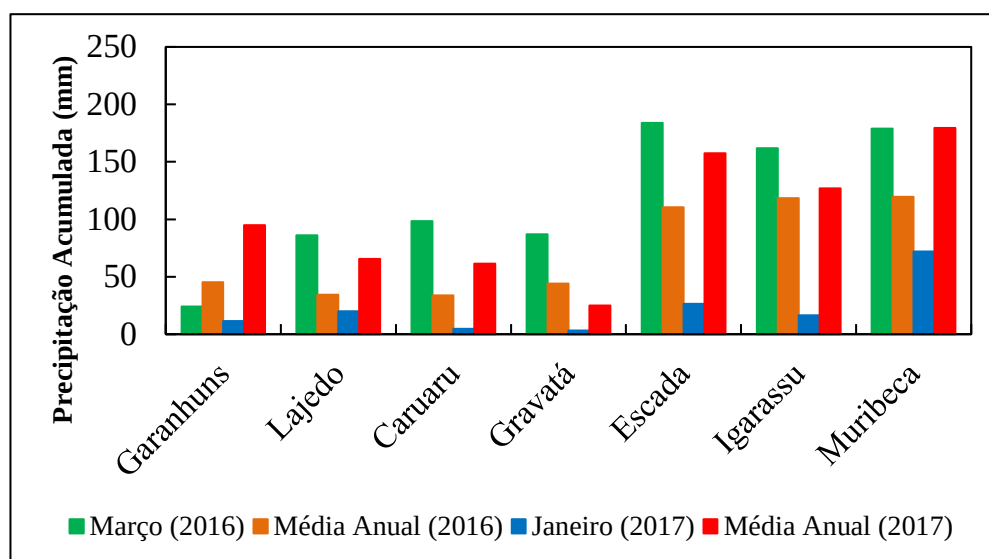
Na primeira coleta (ano de 2016) os valores de ST variaram de 5.000 a 97.000 mg.L^{-1} . Já na segunda coleta somente o lixiviado do aterro de Muribeca apresentou a concentração mais baixa de ST (3.284 mg.L^{-1}) em relação aos demais, em que variou entre 6.000 e 17.000 mg.L^{-1} . É importante destacar que, de acordo com Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) aterros maduros podem ter valores mais baixos de ST, como é o caso do lixiviado proveniente do aterro da Muribeca, que já está encerrado e, portanto, foi o que apresentou menor concentração de ST. Ressalta-se ainda que, os valores encontrados estão dentro da faixa mais provável de concentração de ST para os aterros de resíduos sólidos do Brasil está entre 3.200 e 14.400 mg.L^{-1} (SOUTO; POVINELLI, 2007).

Observando os valores de concentração de DQO, obtidos na caracterização dos lixiviados coletados em 2016, nota-se que, apesar dos aterros estarem localizados em diferentes mesorregiões do estado de Pernambuco, os valores não se distanciaram muito, com exceção da DQO do aterro sanitário do município de Garanhuns, que apresentou um valor pouco acima de 30.000 mg.L^{-1} , diferentemente dos demais aterros, que ficaram abaixo das 12.000 mg.L^{-1} . Na segunda coleta, realizada no ano de 2017, o aterro sanitário de Garanhuns apresentou DQO de 10.480 mg.L^{-1} , enquanto que os demais lixiviados apresentaram DQO abaixo de 6.500 mg.L^{-1} .

Apesar do aterro de Garanhuns ter apresentado uma DQO elevada, de acordo com Souto e Povinelle (2007), está dentro da faixa dos aterros do Brasil. LI *et al.* (2016), explica que o lixiviado é de fato um efluente com uma elevada carga poluidora, pois é formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos, amônia, metais pesados e sais orgânicos.

A concentração de DQO no lixiviado varia, dentre outros fatores, em função da precipitação pluviométrica e da capacidade de infiltração do material de cobertura do aterro sanitário. A cerca da precipitação pluviométrica nos meses de coleta de lixiviado, os dados da Agência Pernambucana de Água e Clima (APAC) mostraram que a precipitação acumulada no mês que antecedeu a coleta em 2016 foi maior que a acumulada no mês que antecedeu a coleta de 2017 (Figura 13). Desse modo, a redução na DQO dos lixiviados coletados em 2017 não sofreu influência direta da precipitação. No caso do lixiviado proveniente do aterro sanitário de Garanhuns, a diferença de 31.093 mg.L⁻¹ de DQO (coleta de 2016) para 10.480 mg.L⁻¹ (coleta de 2017) pode ter ocorrido devido a mudança no ponto de coleta. Outro motivo que pode ter gerado essa diferença é que houve a mudança do material de cobertura das células de resíduos sólidos.

Figura 13 – Média da precipitação acumulada nos meses que antecederam as coletas.



Fonte: Elaborado a partir dos dados da APAC.

Observando os dados das relações DBO₅/DQO obtidos para os aterros estudados e comparando com os dados de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), pôde-se inferir que o lixiviado gerado em Escada a relação DBO₅/DQO foi de 0,12, apresentou, portanto, uma biodegradabilidade intermediária. Os lixiviados coletados nos aterros de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravata, Igarassu e Muribeca a relação DBO₅/DQO foi de 0,01, 0,06, 0,09, 0,05, 0,07 e 0,09 respectivamente, atestando que os são pouco biodegradáveis.

A baixa biodegradabilidade dos lixiviados está associada a presença de substâncias húmicas e constituintes recalcitrantes de difícil biodegradação (TCHOBANOGLIOUS;

THEISEN; VIGIL, 1993; EL-FADEL, 2002; SEIBERT *et al.*, 2017). Em geral, a presença de compostos de alta massa molecular no lixiviado é um dos fatores que causam uma considerável baixa biodegradabilidade (determinada pela relação DBO_5/DQO) (MANNING; BEWSHER, 1997 *apud* MORAIS; SIRTORI; ZAMORA, 2006). Mas, de acordo com Souto (2009), apesar da razão DBO_5/DQO ser um indicativo da biodegradabilidade, ainda é considerado uma abordagem muito simplista. O autor afirma que quando essa razão apresenta um valor alto, significa que a maior parte da matéria orgânica oxidável pode ser removida por ação de micro-organismos.

Convencionalmente, a forma mais comum do tratamento do lixiviado é por processos biológicos (JUCÁ; MOREIRA; MELO, 2002; MORAIS; ZAMORA, 2006; AMARAL-SILVA *et al.*, 2016). No caso dos lixiviados estudados seria mais adequado a aplicação de um tratamento químico, pois a baixa biodegradabilidade encontrada pode inibir o tratamento biológico.

4.1.1 Análise dos metais pesados

A Tabela 16 apresenta a análise de metais realizada nos lixiviados coletados no ano de 2017.

Tabela 16 - Análise de metais pesados nos lixiviados coletados no ano de 2017.

Parâmetro	Aterros Sanitários						
	Garanhuns	Lajedo	Caruaru	Gravatá	Escada	Igarassu	Muribeca
Alumínio Total (mg Al.L ⁻¹)	0,89	0,59	0,37	1,31	0,07	0,75	0,40
Cromo Total (mg Cr.L ⁻¹)	0,27	1,06	0,21	0,36	0,05	0,13	0,14
Ferro Total (mg Fe.L ⁻¹)	11,55	4,13	3,95	5,35	4,77	3,79	4,21
Manganês Total (mg Mn.L ⁻¹)	0,14	0,74	0,25	0,15	< 0,03	0,25	0,03
Mercúrio Total (mg Hg.L ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zinco Total (mg Zn.L ⁻¹)	0,37	0,19	0,11	0,32	0,1	0,25	0,10

Fonte: Autor (2018).

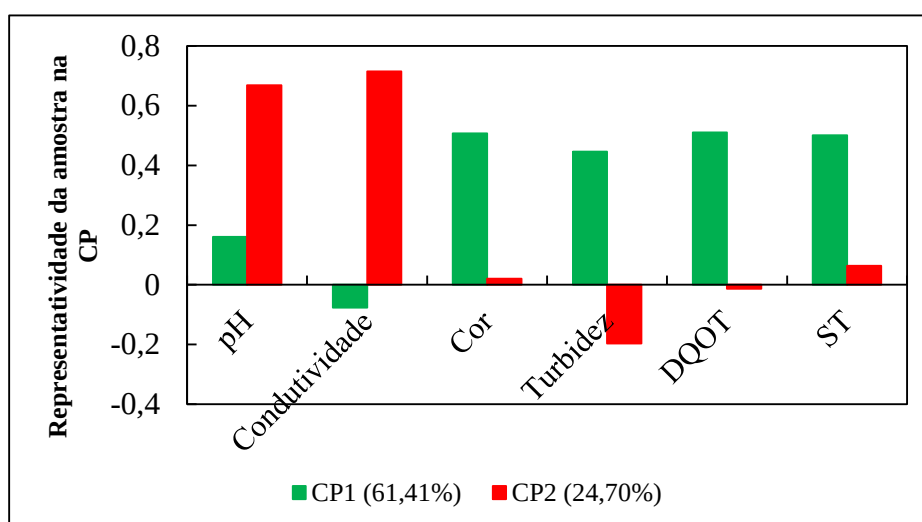
Dentre os metais analisados, somente o ferro estava presente em concentrações elevadas em todos os lixiviados, que pode ser oriundo do solo, uma vez que apresenta alta concentração desse metal. Os demais metais analisados foram encontrados em baixas concentrações. Comparando com os padrões de lançamento da Resolução nº 430/2011 do

Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), todas as concentrações de metais encontradas nos lixiviados estão em acordo os valores que a norma especifica.

4.1.2 ACP para os lixiviados brutos coletados

Os dados obtidos na caracterização dos lixiviados coletados nos aterros sanitários nos anos de 2016 e 2017 também foram utilizados para uma ACP. A matriz total dos dados representada no espaço tem as seguintes dimensões: 7 amostras e 6 variáveis e foi obtido um modelo satisfatório com 2 componentes principais (CP), visto que sua variância total foi de 86,11% das variáveis originais, em que pela análise das CP, a CP1 e a CP2 explicam respectivamente 61,41% e 24,70%, respectivamente, dessa variância. A Figura 14 apresenta os valores dos pesos dos parâmetros nas respectivas CP's.

Figura 14 - Representação gráfica das CP's para as características dos lixiviados.



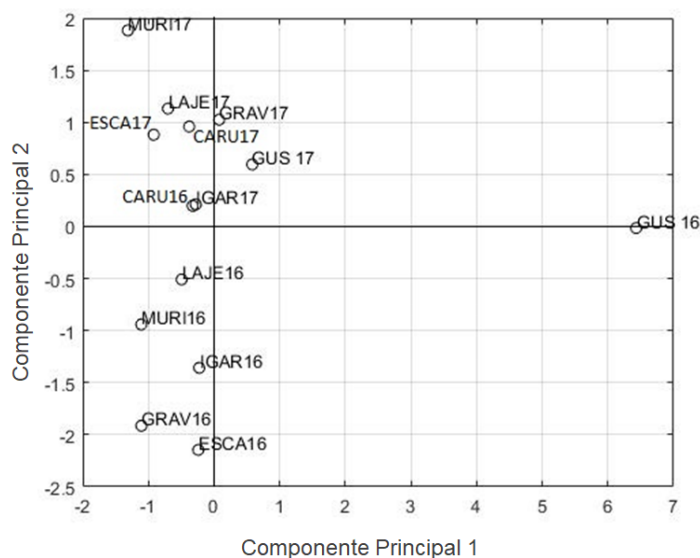
Fonte: Autor (2018).

A Figura 15 mostra os escores das amostras das CP1 e CP2 para as coletas de lixiviado realizadas em nos anos de 2016 e 2017. A partir dos dados apresentados, pode-se observar que na CP1 o grupo que apresentou influência negativa foi formado pelos lixiviados coletados em Caruaru (CARU16), Lajedo (LAJE16), Muribeca (MURI16), Igarassu (IGAR16), Gravatá (GRAV16) e Escada (ESCA16), coletados no ano de 2016 (primeira fase da pesquisa), e pelos lixiviados de Muribeca (MURI17), Lajedo (LAJE17), Caruaru (CARU17) e Igarassu (IGAR17) coletados no ano de 2017 (segunda fase da pesquisa).

Já a influência positiva o grupo foi formado pelos lixiviados de Garanhuns (GUS17) (coletado no ano de 2016) e, Gravatá (GRAV17) e Garanhuns (GUS17) (ambos coletados em

no ano de 2017). Na CP2, os lixiviados de Lajedo (LAJE16), Muribeca (MURI16), Igarassu (IGAR16), Gravatá (GRAV16) e Escada (ESCA16) (coletados em 2016) formaram o grupo que apresentou influência negativa. Ainda na CP2, com exceção do lixiviado de Garanhuns (GUS16) (coletado no ano de 2016), que não influenciou, todos os demais apresentaram influência positiva.

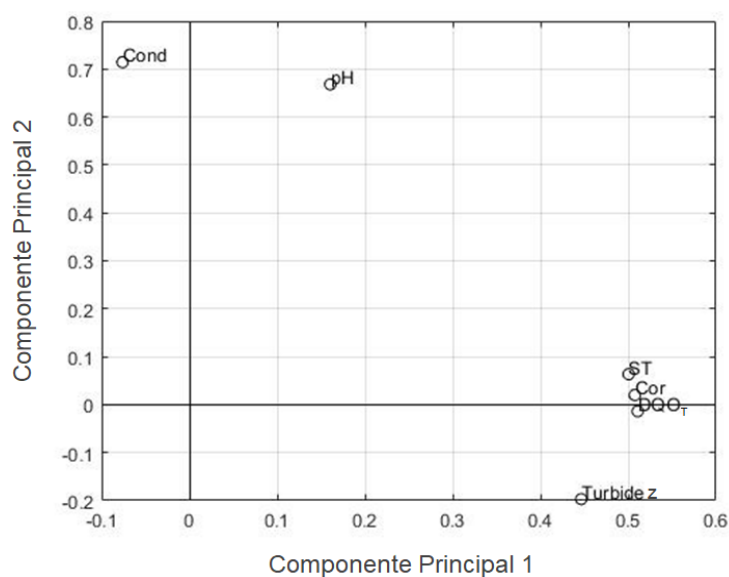
Figura 15 - Escores das amostras das CP1 e CP2 para as coletas de lixiviado.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 16 mostra os escores das amostras das CP1 e CP2 para as características físico-químicas comparadas.

Figura 16 - Escores das amostras das CP1 e CP2 para as características físico-químicas comparadas.



Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados apresentados na Figura 16 é possível observar que na CP1 somente a condutividade elétrica (Cond) apresentou influência negativa, todos os demais parâmetros comparados apresentaram influência positiva. Já na CP2 o grupo que apresentou influência negativa foi formado pelos parâmetros: Turbidez e DQO_T. Os demais parâmetros: Condutividade elétrica, pH, ST e Cor, formaram o grupo que apresentou influência positiva.

4.2 REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO DOS LIXIVIADOS PELO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR

A Tabela 17 apresenta as concentrações de DQO dos lixiviados brutos e tratados pelo processo foto-Fenton solar.

Tabela 17 - Resultados da DQO dos lixiviados brutos e tratados em diferentes razões $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Aterros	DQO bruto (mg.L ⁻¹)	DQO tratado (1:20)* (mg.L ⁻¹)	DQO tratado (1:5)** (mg.L ⁻¹)
Garanhuns	31.093	12.413	2.572
Lajedo	4.198	1.560	178
Caruaru	9.175	2.007	1.547
Gravatá	2.134	633	319
Escada	8.167	2.908	1.618
Igarassu	4.295	901	225
Muribeca	2.669	1.507	929

* Lixiviado tratado na razão mássica 1:20 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$)

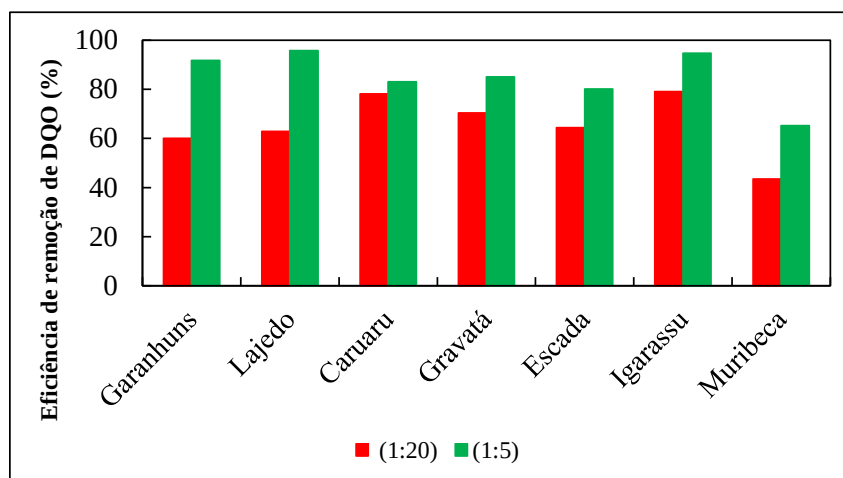
** Lixiviado tratado na razão mássica 1:5 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$)

Fonte: Autor (2018).

A Figura 17 apresenta os percentuais de eficiência de remoção de DQO obtidos nos tratamentos dos lixiviados pelo processo foto-Fenton solar.

Ressalta-se que o processo foto-Fenton solar foi aplicado para o tratamento de todos os lixiviados coletados na primeira fase do trabalho, isto é, no ano de 2016. A Tabela 17 apresenta as características da carga poluidora medida através da DQO do lixiviado bruto e tratado com menor (1:20) e maior (1:5) concentração de Fe^{2+} utilizada no processo. É importante ressaltar que a DQO do lixiviado tratado foi medida no sobrenadante filtrado após a etapa de neutralização

Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO na menor (1:20) e na maior concentração de ferro (1:5).



Fonte: Autor (2018).

Quando foi utilizada a menor concentração de ferro (1:20), notaram-se eficiências de remoção de DQO na faixa de 60 a 80%, com exceção do tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca, que apresentou a mais baixa eficiência de remoção (44%) (Figura 17). A baixa eficiência de remoção do lixiviado desse aterro está associada ao fato de ser um lixiviado mais velho, contento, assim, substâncias mais difíceis de serem removidas. De acordo com as características físico-químicas do lixiviado, o aterro da Muribeca é considerado como estabilizado (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Desse modo, o lixiviado apresenta mais recalcitrância, tornando-o mais difícil de tratar.

O mesmo aconteceu quando o tratamento foi aplicado na presença de maior concentração de ferro (1:5), pois apesar de ter aumentado para 65,2%, foi a menor eficiência de remoção de DQO. Para os demais lixiviados percebeu-se que as eficiências de remoção de DQO foram ainda mais elevadas para todos os lixiviados (80 a 95%). Percentuais de remoção acima de 80% também foram encontrados por, Lange *et al.* (2006) e Moravia, Lange e Amaral (2011) quando aplicaram o mesmo processo ao tratamento de lixiviados. A DQO persistente pode ser explicada pela formação de produtos intermediários mais estáveis (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Vilar *et al.* (2011) aplicaram o processo foto-Fenton solar para um lixiviado de aterro sanitário e obtiveram uma redução significativa de DQO (89%), além de avaliar, através da relação DBO_5/DQO , que houve aumento da biodegradabilidade, o que possibilita um tratamento posterior por meio de um processo de oxidação biológica. O aumento da biodegradabilidade pode ser explicado devido à forte oxidação dos contaminantes orgânicos

pelos radicais hidroxila gerados, provocando uma mineralização parcial ou total desses contaminantes, além alterar a estrutura química das substâncias recalcitrantes, tornando-as mais simples e biodegradáveis (GOGATE; PANDIT, 2004). Cavalcanti *et al.* (2013) também utilizaram o processo foto-Fenton e as características do lixiviado utilizado no seu experimento em termos de DQO (3552,2 mg O₂.L⁻¹), cor (1763,2 Hazen), turbidez (630 NTU) e sólidos totais (6035,0 mg.L⁻¹), não diferiram muito das características da maioria dos lixiviados utilizados nessa pesquisa e também obtiveram remoções de DQO acima de 80% quando utilizou quantidades de H₂O₂ e Fe²⁺ elevadas, 72,8 g e 9,7 g, respectivamente.

A partir dos dados apresentados é possível notar que o tratamento aplicado proporcionou maior eficiência de remoção de DQO no lixiviado de Igarassu, quando a quantidade de sulfato ferroso heptahidratado foi utilizado na proporção de 1:20. Avaliando suas características físico-químicas, pode-se afirmar que é um aterro jovem. Assim o lixiviado apresenta menor recalcitrância, fazendo com que o tratamento aplicado proporcione maior eficiência de remoção.

Analizando cada parâmetro da caracterização de forma separada e a influência de cada um na remoção de DQO pelo processo POA/Foto-Fenton solar é possível notar que, o tratamento com a menor concentração de ferro proporcionou remoção de DQO em torno de 60%, quando foi aplicado ao lixiviado produzido no aterro sanitário da cidade de Garanhuns. O mesmo lixiviado foi o que apresentou, além da DQO, valores elevados de cor (28.700,0 Hazen), turbidez (755,0 NTU) e sólidos totais (97.520,0 mg.L⁻¹). Os parâmetros citados podem ter influenciado significativamente para a baixa remoção de DQO, pois os dados da Tabela 15 (caracterização dos lixiviados coletados no ano de 2016) mostram que, em geral, para valores mais baixos de cor, turbidez e sólidos dissolvidos, os lixiviados apresentaram maiores remoções de DQO.

No que se refere à condutividade elétrica, pôde-se inferir que não é um parâmetro que interfere de forma direta no tratamento pelo processo foto-Fenton. Essa questão pode ser comprovada pelo fato de que, apesar lixiviado produzido em Caruaru ter apresentado um valor de condutividade 3 vezes mais que a do lixiviado de Gravatá (Tabela 15), a eficiência do tratamento de ambos apresentou percentuais próximos nas duas condições de tratamento (maior e menor concentração de ferro) (Figura 17). Ressaltam-se os lixiviados que apresentaram maior remoção de DQO, nas duas concentrações de ferro, foram quantificados com valores de condutividade elétricas diferentes.

Analisando os resultados de forma geral, é possível inferir que o reagente Fenton na radiação solar atuou de maneira efetiva nas condições aplicadas no experimento, dado que houve uma significativa remoção de DQO para as amostras dos aterros estudados. Isso ocorre por que a radiação ultravioleta incorporada a reação pode promover uma maior oxidação da matéria orgânica.

4.3 RESULTADOS DOS TRATAMENTOS POR OXIDAÇÃO AVANÇADA EM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PLANO INCLINADO COM LÂMPADA UV

Foi realizada uma nova coleta de lixiviado nos aterros sanitários de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada, e na CTR em Igarassu e no aterro controlado (encerrado) da Muribeca (Jaboatão dos Guararapes). Todas as coletas foram caracterizadas e foram testados tratamentos com oxidação avançada em reator fotocatalítico de plano inclinado.

4.3.1 Oxidação avançada pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV

4.3.1.1 Tratamento por foto-Fenton

1) Remoção de DQO em função do tempo

O lixiviado coletado na cidade de Igarassu foi utilizado para avaliação da remoção de DQO em função do tempo e, posteriormente, para realização de um planejamento experimental. A partir disso, foi obtido o ponto ótimo do tratamento, o qual foi aplicado para os lixiviados coletados e a eficiência de cada tratamento foi estudada em termos de remoção de DQO. Os resultados do estudo da degradação de matéria orgânica em função do tempo para o lixiviado de Igarassu estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores do DQO obtidos experimentalmente a partir do estudo da oxidação do lixiviado de Igarassu.

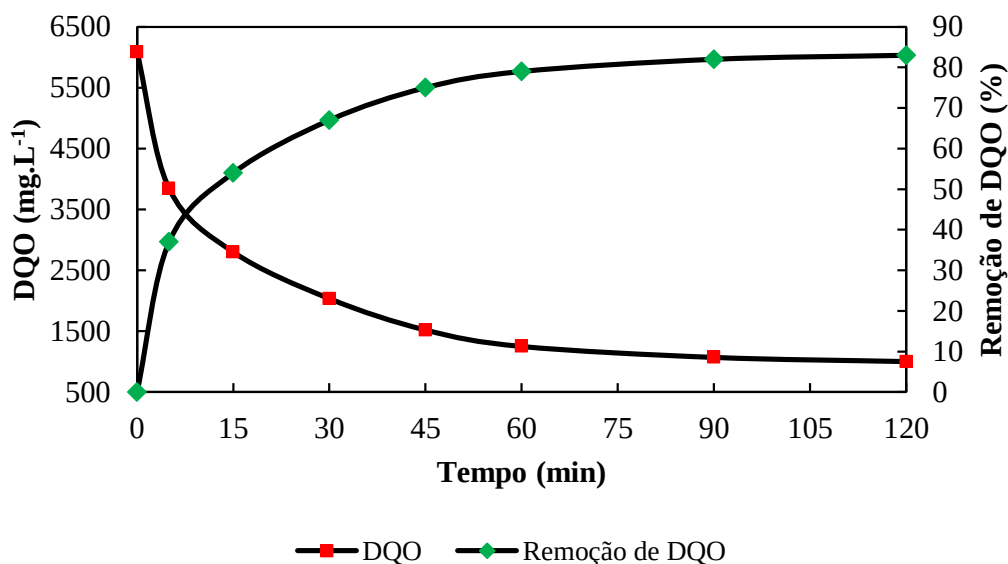
Tempo (min)	DQO (mg.L⁻¹)	Desvio Padrão	Eficiência de remoção de DQO (%)
0	6.088	0,000	0
5	3.844	4,596	37
15	2.801	2,268	54
30	2.035	9,159	67
45	1.520	6,086	75
60	1.250	7,974	79
90	1.070	3,184	82
120	1.002	8,161	84

Fonte: Autor (2018).

Os dados da Tabela 18 mostram que, para diminuição a concentração de DQO, em média, 37% da DQO foi reduzida nos primeiros 5 minutos da reação foto-Fenton (passando de 6.088 mg.L^{-1} para 3.844 mg.L^{-1}). Durante todo o tempo de tratamento foram obtidas remoções de DQO ainda maiores. No início do tratamento a DQO do lixiviado bruto é de 6.088 mg.L^{-1} e chega a 1.002 mg.L^{-1} , com 120 minutos da reação foto-Fenton. De acordo com Lucena e Rocha (2015), o tempo típico de uma reação foto-Fenton é de 30 a 60 minutos.

Todos os dados apresentados na Tabela 18 foram plotados em um gráfico, a partir do qual o decaimento da DQO em função do tempo para o lixiviado de Igarassu pode ser mais bem observado (Figura 18).

Figura 18 - Concentração de DQO e percentual de remoção em função do tempo.



Fonte: Autor (2018).

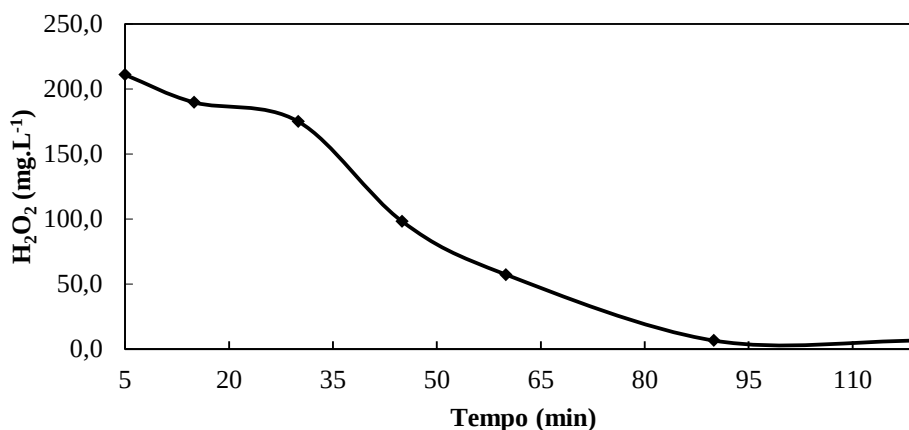
Os dados obtidos e apresentados na Figura 18 mostram que já nos primeiros minutos de reação há uma remoção bastante significativa de carga orgânica. Houve remoção significativa (66,5%) com apenas 30 minutos de reação (a DQO passa de 6.088,4 para 2.035,3 mg.L^{-1}). Os dados ainda mostram que a partir dos 60 minutos de reação a diferença na eficiência passa a ser mínima. Costa *et al.* (2015) sugerem que, em um certo ponto da reação podem ser formados complexos que podem levar a interrupção da reação foto-Fenton, pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} .

As reações foto-Fenton são muito rápidas, nos primeiros minutos da reação já podem ser obtidas remoções elevadas de carga orgânica (VILAR *et al.*, 2011; MORAVIA; LANGE;

AMARAL, 2011; LUCENA; ROCHA, 2015; COSTA *et al.*, 2015). Ocorre, em geral, uma queda mais rápida de DQO no início do processo, pois se tem maior disponibilidade de íons ferrosos para catalisar a reação e formar radicais hidroxila, oxidando a matéria orgânica presente. Essa remoção começa a se estabilizar a partir dos 60 minutos de reação.

Também foi analisado o consumo de H_2O_2 durante toda a reação (Figura 19).

Figura 19 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual em função do tempo.



Fonte: Autor (2018).

A concentração de H_2O_2 residual é a quantidade desse oxidante que fica presente no lixiviado tratado. Ao observar a concentração de H_2O_2 residual em função do tempo é possível inferir que a concentração é maior nos primeiros minutos do experimento e a partir dos 90 minutos de reação esta passa a quase não existir mais, ficando em média $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,0002 \text{ mol.L}^{-1}$).

Como esse parâmetro exerce influência na carga orgânica, foi calculado, portanto, o valor real da DQO sem a interferência da concentração de H_2O_2 residual. Avaliar esse desconto é importante, pois o H_2O_2 residual causar um aumento significativo na DQO. Sendo assim, o desconto se refere à quantidade em mgDQO.L^{-1} que o H_2O_2 aumenta no valor da DQO.

A Tabela 19 mostra as concentrações DQO e peróxido de hidrogênio durante o tempo de experimento.

Tabela 19 - Concentração de DQO com e sem a interferência da concentração de H_2O_2 residual.

Tempo (min)	DQO (mg.L⁻¹)	H₂O₂ residual (mg.L⁻¹)	Desconto na DQO* (mgDQO.L⁻¹)	DQO calculada** (mg.L⁻¹)
0	6088	12.644,8	0,0	6.088,4
5	3844	210,9	99,3	3.745,1
15	2801	189,6	89,3	2.711,9
30	2035	174,9	82,4	1.952,9
45	1520	98,1	46,2	1.473,6
60	1250	57,2	26,9	1.222,7
90	1070	6,5	3,1	1.066,9
120	1002	6,5	3,1	998,6

* Calculado a partir do peróxido de hidrogênio residual.

** Concentração da DQO sem a interferência de peróxido de hidrogênio residual na análise.

Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados apresentados, fica evidente que o tempo de reação que proporcionou maior percentual de remoção de DQO e menor concentração de peróxido de hidrogênio residual foi de 90 minutos (remoção de DQO de 82% e concentração H_2O_2 residual igual a 6,5 mg.L⁻¹). Portanto, esse tempo foi utilizado na realização do planejamento experimental e, posteriormente, para o tratamento por foto-Fenton com lâmpada UV de outros lixiviados estudados.

II) Planejamento experimental do tipo fatorial 2²

Foi realizado também um planejamento experimental tipo fatorial 2² para o lixiviado de Igarassu, a fim de avaliar a influência das variáveis de entrada, concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} , que garante maior eficiência de remoção de DQO, menor concentração de peróxido de hidrogênio residual e menor volume de lodo gerado ao final do processo.

Com os resultados obtidos do planejamento experimental tipo fatorial 2² foi realizada uma avaliação estatística, em que se comparou a influência dos efeitos combinados, de forma linear e quadrática, das variáveis independentes dessa pesquisa. As médias dos resultados estão apresentadas na Tabela 20.

Uma análise prévia dos resultados da Tabela 20, mostra que foram obtidas remoções na faixa de 68% a 83% para a DQO. Se tratando do percentual de remoção de DQO, o menor valor encontrado (68,6) foi na utilização das concentrações médias ($\text{H}_2\text{O}_2 = 14,3 \text{ g.L}^{-1}$ / $\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ g.L}^{-1}$) de H_2O_2 e Fe^{2+} , já a maior remoção encontrada (81,2%) foi quando as concentrações mínimas ($\text{H}_2\text{O}_2 = 12,7 \text{ g.L}^{-1}$ / $\text{Fe}^{2+} = 3,1 \text{ g.L}^{-1}$) das variáveis independentes foram utilizadas.

Tabela 20 – Média dos resultados do planejamento fatorial do tratamento por foto-Fenton com lâmpada UV para o lixiviado de Igarassu.

Ensaio	H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)	Volume de Lodo (mL)
1	12,7	3,1	82,5 ± 1,0	6,9 ± 0,23	51,5 ± 1,06
2	15,9	3,1	79,3 ± 0,4	14,7 ± 0,69	29,5 ± 1,77
3	12,7	12,5	76,3 ± 0,6	13,4 ± 0,23	79,0 ± 0,71
4	15,9	12,5	78,5 ± 1,1	9,6 ± 0,81	68,0 ± 1,41
5	14,3	5	68,6 ± 1,3	22,4 ± 1,24	31,8 ± 0,82

Fonte: Autor (2018).

A mínima concentração de Fe²⁺ utilizada no processo se refere a uma proporção **1** FeSO₄.7H₂O : **20** H₂O₂ (1:20), a qual mostrou que já é bastante eficiente para degradação da matéria orgânica presente no lixiviado. Isso ocorreu devido o processo utilizado ter sido o foto-Fenton, no qual ocorre a foto-redução do Fe (III), regenerando o Fe (II) de forma contínua, por causa da exposição à radiação UV.

Em relação à concentração de peróxido de hidrogênio residual, se observa que, a maior quantidade encontrada no efluente tratado ocorreu quando foram utilizadas as concentrações médias (H₂O₂ = **14,3 g.L⁻¹**/ Fe²⁺ = **5 g.L⁻¹**) das variáveis independentes do planejamento (22,4 ± 1,24 mg.L⁻¹). Ainda é importante observar que, quando foi utilizada uma maior quantidade H₂O₂ no início do tratamento, maior foi a concentração desse oxidante no lixiviado tratado.

No que se refere ao lodo gerado, é notório que os maiores volumes encontrados foram nos ensaios que utilizaram maior concentração de Fe²⁺ no início da reação de oxidação. Kim *et al.* (1997) ressalta que no processo foto-Fenton é importante que a dosagem de ferro não seja muito elevada, pois leva a maior quantidade de lodo ao final do processo.

Na reação, o Fe²⁺ é oxidado a Fe³⁺, que também é um coagulante. Sendo assim, na etapa de neutralização (elevação do pH), como a solução apresenta ferro, ocorre a formação de hidróxidos de ferro, que precipita e forma lodos, fazendo com que uma maior quantidade de ferro no início do processo promova maior geração de lodo ao final da reação. De acordo como Kang e Hwang (2000), essa etapa de neutralização contribui para uma significativa remoção de carbono orgânico. Os autores citados ainda destacam que a concentração de ferro tem grande efeito no tempo de reação e pode afetar os custos do processo.

O lodo que é gerado na reação foto-Fenton é um fator limitante do processo, pois são necessários tempos elevados para a sedimentação, visto que sua sedimentabilidade é baixa, incrementando maior tempo de tratamento (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Ainda explicam que, por possuir elevada concentração de ferro, é necessário ser submetido a um tratamento prévio antes de ser descartado, o ponto positivo é que esse ferro pode ser regenerado e reutilizado no processo.

a) Análise estatística da variável de resposta: eficiência de remoção de DQO

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidos às análises de variância, regressão e teste F. Assim, a Tabela 21 mostra os dados da ANOVA para a eficiência de remoção de DQO, os quais mostram que o modelo apresenta coeficiente de correlação satisfatório (R^2), com 94,1% de variância e um coeficiente de ajuste de 90,8% referente às análises. Ainda pode-se observar que na mesma Tabela 21 que o efeito do fator “ H_2O_2 (Q-Quadrático)” e “ Fe^{2+} (L-linear)” mostraram ser significativos.

O resultado do teste F foi de 99,1, sendo esse maior do que o $F_{1,7}$ tabelado (5,59), para 95% de confiança, que pode ser observado também na Tabela 21. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{1,7} \text{ (tabelado)}] > 5,0$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002),

em que,

MQ_R = média quadrática devido à regressão

MQ_r = média quadrática devido ao resíduo

Tabela 21 - Análise de Variância (ANOVA) para a eficiência de remoção de DQO.

Fonte de Variação	SG	GL	MQ	F _{95% Cal.}	F _{95% Tab.}	p-valor	R ² (%)	Adj. (%)
(1) H_2O_2 (L)	0,451	1	0,451	0,16	5,59	0,695	-	-
H_2O_2 (Q)	268,67	1	268,67	99,1	5,59	0,000	-	-
(2) Fe^{2+} (L)	24,15	1	24,15	8,91	5,59	0,020	-	-
1L x 2L	14,31	1	14,31	5,28	5,59	0,055	-	-
Falta de ajuste	268,67	1	268,67	99,1	-	-	-	-
Erro puro	18,96	7	2,7	-	-	-	-	-
Total SQ	326,54	11	-	-	-	-	94,1%	90,8%

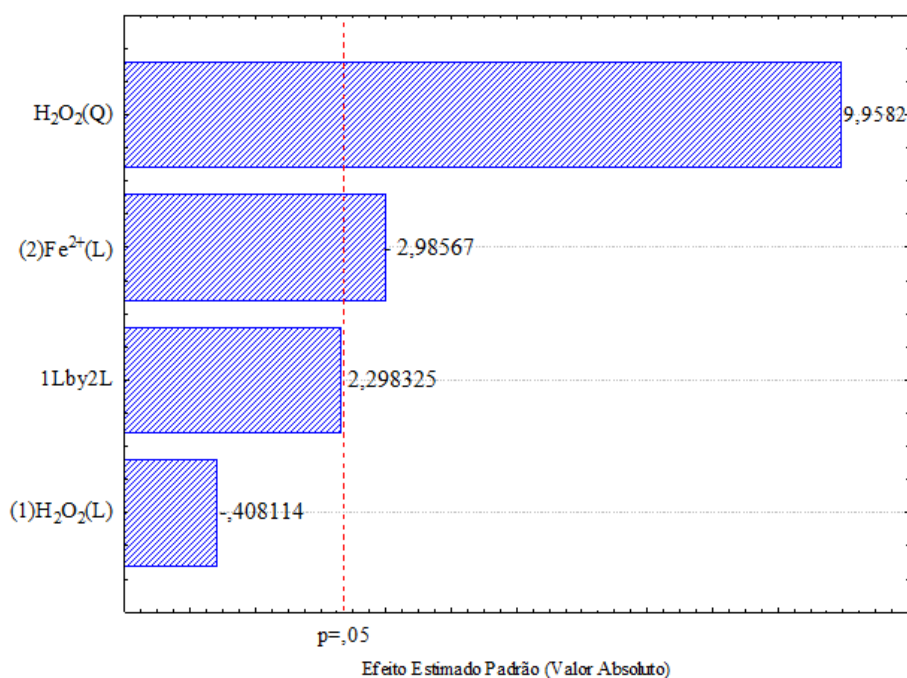
SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

Fonte: Autor (2018).

Para esse estudo, foi gerado o Gráfico de Pareto, que pode ser observado na Figura 20, com um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado de Igarassu, utilizado no planejamento fatorial.

A partir dos dados apresentados no Gráfico de Pareto é possível observar também as variáveis que exercem influência no percentual de remoção de DQO. Os valores acima de 0,05 exerce influência sobre a degradação, os valores inferiores, nesse caso, não interfere na degradação da carga orgânica presente no lixiviado. Nesse estudo, portanto, o Gráfico de Pareto (Figura 20) mostra que houve a influência quadrática e positiva da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, assim como a influência linear negativa da concentração inicial de Fe^{2+} , na eficiência de remoção de DQO.

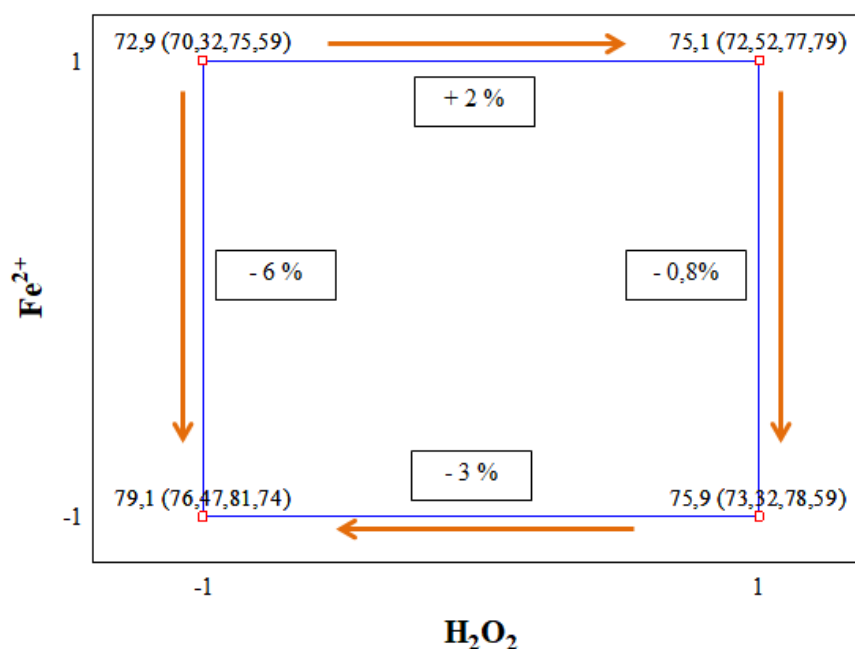
Figura 20 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise da remoção de DQO pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.



Fonte: Autor (2018).

Também foi gerado o gráfico quadrado de meios previstos, que mostra a influência linear dos fatores no sistema, ou seja, a partir dele é possível visualizar a influência das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na eficiência de remoção de DQO (Figura 21).

Figura 21 - Influência das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na eficiência de remoção de DQO pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



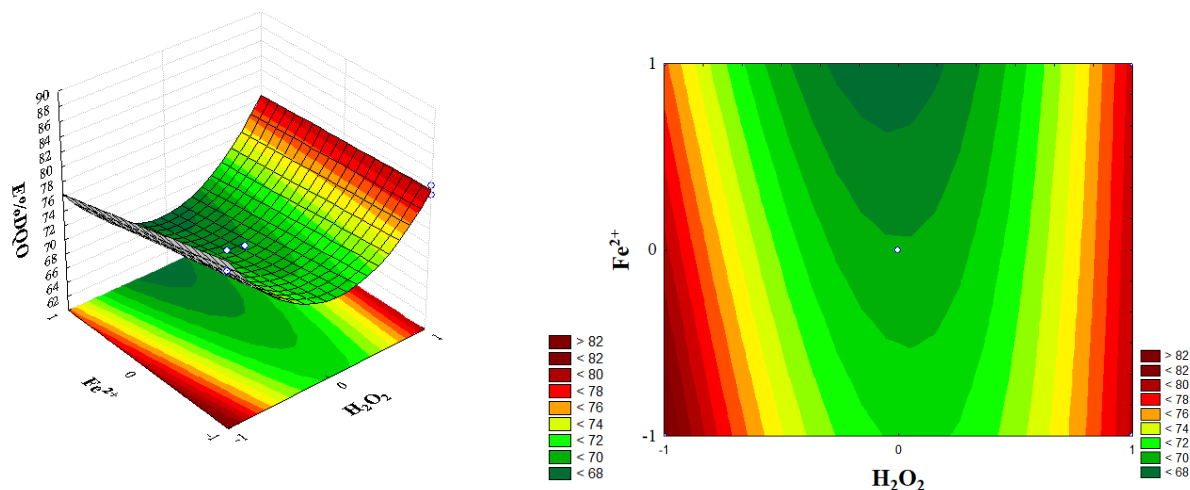
Fonte: Autor (2018).

A escala do gráfico (Figura 21) faz parte do teste estatístico fatorial, portanto o número -1 corresponde a concentração mínima de cada parâmetro analisado e o número 1 a concentração máxima.

Os dados da Figura 21 mostram que, a elevação da concentração de H_2O_2 causa uma diminuição na eficiência de remoção de DQO (- 3%), quando utilizada a menor concentração de ferro. O efeito contrário ocorre quando é utilizada a maior concentração de ferro (+ 2%). O aumento da concentração de ferro provoca redução na concentração de DQO tanto na mínima (- 6%), quanto na máxima utilização da concentração inicial de H_2O_2 (- 0,8%). A maior eficiência média de remoção de DQO (79,1% em média) foi obtida quando se utilizaram as mínimas concentrações dos reagentes.

Em seguida, pôde-se avaliar a eficiência de remoção de DQO em função das variáveis do processo, através do Gráfico de Superfície de Resposta (Figura 22).

Figura 22 - Superfície de Resposta – E%DQO - eficiência de remoção de DQO, para processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados apresentados, foi possível obter um modelo estatístico capaz de representar a eficiência de remoção de DQO, em função das variáveis do estudo. Conforme o Gráfico de Pareto, as duas variáveis foram representativas no processo.

A Equação 23 ilustra o modelo empírico proposto para esse domínio de trabalho.

$$E\%DQO = 69,1 + 10,03X_1^2 - 1,737X_2 \quad (23)$$

sendo $X_1 = H_2O_2 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ e $X_2 = Fe^{2+} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ a representação matemática das variáveis do processo, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,+1]$, sendo $D(X_1, X_2) = \{X \in R / -1 \leq X \leq 1\}$.

b) Análise estatística da variável de resposta: concentração de H_2O_2 residual

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidos às análises de variância, regressão e teste F. Assim, a Tabela 22 mostra os dados da ANOVA para a concentração de H_2O_2 residual, os quais mostram que o modelo apresenta coeficiente de correlação satisfatório (R^2), com 97,22% de variância e um coeficiente de ajuste de 95,64% referente às análises. Ainda pode-se observar que na mesma Tabela 22 que o efeito do fator “ H_2O_2 (Q-Quadrático)” e a interação “1L x 2L” mostraram ser significativos.

O resultado do teste F foi de 202,618, sendo esse maior do que o $F_{1,7}$ tabelado (5,59), para 95% de confiança, que pode ser observado também na Tabela 22. Esse resultado indicou

uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{1,7} \text{ (tabelado)}] > 5,0$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Tabela 22 - Análise de Variância (ANOVA) para concentração de H_2O_2 residual.

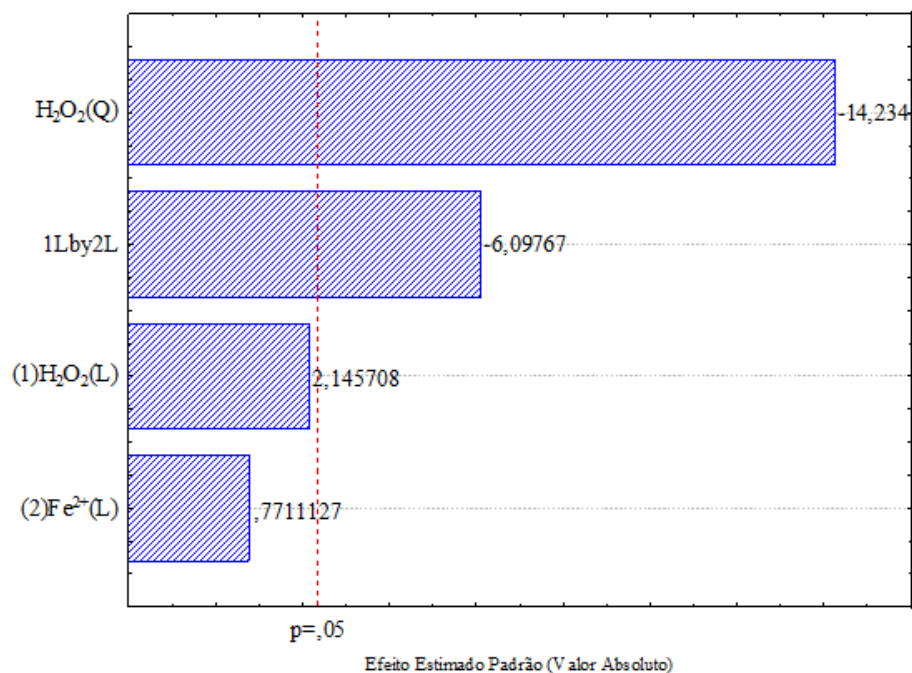
Fonte de Variação	SG	GL	MQ	F _{95% Cal.}	F _{95% Tab.}	p-valor	R ² (%)	Adj. (%)
(1) H_2O_2 (L)	8,332	1	8,332	4,604	5,59	0,069	-	-
H_2O_2 (Q)	366,72	1	366,72	202,618	5,59	0,000	-	-
(2) Fe^{2+} (L)	1,076	1	1,076	0,594	5,59	0,465	-	-
1L x 2L	67,295	1	67,295	37,181	5,59	0,000	-	-
Falta de ajuste	366,72	1	366,72	202,618	-	-	-	-
Erro puro	12,669	7	1,809	-	-	-	-	-
Total SQ	456,094	11	-	-	-	-	97,22%	95,63%

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

Fonte: Autor (2018).

O gráfico de Pareto (Figura 23) para esse estudo mostrou que o H_2O_2 residual é influenciado de forma significativa quando há interação (linear) das concentrações iniciais dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} . Analisando de forma isolada, somente há influência quadrática da concentração inicial de H_2O_2 .

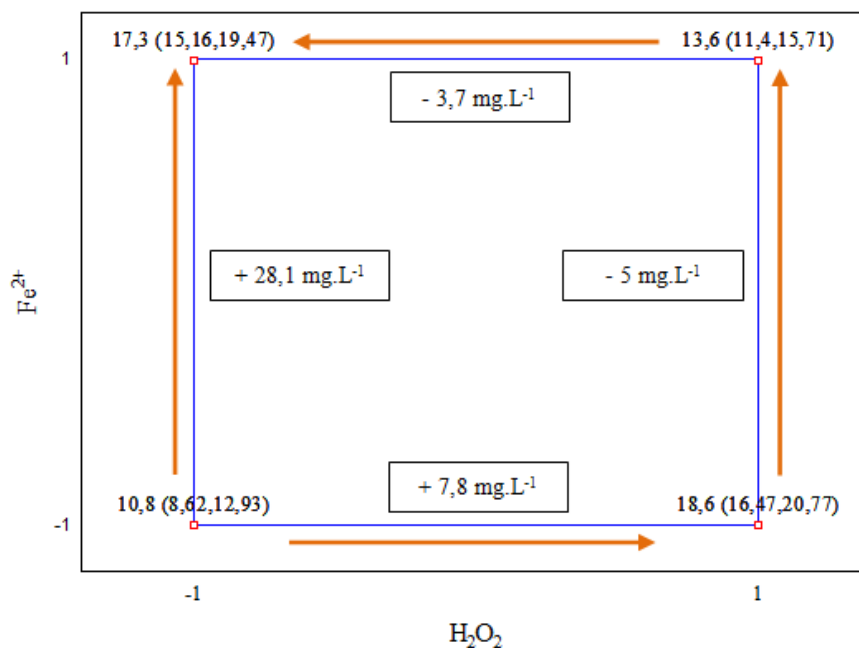
Figura 23 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.



Fonte: Autor (2018).

A influência linear das concentrações iniciais dos reagentes na concentração de H_2O_2 residual está apresentada na Figura 24.

Figura 24 - Influência das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



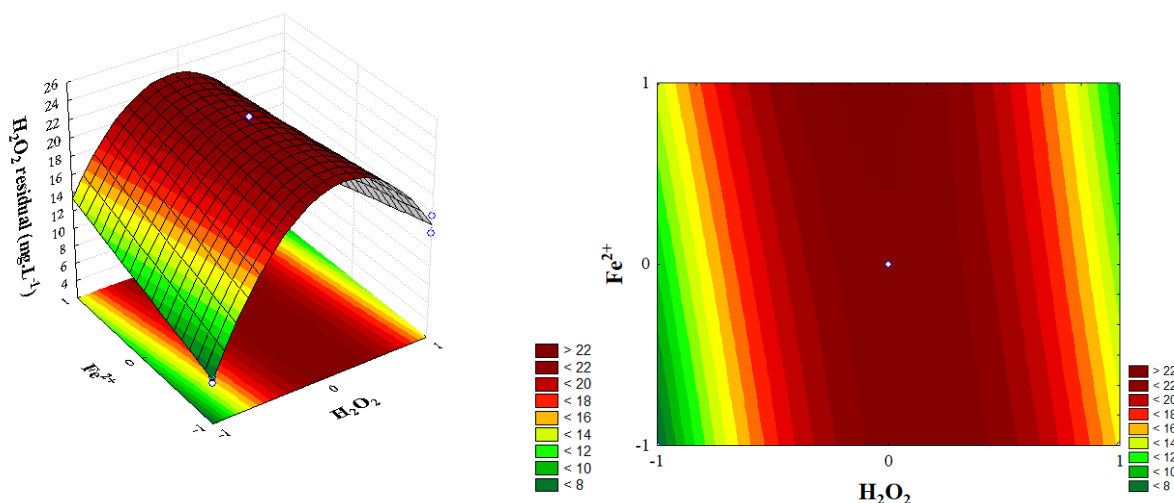
Fonte: Autor (2018).

Uma análise da Figura 24 mostra que, a elevação da concentração inicial de H_2O_2 provoca um aumento na concentração desse oxidante no efluente tratado (+7,8 mg.L⁻¹). Mas esse efeito é pronunciado apenas quando é utilizada a mínima concentração do catalisador, pois quando é utilizada a máxima concentração de ferro, o aumento da concentração inicial de H_2O_2 , provoca diminuição do H_2O_2 residual.

O ponto do planejamento que provocou menor concentração de H_2O_2 residual foi o que utilizou as mínimas concentrações dos reagentes (-1/-1), isto é ($\text{H}_2\text{O}_2 = 12,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

A concentração de peróxido de hidrogênio residual em função das variáveis do processo também pode ser analisada a partir do Gráfico de Superfície de Resposta (Figura 25).

Figura 25 - Superfície de Resposta – concentração de H_2O_2 residual, pelo processo foto-Fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

O modelo estatístico capaz de representar a concentração de H_2O_2 residual está representado pela Equação 24, que apresenta o modelo empírico proposto com domínio pertencente ao intervalo $[-1, +1]$.

$$H_2O_2 \text{ Residual (mg.L}^{-1}\text{)} = 22,883 - 11,726X_1^2 - 2,9X_1X_2 \quad (24)$$

sendo $X_1 = H_2O_2 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ e $X_2 = Fe^{2+} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ a representação matemática das variáveis do processo, com domínio pertencente ao intervalo $[-1, +1]$, sendo $D(X_1, X_2) = \{X \in \mathbb{R} / -1 \leq X \leq 1\}$.

c) Análise estatística da variável de resposta: Volume de lodo gerado em 300 mL de lixiviado tratado

Os resultados obtidos foram submetidos às análises de variância, regressão e teste F. Dessa forma, a Tabela 23 mostra os dados da ANOVA para o volume de lodo gerado em 300 mL de lixiviado tratado pelo processo foto-Fento com lâmpada UV. Estes, portanto mostraram que o modelo apresenta coeficiente de correlação satisfatório (R^2), com 99,3% de variância e um coeficiente de ajuste de 98,9% referente às análises. Ainda pode-se observar que na mesma Tabela 23 que os efeitos dos fatores “ H_2O_2 (L-Linear), H_2O_2 (Q-Quadrático) e Fe^{2+} (L-Linear)” e a interação “1L x 2L” mostraram ser significativos.

O resultado do teste F foi de 343,62, sendo esse maior do que o $F_{1,7}$ tabelado (5,59), para 95% de confiança, que pode ser observado também na Tabela 23. Esse resultado indicou

uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{1,7} \text{ (tabelado)}] > 5,0$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Tabela 23 - Análise de Variância (ANOVA) para o volume de lodo gerado no tratamento.

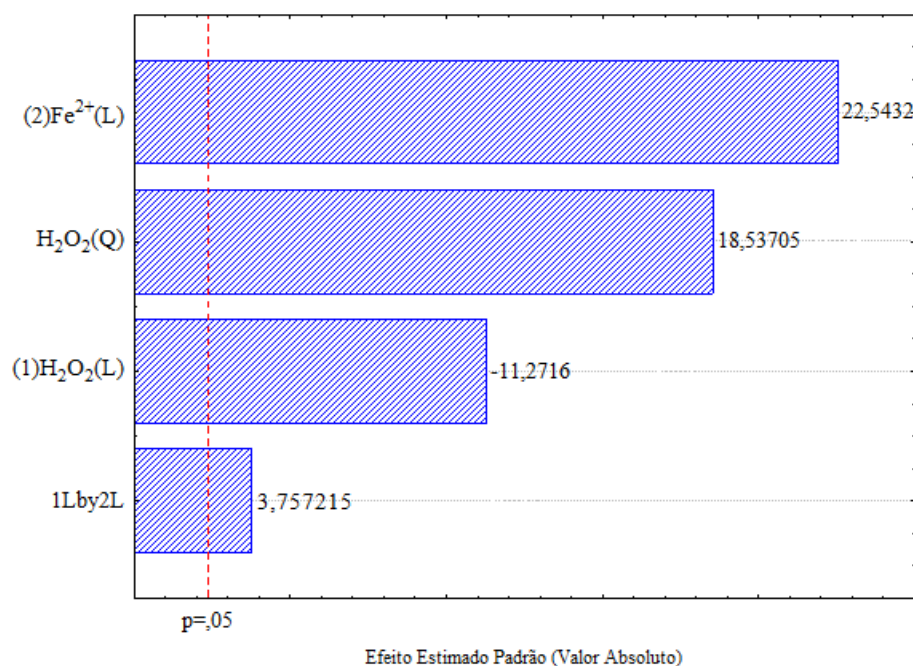
Fonte de Variação	SG	GL	MQ	F _{95%} Cal.	F _{95%} Tab.	p-valor	R ² (%)	Adj. (%)
(1) H ₂ O ₂ (L)	544,5	1	544,5	127,05	5,59	0,000	-	-
H ₂ O ₂ (Q)	1472,66	1	1472,66	343,62	5,59	0,000	-	-
(2) Fe ²⁺ (L)	2178,0	1	2178,0	508,2	5,59	0,000	-	-
1L x 2L	60,5	1	60,5	14,11	5,59	0,007	-	-
Falta de ajuste	1472,66	1	1472,66	343,62	-	-	-	-
Erro puro	30,0	7	4,286	-	-	-	-	-
Total SQ	4285,66	11	-	-	-	-	99,3%	98,9%

SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

Fonte: Autor (2018).

O gráfico de Pareto para essa análise estatística está apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram no volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado, durante 90 minutos de reação.



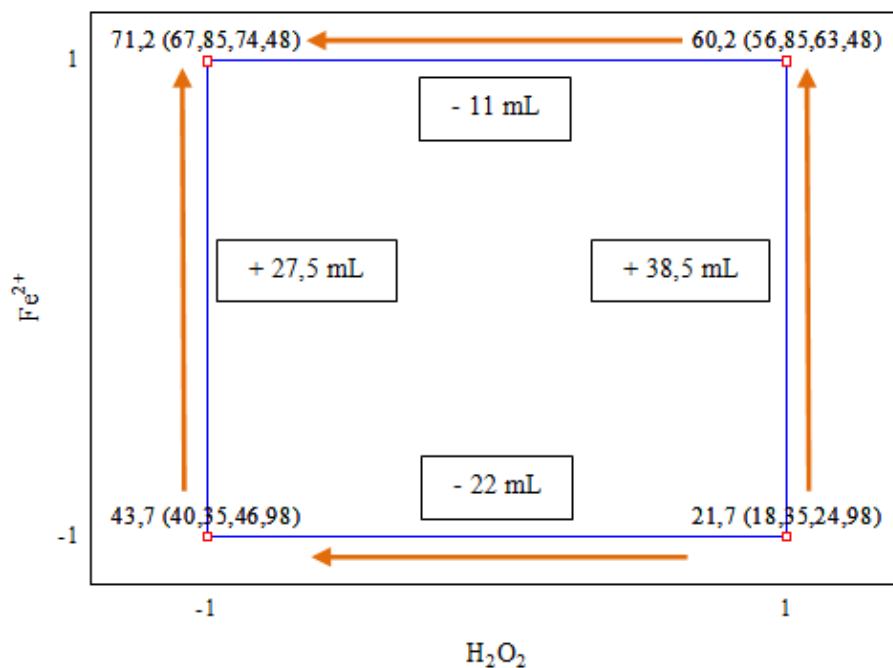
Fonte: Autor (2018).

Os resultados mostram que todas as variáveis e a interação entre estas influenciaram no volume de lodo gerado ao final do processo. Quando analisada a influência de cada reagente de forma isolada, nota-se que a concentração de ferro foi a que mais influenciou o

processo, ou seja, quanto maior a concentração de ferro, maior o volume de lodo gerado ao final do tratamento. A concentração inicial de H_2O_2 influenciou de forma linear e quadrática.

A Figura 27 apresenta o gráfico que mostra a influência linear das concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} no volume de lodo gerado.

Figura 27 - Influência linear das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} no volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.



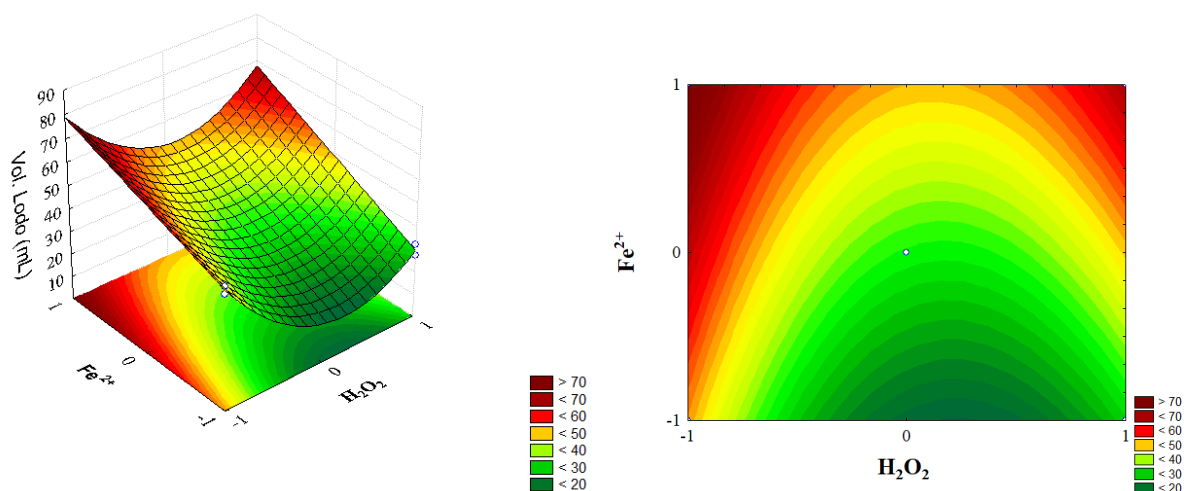
Fonte: Autor (2018).

Através dos resultados, é possível inferir que o aumento da concentração de H_2O_2 diminui o volume de lodo gerado ao final do tratamento, tanto na mínima (- 22 mL) quanto na máxima (-11 mL) concentração de ferro. Observando a influência linear do ferro, foi observado que um aumento na concentração desse reagente provoca aumento na geração de lodo, tanto na mínima quanto na máxima concentração de H_2O_2 .

O menor volume de lodo, em média 24,7 mL, foi encontrado quando o tratamento foi realizado com a mínima concentração do catalisador e a máxima concentração do reagente.

Os dados também estão representados no Gráfico de Superfície de Resposta (Figura 28).

Figura 28 - Superfície de Resposta - Volume de lodo gerado, pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

A Equação 25 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$Vol. Lodo (mL) = 33,5 - 8,25X_1 + 23,5X_1^2 + 16,5X_2 + 2,75X_1X_2 \quad (25)$$

sendo $X_1 = H_2O_2 (g.L^{-1})$ e $X_2 = Fe^{2+} (g.L^{-1})$ a representação matemática das variáveis do processo, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,+1]$, sendo $D(X_1, X_2) = \{X \in \mathbb{R} / -1 \leq X \leq 1\}$.

Foi considerado ponto ótimo do planejamento fatorial aquele que proporcionou maior percentual de remoção de DQO, menor concentração de H_2O_2 residual e menor volume de lodo gerado. Portanto, a condição de menor concentração do oxidante e menor concentração do catalisador $(-1/-1)$ foi considerada como ponto ótimo.

4.3.1.2 Aplicação do processo otimizado no tratamento de lixiviados

A partir dos resultados do planejamento experimental, o ponto ótimo $(-1/-1)$ foi aplicado para o tratamento de todos os lixiviados coletados no ano de 2017. A menor concentração do oxidante se refere à concentração de solução de H_2O_2 determinada em relação à quantidade estequiométrica de O_2 , necessária para a estabilização total da DQO (KIM *et al.*, 1997). Portanto, para cada lixiviado, a concentração de H_2O_2 foi calculada com base na DQO_i (DQO inicial do lixiviado bruto). A menor concentração do catalisador se

refere a proporção 1:20 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$). Dessa forma, quanto maior a DQO_i , maior foram as concentrações de oxidante e catalisador no POA/foto-Fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado. A Tabela 24 apresenta as concentrações dos reagentes utilizadas para os tratamentos dos lixiviados no reator fotocatalítico de plano inclinado.

Tabela 24 - Concentrações dos reagentes utilizados no tratamento dos lixiviados.

Aterros Sanitários	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L^{-1})	H_2O_2 (mg.L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mol.L^{-1})	Fe^{2+} (mg.L^{-1})
Garanhuns	0,620	21.068,5	0,093	5.225,0
Lajedo	0,269	9.162,6	0,041	2.272,3
Caruaru	0,286	8.887,8	0,043	2.204,2
Gravatá	0,362	12.307,4	0,055	3.052,2
Escada	0,120	4.094,6	0,018	1.015,5
Muribeca	0,102	3.461,9	0,015	858,6

Fonte: Autor (2018).

A concentração de peróxido de hidrogênio residual e o desconto proporcional na DQO estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Valores da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no lixiviado tratado e o desconto na DQO.

Aterros Sanitários	H_2O_2 residual (mg.L^{-1})	Desconto na DQO (mgDQO.L^{-1})
Garanhuns	81,7	38,5
Lajedo	49,0	23,1
Caruaru	75,2	35,4
Gravatá	78,5	37,0
Escada	7,2	3,4
Muribeca	6,5	3,1

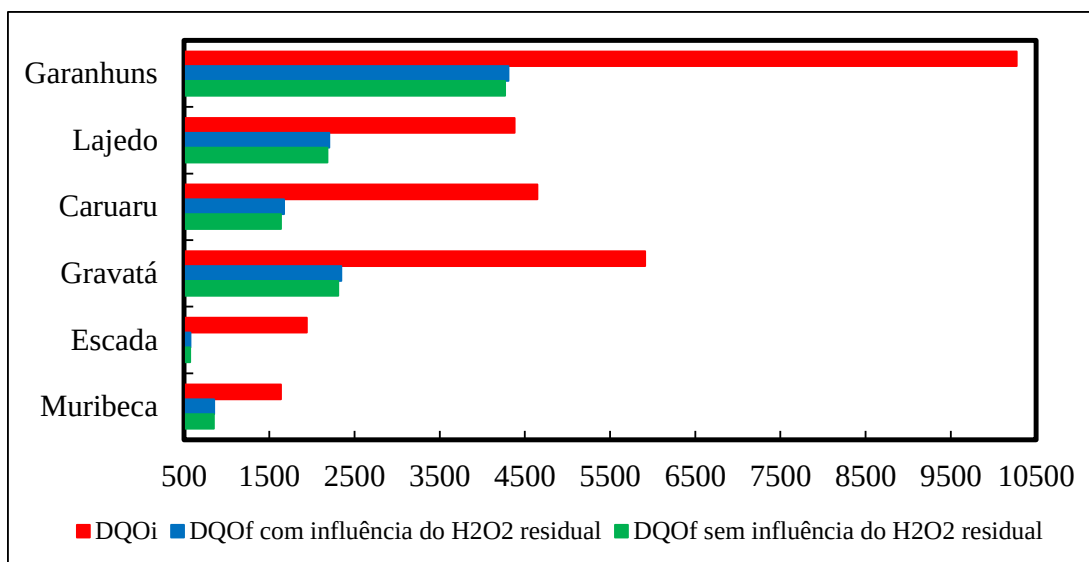
Fonte: Autor (2018).

A Figura 29 apresenta um comparativo entre a DQO_i (DQO inicial do lixiviado) e a DQO_f (DQO final do lixiviado tratado) com e sem a interferência do peróxido de hidrogênio residual.

Uma análise dos resultados mostra que houve diminuições significativas na DQO de todos os lixiviados tratados pelo processo foto-Fenton com lâmpada UV no reator fotocatalítico. Como a concentração de peróxido de hidrogênio residual é considerada relativamente baixa e, consequentemente o desconto na DQO também foi considerado baixo

(Tabela 25), quando comparada com a concentração inicial (Tabela 24), não influenciou muito na DQO_f.

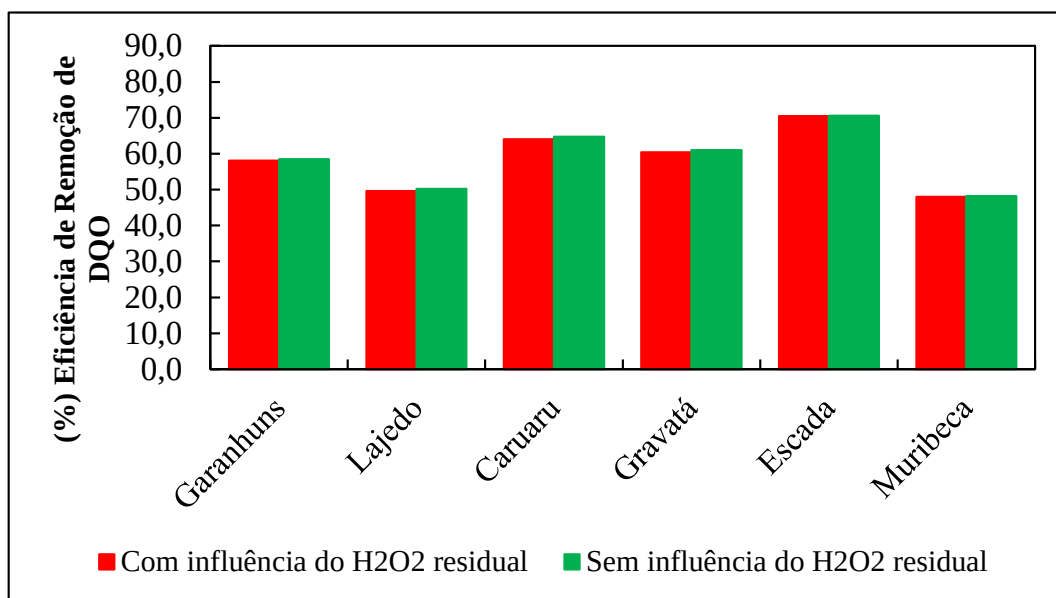
Figura 29 - DQO nos lixiviados brutos e tratados pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton com lâmpada UV em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

Essa questão também pode ser observada através da eficiência do tratamento (Figura 30).

Figura 30 - Eficiência de remoção de DQO em cada lixiviado tratado pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

Remoções mais significativas de concentração de DQO foram encontradas nos tratamentos dos lixiviados de Caruaru, Gravatá e Escada, 64%, 60% e 70%, respectivamente. Quando aplicado para o tratamento dos lixiviados de Garanhuns e Lajedo, o POA/foto-Fenton com lâmpada UV reduziu, em média, metade da DQO. As remoções obtidas no tratamento dos lixiviado de Lajedo e Muribeca não foram consideradas significativas.

Costa *et al.* (2015) também aplicaram o tratamento foto-Fenton para dois lixiviados diferentes, obtendo remoções de DQO bem distintas para cada lixiviado. Em concentrações baixas de ferro e peróxido de hidrogênio, Silva *et al.* (2016) aplicou para tratamento de lixiviado com DQO inicial de 4864,0 mg.L⁻¹ e pH alcalino (8,4), e a reação foto-Fenton mostrou uma eficiência de remoção entre 57% e 80%.

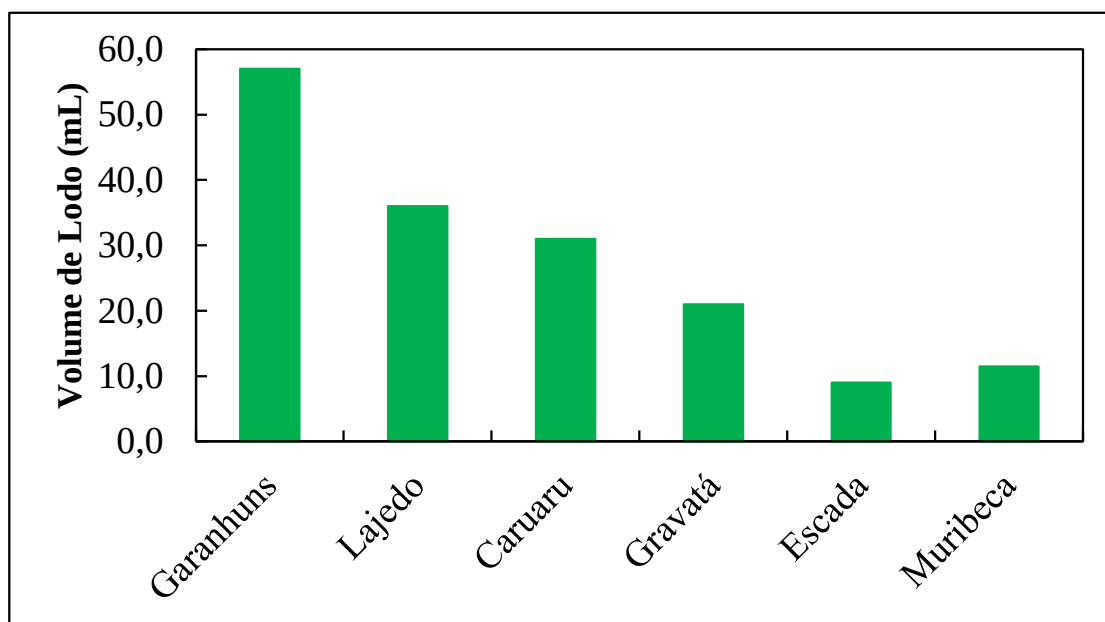
O tratamento do lixiviado coletado no aterro sanitário de Escada foi o que apresentou maior eficiência do tratamento (70,5%). Analisando suas características físico-químicas e comparando com os demais lixiviados (Tabela 15), esse foi o que apresentou uma das mais baixas concentrações iniciais de DQO (em média de 2.006,4 mg.L⁻¹). Em relação ao valor da cor (1.850,0 Hazen), também foi a menor encontrada, somente acima dos valores do lixiviado de Muribeca. Ressalta-se também que a turbidez (100,5 NTU) e a condutividade elétrica (43,6 mS.cm⁻¹) foram das mais baixas encontradas. Já a relação DBO₅/DQO foi a mais alta encontrada entre os lixiviados estudados, tendo em vista que a DBO₅ foi a maior (450 mg.L⁻¹).

Sendo assim, é notório que as características do lixiviado de Escada foram diferentes dos outros lixiviados. Além disso, os dados encontrados sugerem que esse é um aterro jovem. Nas pesquisas de campo foi identificado também que esse aterro foi construído há poucos anos.

Assim, o lixiviado, por ser considerado de aterro jovem, portanto apresenta menos compostos recalcitrantes em sua composição, o que torna o tratamento mais eficiente, haja vista que, de acordo com COSTA *et al.* (2015), lixiviado com maior concentração de matéria orgânica recalcitrante dificulta a reação foto-Fenton.

O volume de lodo gerado, no tratamento de 300 mL de lixiviado, variou em função do lixiviado tratado (Figura 31).

Figura 31 - Volume de lodo gerado por cada lixiviado tratado pelo ponto ótimo do planejamento fatorial do processo foto-fenton em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

Em geral, a maior quantidade de lodo ao final do tratado foi identificada quando foram testados os lixiviados que apresentaram as maiores concentrações de ST (concentração no lixiviado bruto). Esse fato foi observado comparando a Tabela 15 (caracterização dos lixiviados), que mostra uma concentração de $16.556,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ST para o lixiviado de Garanhuns, comparando com a Figura 31, a qual mostra que o mesmo lixiviado no qual o tratamento gerou mais lodo.

O mesmo pode ser observado para os lixiviados de Lajedo, Caruaru e Gravata. Foi observado também que o volume de lodo gerado no tratamento, em geral, foi diretamente proporcional à concentração inicial de ferro, corroborando com Kim *et al.* (1997), quando afirmam que maior quantidade ferro no início, acarreta em maior volume de lodo no final do processo. Esse fato foi observado para todos os lixiviados, com exceção do lixiviado de Caruaru e Muribeca.

4.3.2 Oxidação avançada por fotocatalise heterogênea UV/TiO₂

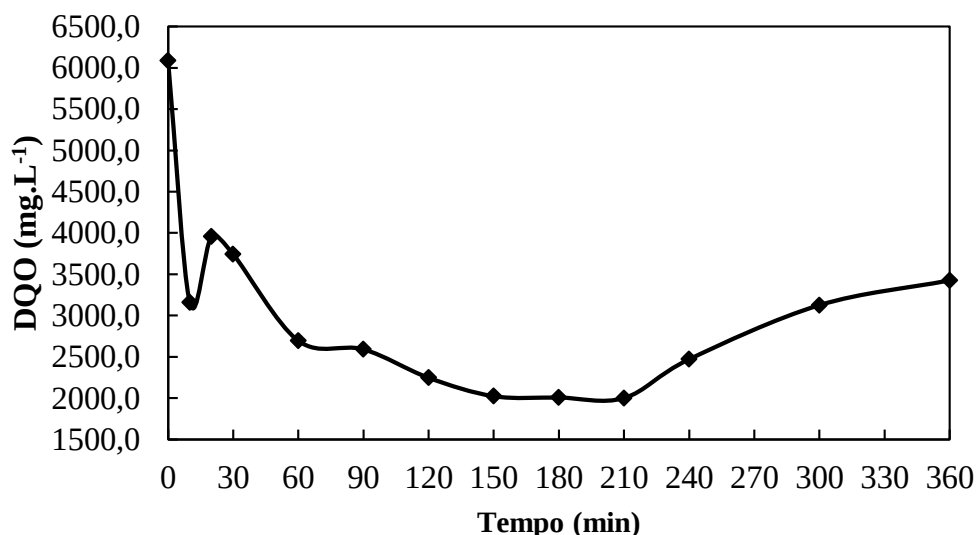
4.3.2.1 Tratamento por fotocatalise heterogênea UV/TiO₂

Para determinar o tempo de tratamento e a melhor faixa de pH, foi realizado um estudo da degradação de matéria orgânica em função do tempo para o lixiviado de Igarassu. O lixiviado foi tratado no reator piloto durante 6h e as três faixa de pH (4, 6 e 8) foram

controladas. Para determinação da DQO, foram coletadas amostras do lixiviado nos tempos de 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 300 e 360 minutos.

Analisando a degradação de DQO no pH 4 (Figura 32), é possível observar uma mineralização considerável de DQO já nos primeiros 10 minutos de tratamento, mas ocorreu um pequeno aumento de 10 para 20 minutos de reação. A partir dos 20 minutos a remoção de DQO começou a diminuir e passou a se estabilizar a partir dos 120 minutos até 210 minutos, quando o valor da DQO aumentou até o final da reação (360 minutos). A formação de intermediários pode ter influenciado mais na medição da DQO a partir dos 210 minutos, ocasionando, assim, o aumento observado.

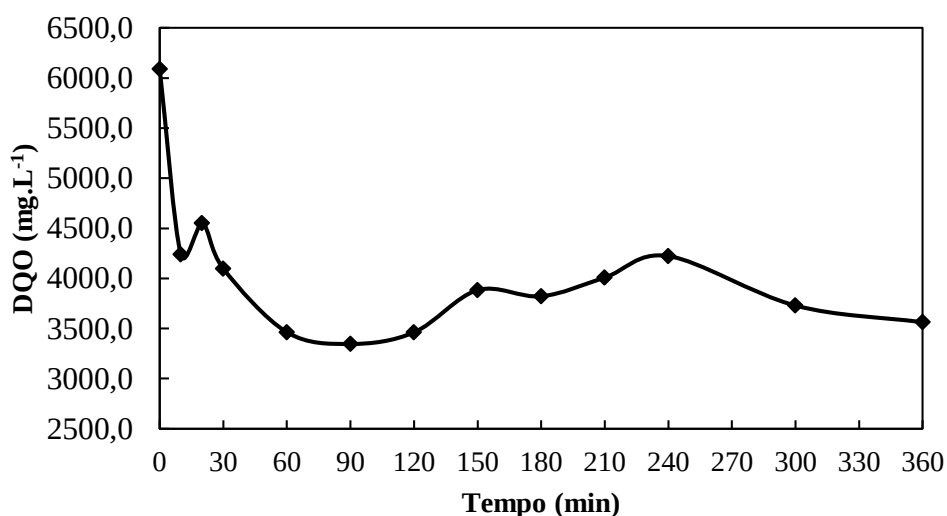
Figura 32 - Degradação de DQO em pH 4,0 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

Assim como no experimento realizado para pH 4, quando o lixiviado foi mantido em pH 6 durante 360 minutos, houve uma diminuição significativa logo nos primeiros minutos do tratamento, tendo um pequeno aumento e depois passou a diminuir a partir do ponto 3 (20 minutos) e ficou estável dos 60 até os 120 minutos, quando começou a oscilar e permaneceu assim até o final do tratamento (Figura 33).

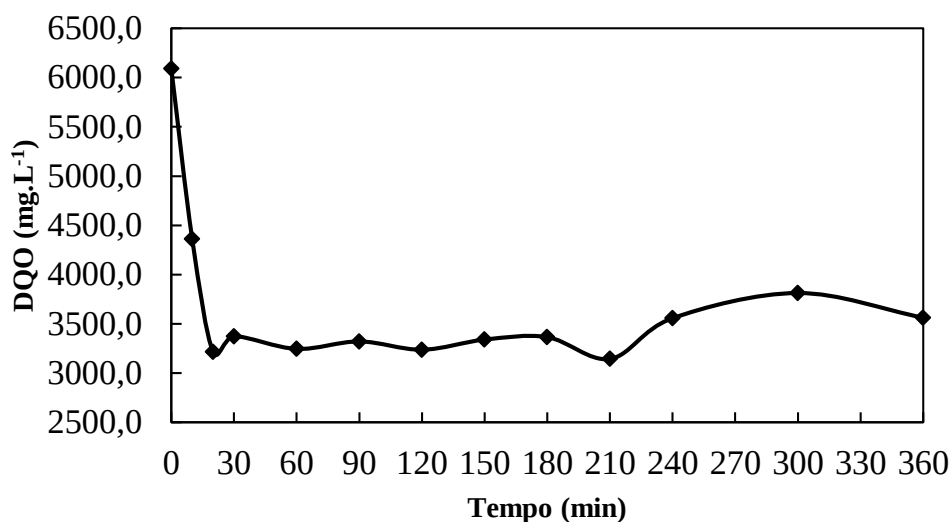
Figura 33 - Degradação de DQO em pH 6 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

Quando o lixiviado foi mantido em pH 8 durante todo o tratamento, houve também uma redução de carga orgânica significativa logo nos 20 primeiros minutos de tratamento, ficando próximo a 3.000,0 mg.L⁻¹ (Figura 34). Ainda é possível observar que a DQO permaneceu próxima a 3.000,0 mg.L⁻¹ no ponto 3 (20 minutos) até o ponto 10 (210 minutos).

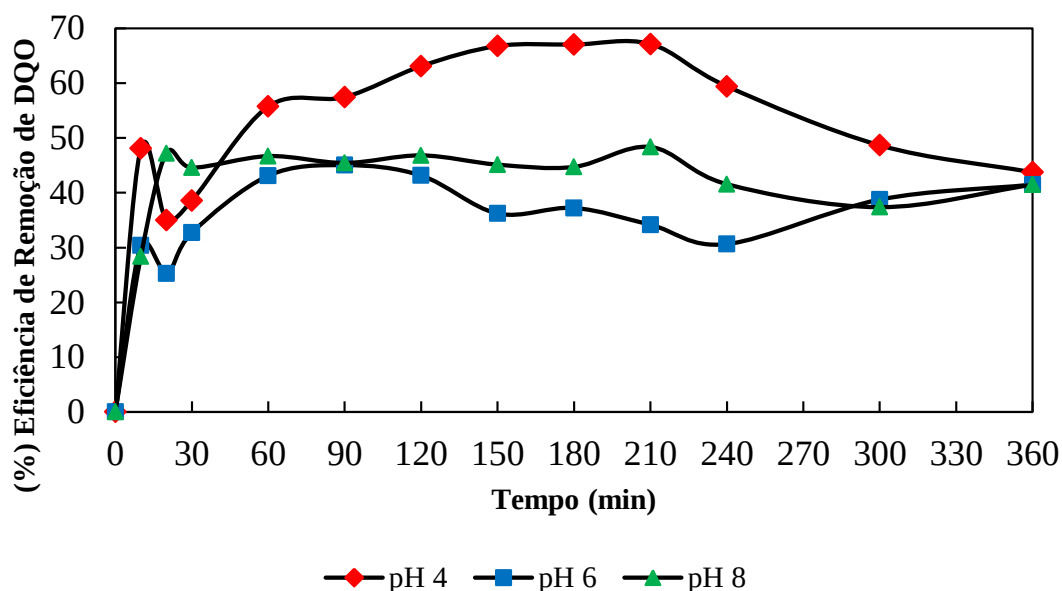
Figura 34 - Degradação de DQO em pH 8 no tratamento por fotocatalise heterogênea em reator fotocatalítico de plano inclinado.



Fonte: Autor (2018).

A eficiência do tratamento em função do tempo para todos os pH estudados, pode ser observada na Figura 35.

Figura 35 - Remoção DQO em função do tempo no tratamento por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Autor (2018).

Os maiores percentuais de mineralização de DQO foram encontrados quando o tratamento foi mantido em pH 4. Nesse experimento foram observadas remoções de até 67% em média (tempo de reação igual a 210 minutos). Ainda nesse experimento ocorreu a diminuição da DQO a partir de 20 minutos até 210 minutos de reação, momento que a DQO aumentou. O mesmo aconteceu quando o pH 8 foi testado, mas as remoções foram bem menores daquelas encontradas no pH 4. Ao analisar o tratamento com pH 6, notou-se que, dos 60 aos 120 minutos a remoção foi próxima a observada do pH 8, mas, nesse tratamento, houve mais oscilação da DQO.

Portanto, os maiores percentuais de remoção foram encontrados quando o tratamento foi realizado com lixiviado mantido em pH 4, corroborando com Zhao e Xie (2016), quando afirmam que a remoção de poluentes orgânicos do efluente é maior em pH ácido, já o pH básico favorece a remoção de amônia. A afirmação dos autores pode explicar o fato do tratamento utilizando pH 8 não ter sido tão eficiente. Arcanjo *et al.* (2018) obtiveram resultados de maior atividade fotocatalítica do TiO_2 (remoção de cor de 100% do efluente estudado após 270 min) a um pH de 4.

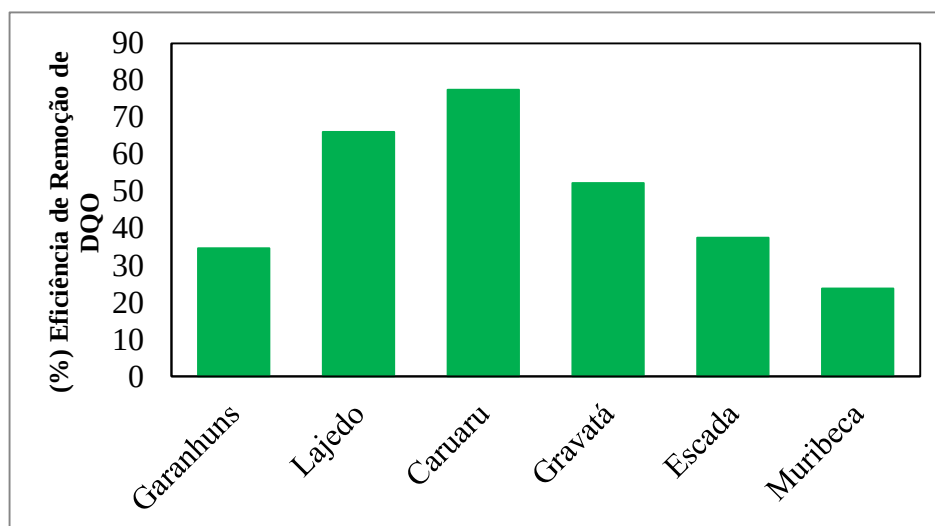
De acordo com Gogate e Pandit (2004) uma das desvantagens da fotocatálise heterogênea é a perda de atividade do catalisador ao longo tempo. Zhao e Xie (2016) apontam que quanto maior o tempo de irradiação UV, maior é a taxa de remoção de poluentes, mas somente até certo ponto, a partir do qual declina e/ou cessa. Essas afirmações podem explicar o fator da remoção de DQO ter diminuído a partir dos 210 minutos de reação, no experimento utilizando pH 4.

A partir desses resultados, foi observado que o pH 4 foi o que evidenciou remoções mais significativas de DQO, considerando, então, como pH ideal para o tratamento dos demais lixiviados estudados. O tempo de reação considerado ótimo foi de 210 minutos, haja vista que, além de ter sido o que a remoção de DQO foi maior, também foi o momento em que a reação passou a diminuir a eficiência do tratamento.

4.3.2.2 Aplicação do processo otimizado UV/TiO₂ no tratamento dos lixiviados

A condição utilizada para o tratamento dos lixiviados de Garanhuns, Lajedo, Caruaru, Gravatá, Escada e Muribeca foi: pH igual a 4 e tempo de tratamento igual a 210 minutos. Os resultados da degradação de DQO nos lixiviados utilizando a condição de tratamento descrita anteriormente estão apresentados da Figura 36.

Figura 36 - Eficiência de remoção de DQO dos lixiviados tratados pelo processo otimizado da fotocatálise com TiO₂.



Fonte: Autor (2018).

Uma análise dos resultados apresentados na Figura 36 mostra que o tratamento foi eficiente na remoção de DQO apenas para os lixiviados de Lajedo e Caruaru (acima de 65%

de remoção de DQO). A remoção de 52,2% do lixiviado de Gravatá também pode ser considerada significativa. Mas, apesar do mesmo tratamento ter sido aplicado para os demais lixiviados estudados, a eficiência de remoção foi muito baixa (inferior a 40%), destacando o de Muribeca, com remoção de 23,8%.

Os lixiviados em que o tratamento apresentaram a maior mineralização de DQO foram coletados nos aterros sanitários de Lajedo e Caruaru, que estão atualmente em funcionamento e recebem diariamente grande quantidade em toneladas de resíduos sólidos urbanos. Além dos resíduos gerados pelos moradores das cidades que estão construídos, recebem também de cidades vizinhas. Esses lixiviados foram os que apresentaram maior condutividade elétrica (77,8 e 67,8 mS.cm^{-1} , Lajedo e Caruaru, respectivamente), abaixo somente do lixiviado do aterro da Muribeca (81,9 mS.cm^{-1}), que já está encerrado. Esse mesmo aterro recebeu RSU até final do ano de 2009. Os valores de DQO para esse dois lixiviados foram próximos e estão na faixa de 4.000 – 5.000 mg.L^{-1} . Os demais lixiviados apresentam DQO abaixo ou acima dessa faixa.

Costa *et al.* (2013) aplicaram um tratamento com TiO_2 como catalisador na presença de radiação UV e obteve resultados de baixa degradabilidade do lixiviado, pH em média de 8,3 e DQO em torno de 2.869 mg.L^{-1} . Rocha (2010) também aplicou a fotocatalise heterogênea com TiO_2 como pós-tratamento do lixiviado, e, como resultado, o tratamento apresentou baixa eficiência em termos de mineralização de DQO. As características do lixiviado estudado pelo autor supracitado eram próximas as que foram identificadas nos lixiviados dessa pesquisa em que os tratamentos apresentaram baixos percentuais de mineralização de DQO.

4.3.3 Oxidação avançada pelo processo UV/ TiO_2 / H_2O_2

4.3.3.1 Tratamento por fotocatalise por UV/ TiO_2 / H_2O_2

Para avaliar a melhor condição de pH e concentração de H_2O_2 a ser utilizada no tratamento por UV/ TiO_2 / H_2O_2 para os lixiviados, foi realizado um planejamento experimental tipo fatorial 2^2 utilizando o lixiviado de Igarassu, a fim de avaliar a influência das variáveis de independentes (pH e concentração inicial de H_2O_2) na remoção de concentração de DQO e da concentração de H_2O_2 residual.

Desse modo, foi realizado um comparativo da influência dos efeitos combinados, de forma linear e quadrática, das variáveis independentes dessa pesquisa. O tempo de tratamento foi o mesmo utilizado na fotocatalise UV/TiO₂, descrito no item 4.3.1, o qual foi de 210 minutos. Ressalta-se a importância da utilização do planejamento fatorial, pois permite conduzir os trabalhos de forma menos onerosa, menor gasto de reagentes e aproveitamento de tempo de pesquisa (CAVALCANTI, 2012).

A Tabela 26 apresenta os resultados do planejamento fatorial descrito anteriormente.

Tabela 26 - Resultados do planejamento fatorial do tratamento por UV/TiO₂/H₂O₂ para o lixiviado de Igarassu.

Ensaio	pH	H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)
1	4	12,7	52,5 ± 0,9	382,5 ± 6,9
2	8	12,7	37,1 ± 1,0	127,5 ± 2,3
3	4	8,0	14,7 ± 0,2	581,9 ± 4,6
4	8	19,1	53,5 ± 0,5	68,7 ± 2,3
5	6	15,9	53,9 ± 0,3	202,7 ± 3,8

Fonte: Autor (2018).

Uma análise prévia dos resultados indica que remoções significativas de DQO, em média 54%, foram encontradas nos efeitos combinados dos níveis mínimos (pH = 4/H₂O₂ = 12,7 g.L⁻¹), nos níveis máximos (pH = 8/H₂O₂ = 19,1 g.L⁻¹) e no ponto central (0/0) de pH e concentração de H₂O₂. A eficiência mais baixa do tratamento foi na combinação do nível mínimo com o máximo das variáveis independentes (pH = 4/H₂O₂ = 19,1 g.L⁻¹), sendo esta de 14,7 % em média.

Quando analisada a concentração de peróxido de hidrogênio residual, os resultados mostram que quando o menor pH (4) foi controlado durante o processo, a concentração de H₂O₂ no lixiviado tratado foi maior, independe da sua concentração inicial. O efeito contrário ocorreu quando foi utilizado o maior pH (8), resultando numa concentração muito baixa no efluente tratado, comparado aos ensaios com pH 4.

Uma avaliação estatística dos resultados do planejamento experimental 2² foi realizada para comparar a influência dos efeitos combinados nas variáveis de resposta. Como resposta, foram estudadas: a remoção de DQO (%) e a concentração de peróxido de hidrogênio residual, isto é, a concentração de H₂O₂ no efluente tratado. Para esse trabalho, foi utilizado o *Software Statistica versão 8.0*.

a) Análise estatística da variável resposta: eficiência de remoção de DQO

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidas as análises de variância, regressão e teste F. Assim, a Tabela 27 mostra os dados da ANOVA para a eficiência de remoção de DQO, os quais mostram que o modelo apresentou um coeficiente de correlação satisfatório (R^2), com 98,87% de variância e um coeficiente de ajuste de 98,23% referente às análises. Ainda pode-se observar, através dos dados da Tabela 27, que os efeitos dos fatores “pH (L-Linear), pH (Q-Quadrático) e H_2O_2 (L-Linear)” e a interação “1L x 2L” mostraram ser significativos.

O resultado do teste F foi de 136,58, sendo, portanto, este maior do que o $F_{1,7}$ tabelado (5,59), para 95% de confiança, que também pode ser observado também na Tabela 27. Assim, o resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, haja vista que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{1,7} \text{ (tabelado)}] > 5,0$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Tabela 27 – Análise de Variância (ANOVA) para a eficiência de remoção de DQO.

Fonte de Variação	SG	GL	MQ	F _{95%} Cal.	F _{95%} Tab.	p-valor	R ² (%)	Adj. (%)
(1) pH (L)	272,19	1	272,19	66,15	5,59	0,000	-	-
pH (Q)	561,96	1	561,96	136,58	5,59	0,000	-	-
(2) H_2O_2 (L)	231,31	1	231,31	56,22	5,59	0,000	-	-
1L x 2L	1470,16	1	1470,16	357,33	5,59	0,000	-	-
Falta de ajuste	561,96	1	561,96	136,58	-	0,000		
Erro puro	28,8	7	4,1	-	-	0,000	-	-
Total SQ	2564,44	11	-	-	-	0,000	98,87	98,23

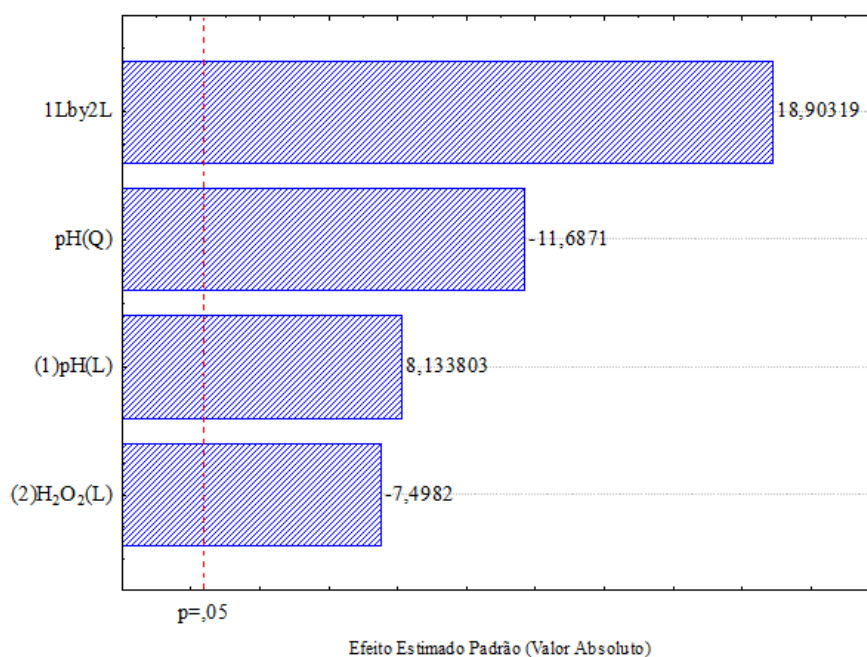
SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

Fonte: Autor (2018).

Foi realizada também a construção do Gráfico de Pareto com um intervalo de 95% de confiança, o qual ilustra a dependência da redução de DQO com as variáveis do processo fotocatalítico, conforme apresenta a Figura 37.

A interação entre as variáveis independentes, pH e concentração inicial de H_2O_2 , foi a mais significativa para a eficiência de remoção de DQO. As variáveis independentes isoladas também foram significativas no sistema. Ressalta-se o pH que influenciou de forma linear e quadrática.

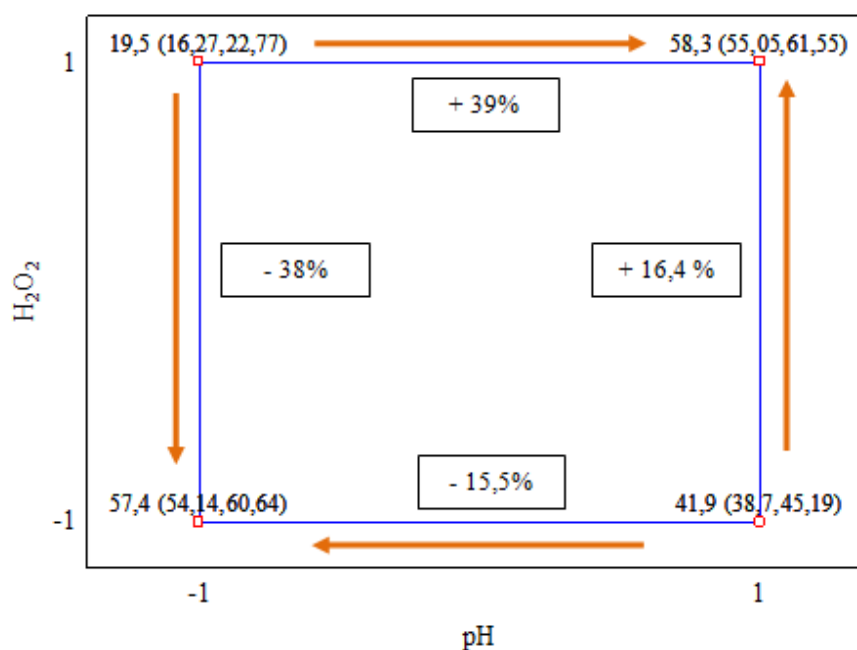
Figura 37 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise eficiência de remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO₂/H₂O₂, no tempo de 210 minutos.



Fonte: Autor (2018).

Para o mesmo estudo, foi gerado também o gráfico quadrado de meios previstos, que mostra a influência linear dos fatores no sistema (Figura 38).

Figura 38 - Influência do pH e da concentração de H₂O₂ na eficiência de remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO₂/H₂O₂.

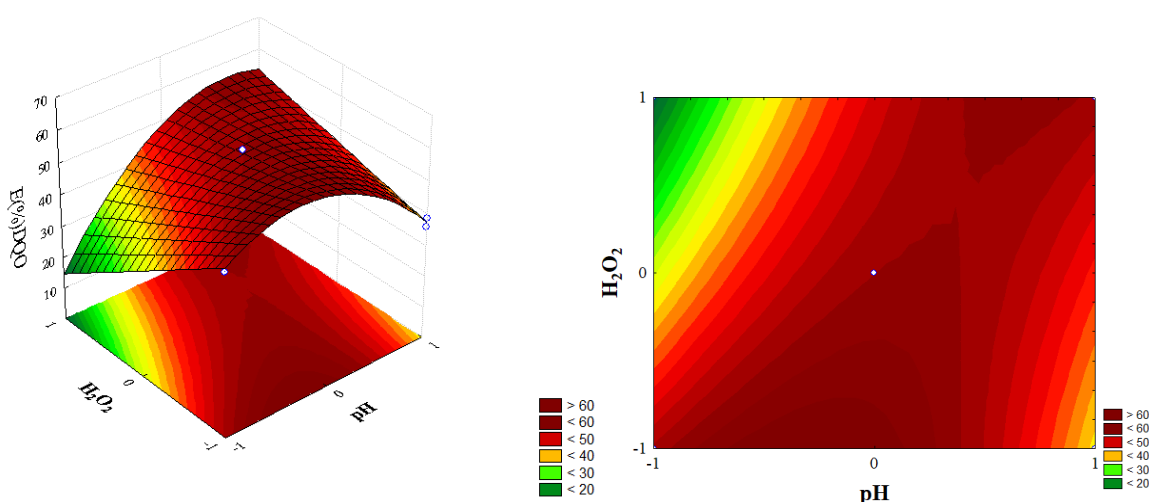


Fonte: Autor (2018).

A partir dos resultados pôde-se observar que, a elevação do pH diminui a remoção de DQO em 15,5%, mas isso somente ocorre quando é utilizada a menor concentração de H_2O_2 . Quando utilizada a maior concentração de H_2O_2 o efeito é contrário (aumenta em 39% a remoção de DQO). A maior eficiência de remoção em média (58,3%) encontrada foi quando o maior pH (8) combinado com a maior concentração de peróxido de hidrogênio ($19,1 \text{ g.L}^{-1}$) foi utilizada. No entanto, percebe-se que na interação dos níveis mínimos ($pH=4/H_2O_2 = 12,7 \text{ g.L}^{-1}$) a eficiência de remoção (em média 57,4%) foi apenas 1% a menos quando os níveis máximos foram combinados.

Em seguida, pôde-se visualizar a dependência da degradação de DQO em função destas variáveis significativas ao processo através do Gráfico de Superfície de Resposta (Figura 39).

Figura 39 - Superfície de Resposta – E(%)DQO – Eficiência de Remoção de DQO, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/TiO₂/H₂O₂.



Fonte: Autor (2018).

Finalmente, foi possível obter um modelo estatístico capaz de representar a eficiência de remoção de DQO no sistema em função das variáveis de estudo, as quais se mostraram representativas ao processo.

A Equação 26 ilustra o modelo empírico proposto para este domínio de trabalho.

$$E(\%)DQO = 53,966 + 5,833X_1 - 14,516X_1^2 - 5,377X_2 + 13,556X_1X_2 \quad (26)$$

sendo $X_1 = pH$ e $X_2 = H_2O_2 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ a representação matemática das variáveis do processo, com domínio pertencente ao intervalo $[-1, +1]$, sendo $D(X_1, X_2) = \{X \in R / -1 \leq X \leq 1\}$.

b) Análise estatística da variável de resposta: concentração de H₂O₂ residual

Os resultados obtidos no planejamento experimental para a concentração de H₂O₂ residual também foram submetidos às análises de variância, regressão e teste F. Assim, a Tabela 28 mostra os dados da ANOVA para a concentração de H₂O₂ residual, os quais mostram que o modelo apresenta coeficiente de correlação satisfatório (R²), com 99,88% de variância e um coeficiente de ajuste de 98,82% referente às análises. Ainda pode-se observar na mesma Tabela 28 que os efeitos dos fatores “pH (L-Linear), pH (Q-Quadrático) e H₂O₂ (L-Linear)” e a interação “1L x 2L” mostraram ser significativos.

O resultado do teste F foi de 351,5, sendo este maior do que o F_{1,7} tabelado (5,59), para 95% de confiança, que pode ser observado também na Tabela 28. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, uma vez que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{1,7} \text{ (tabelado)}] > 5,0$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Tabela 28 – Análise de Variância (ANOVA) para a concentração de H₂O₂ residual.

Fonte de Variação	SG	GL	MQ	F _{95%} Cal.	F _{95%} Tab.	p-valor	R ² (%)	Adj. (%)
(1) pH (L)	295095,2	1	295095,2	5086,51	5,59	0,000	-	-
pH (Q)	20392,6	1	20392,6	351,5	5,59	0,000	-	-
(2) H ₂ O ₂ (L)	9880,1	1	9880,1	170,3	5,59	0,000	-	-
1L x 2L	33348,8	1	33348,8	574,82	5,59	0,000	-	-
Falta de ajuste	20392,6	1	20392,6	351,5	-	0,000		
Erro puro	406,1	7	58,0	-	-	0,000	-	-
Total SQ	2564,44	11	-	-	-	0,000	99,88	99,82

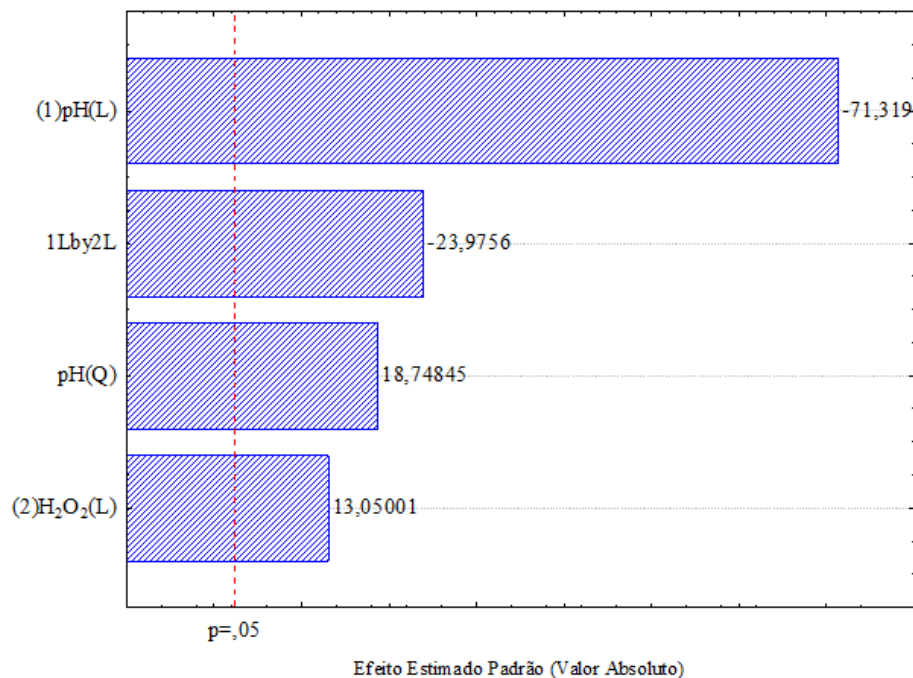
SQ: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática.

Fonte: Autor (2018).

A Figura 40 mostra o Gráfico de Pareto para essa análise estatística. O mesmo ilustra a dependência da concentração de peróxido de hidrogênio residual, com as variáveis do processo, em um intervalo de 95% de confiança.

Todas as variáveis e a interação entre elas foram significativas quanto a concentração de peróxido de hidrogênio residual, sendo o pH a variável que mais influenciou nesse processo. Observando o gráfico (Figura 40), quando se analisa a influência linear do pH, pode-se inferir que o aumento provoca diminuição na concentração de H₂O₂ no lixiviado tratado. Em relação à concentração inicial de H₂O₂, quando elevada, a concentração ao final do tratamento também aumenta.

Figura 40 - Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na concentração de H_2O_2 residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por UV/ TiO_2 / H_2O_2 , no tempo de 210 minutos.



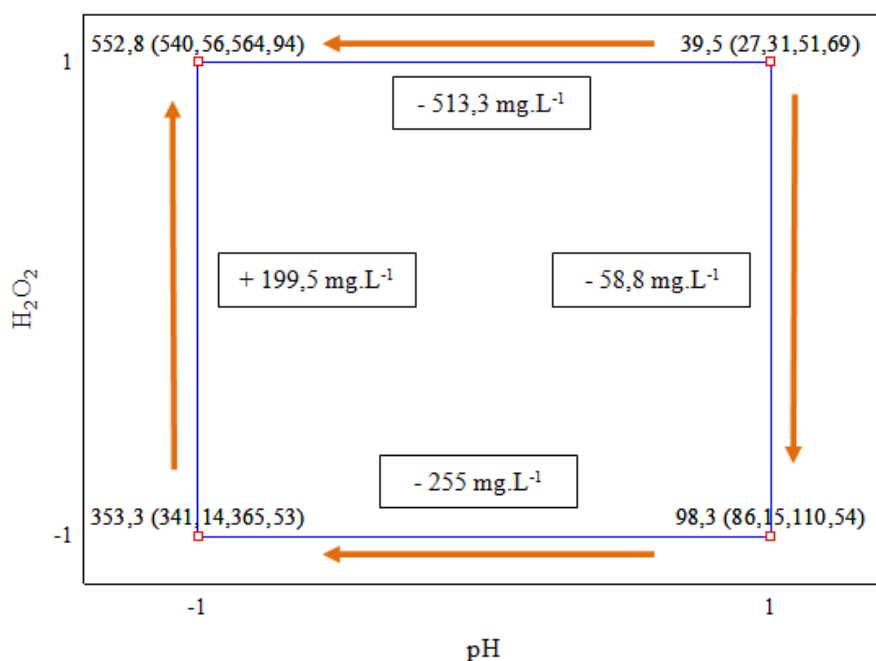
Fonte: Autor (2018).

Em seguida, pôde-se visualizar a dependência da concentração de peróxido de hidrogênio residual em função destas variáveis significativas ao processo, através da elaboração do quadrado de meios previstos (Figura 41).

Os dados do gráfico (Figura 41) indicam que o aumento do pH diminui consideravelmente a concentração de peróxido de hidrogênio residual ($- 255 \text{ mg.L}^{-1}$), mas esse efeito é muito mais pronunciado quando ocorre a troca da menor concentração inicial para a maior concentração inicial de H_2O_2 ($- 513,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 residual). A troca da menor concentração de inicial de H_2O_2 para a maior aumenta o H_2O_2 residual ($+ 199,5 \text{ mg.L}^{-1}$), no menor pH. No maior pH, o aumento da concentração inicial de H_2O_2 diminui a concentração de peróxido de hidrogênio residual ($- 58,8 \text{ mg.L}^{-1}$).

A menor concentração de H_2O_2 residual encontrada foi quando houve a interação dos níveis máximos ($\text{pH}=8/ \text{H}_2\text{O}_2=19,1 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo esta de $39,5 \text{ mg.L}^{-1}$, em média.

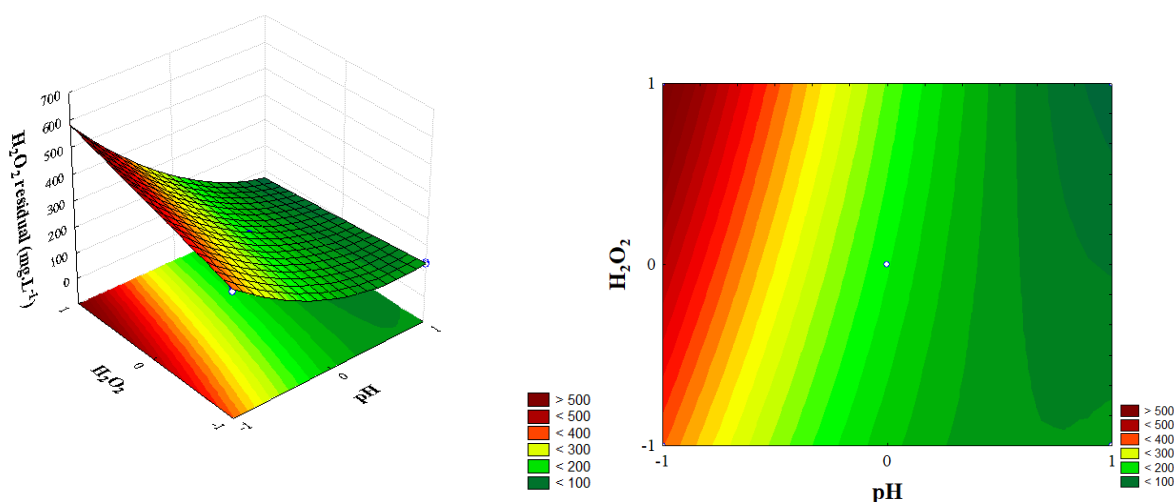
Figura 41 - Influência do pH e da concentração inicial de H_2O_2 no peróxido de hidrogênio residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.



Fonte: Autor (2018).

Para esse estudo também foi gerado o gráfico de Superfície de Resposta, que mostra as concentrações de H_2O_2 residual, na combinação das variáveis independentes (pH e concentração inicial de H_2O_2) na otimização do processo $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, utilizando o lixiviado de Igarassu (Figura 42).

Figura 42 - Superfície de Resposta – concentração de H_2O_2 residual, no tratamento do lixiviado de Igarassu por $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.



Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados do planejamento experimental, foi possível obter um modelo estatístico capaz de representar a concentração de peróxido de hidrogênio residual no sistema, em função das variáveis de estudo, que se mostraram representativas ao processo.

A Equação 27 ilustra o modelo empírico proposto para este domínio de trabalho.

$$H_2O_2\text{Residual (mg.L}^{-1}\text{)} = 202,68 - 192,06X_1 + 87,448X_1^2 + 35,143X_2 - 64,565X_1X_2 \quad (27)$$

sendo $X_1 = pH$ e $X_2 = H_2O_2 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$ a representação matemática das variáveis do processo, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,+1]$, sendo $D(X_1, X_2) = \{X \in R / -1 \leq X \leq 1\}$.

Para o planejamento experimental descrito nesse tópico, foi considerado com ponto ótimo aquele que proporcionou maior eficiência de remoção de DQO e menor concentração de peróxido de hidrogênio residual. Essas condições foram satisfeitas quando foram combinados os níveis máximos ($pH = 8/H_2O_2 = 19,1 \text{ g.L}^{-1}$) das variáveis independentes, pH e concentração de H_2O_2 . Sendo assim, foi utilizado o pH 8 e a concentração de H_2O_2 calculada em relação à quantidade estequiométrica de O_2 , necessária para a estabilização total da DQO, acrescida de 50%. Como cada lixiviado que foi tratado apresentou concentração diferente de DQO, a concentração inicial de H_2O_2 também variou.

4.3.3.2 Aplicação do processo otimizado no tratamento de lixiviados

A Tabela 29 apresenta as concentrações iniciais de H_2O_2 e quanto desse oxidante permaneceu no lixiviado tratado, assim como o desconto na DQO. É importante destacar que, para todos os lixiviados, durante o tratamento foi consumido uma percentual de 99%, em média, da quantidade de H_2O_2 inserida.

Tabela 29 – Concentrações de peróxido de hidrogênio e desconto na DQO.

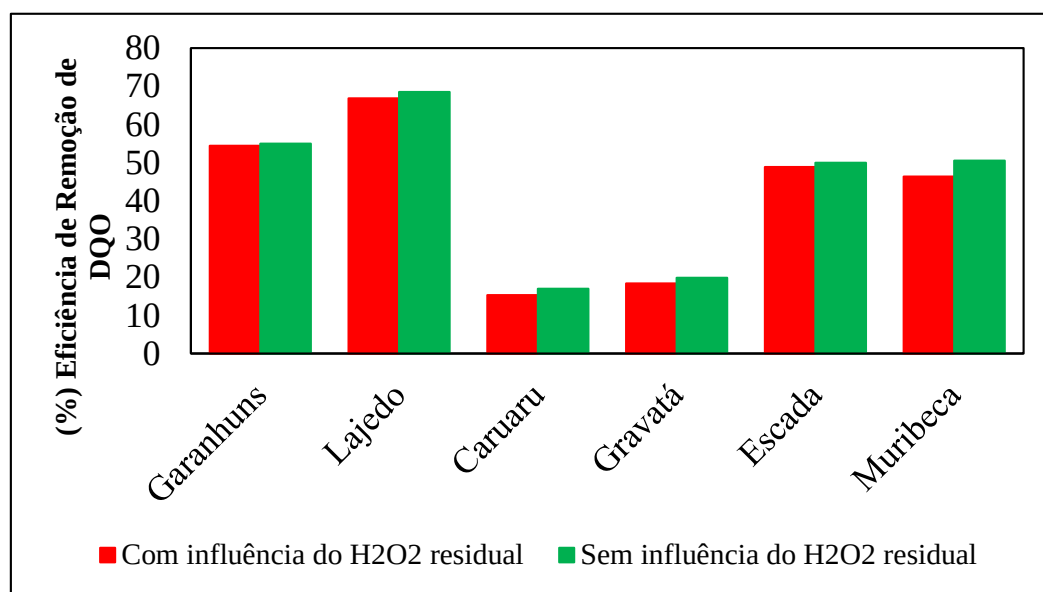
Aterros Sanitários	[H₂O₂] inicial (mol.L⁻¹)	H₂O₂ inicial (mg.L⁻¹)	H₂O₂ residual (mg.L⁻¹)	Desconto na DQO (mgDQO.L⁻¹)
Garanhuns	0,913	31057,5	245,2	115,5
Lajedo	0,401	13639,8	155,3	73,1
Caruaru	0,425	14450,4	163,5	77,0
Gravatá	0,537	18273,6	188,0	88,5
Escada	0,180	6120,9	65,4	30,8
Muribeca	0,152	5178,0	147,1	69,3

Fonte: Autor (2018).

Foi calculada a eficiência do tratamento para cada lixiviado, também o qual deveria ser essa eficiência se não houvesse a interferência do peróxido de hidrogênio residual na DQO do efluente tratado. Uma ressalva importante é que, em geral, os lixiviados que receberam maior quantidade do oxidante no início do processo, também foram os que apresentaram as maiores concentrações deste quando tratados.

As eficiências dos tratamentos de cada lixiviado estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43 - Eficiência de remoção de DQO com e sem a influência do H_2O_2 residual.



Fonte: Autor (2018).

Os dados mostram mais uma vez que a eficiência variou em função do lixiviado utilizado no tratamento. Ressaltam-se os lixiviados de Garanhuns e Lajedo, em que os tratamentos apresentaram eficiência acima de 50% e os lixiviados de Caruaru e Gravatá, dos quais a eficiência do tratamento foi inferior a 20%.

Os lixiviados em que o tratamento resultou em baixa mineralização de DQO apresentam, de modo geral, características físico-químicas diferentes, com exceção do pH. Ainda é importante destacar que, apesar do efluente, ao final do tratamento, ainda apresentar peróxido de hidrogênio, as concentrações podem ser consideradas baixas, se for comparada com as concentrações iniciais. Assim, a influência na DQO final foi muito baixa. Além do peróxido de hidrogênio residual, durante a reação de oxidação $UV/TiO_2/H_2O_2$ ocorre a formação de intermediários que também podem aumentar o valor da DQO.

4.4 TESTES DE TOXICIDADE

Os resultados dos testes de toxicidade de todos os lixiviados tratados pelos processos foto-Fenton com lâmpada UV, TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, otimizados, podem ser observados na Tabela 30.

Além de avaliar o comprimento médio das radículas e do percentual de inibição, foi realizada uma análise do aspecto visual das sementes após o tempo do ensaio. Verificou-se, assim, que em alguns ensaios nos quais a solução testada foi o lixiviado tratado por foto-Fenton e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sem diluição, foram identificadas sementes amareladas e/ou escurecidas (Figura 44).

Figura 44 - Efeito do lixiviado tratado nas sementes de alface.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 30 - Testes de toxicidade dos lixiviados brutos e tratados pelos processos oxidativos avançados realizados no reator fotocatalítico de plano inclinado.

Experimento	Foto-Fenton com lâmpada UV		UV/TiO ₂		UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	
	Comprimento médio da radícula (cm)	Inibição (%)	Comprimento médio da radícula (cm)	Inibição (%)	Comprimento médio da radícula (cm)	Inibição (%)
Controle negativo (água destilada)	1,0	0	4	0	3,8	0
Controle positivo [Zn ²⁺] = 10 mg.L ⁻¹	0,8	20	3	25	2,8	25
Garanhuns						
Lixiviado bruto	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,2	80	0,6	84	0,6	84
Lajedo						
Lixiviado bruto	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,1	90	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,2	80	3,7	3	3,7	3
Caruaru						
Lixiviado bruto	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100	0,6	84	0,6	84
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,0	100	2,6	32	2,6	32
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,1	90	3,7	3	3,7	3
Gravatá						
Lixiviado bruto	0,0	100,0	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100,0	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,1	90,0	0,4	89	0,4	89
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,3	70,0	1,8	53	1,8	53
Esacada						
Lixiviado bruto	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,0	100	1,1	72	1,1	72
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,3	70	2,6	32	2,6	32
Muribeca						
Lixiviado bruto	0,0	100,0	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (sem diluição)	0,0	100,0	0,0	100	0,0	100
Lixiviado tratado (diluição 1:10)	0,1	90,0	0,3	92	0,3	92
Lixiviado tratado (diluição 1:100)	0,3	70,0	1,0	74	1,0	74

Quando se avaliaram os resultados dos testes de toxicidade com os lixiviados tratados pelo POA/foto-Fenton com lâmpada UV, foi observado que em todos os ensaios os lixiviados

se caracterizaram muito tóxicos para essa espécie vegetal estudada. Percentuais de inibição altos também foram encontrados por Leite (2016), quando aplicou a oxidação avançada foto-Fenton para o tratamento de lixiviados. Acerca disso, o autor destaca que essa toxicidade observa corre devida à presença de nitrogênio amoniacal, bem como de outros compostos inorgânicos, metais pesados e subprodutos, como o peróxido de hidrogênio residual, indesejáveis da reação de foto-Fenton.

Os resultados de toxicidade para os tratamentos por fotocatalise heterogênea com TiO_2 indicaram um percentual baixo de inibição de crescimento das sementes de alface quando as amostras contaminadas com Zn^{2+} , mas esse percentual foi muito alto para os lixiviados brutos e tratados sem diluição. Para o lixiviado de Caruaru a inibição diminuiu consideravelmente (de 84,2 para 31,6%).

Percentuais menores de inibição foram encontrados para os lixiviados de Lajedo, Caruaru e Escada, quando a solução testada foi o efluente tratado diluído de 1:100. Nesse caso, é importante destacar os percentuais de inibição de Lajedo e de Caruaru, (2,6%), caracterizando amostras não tóxicas para esta espécie vegetal. De acordo com Rizzo *et al.* (2009), na fotocatalise, a mineralização incompleta pode formar intermediários com maior toxicidade do que os principais poluentes.

Para os lixiviados tratados por $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, os resultados indicaram também, em geral, um percentual alto de inibição de crescimento das sementes de alface, nas amostras contaminadas as amostras dos lixiviados brutos e tratados. Mas, para o lixiviado tratado do aterro da Muribeca, quando diluído de 1:100, foi o único que apresentou percentual de inibição baixo (26,67%). Todos os demais lixiviados, tanto brutos quanto tratados e tratados diluídos apresentaram percentual de inibição acima de 60%. Ressalta-se o lixiviado de Lajedo, que apresentou inibição de 100% em todos os testes.

Moravia *et al.* (2011), aplicaram o POA/foto-Fenton para o tratamento de lixiviados e identificaram que esta técnica não atuou satisfatoriamente na remoção de poluentes como nutrientes (nitrogênio e fósforo), cloretos, alcalinidade e metais, cujas concentrações do efluente tratado foram praticamente as mesmas inicialmente identificadas.

Portanto, esses poluentes podem ter atuado tanto na inibição do crescimento das radículas nas sementes testadas, quanto ter causado o efeito observado na Figura 44. Rizzo (2011) também explica que a utilização de POA para degradação de contaminantes orgânicos

mais complexos nem sempre resulta em uma mineralização completa, o que pode levar a formação de compostos intermediários mais tóxicos que o efluente bruto.

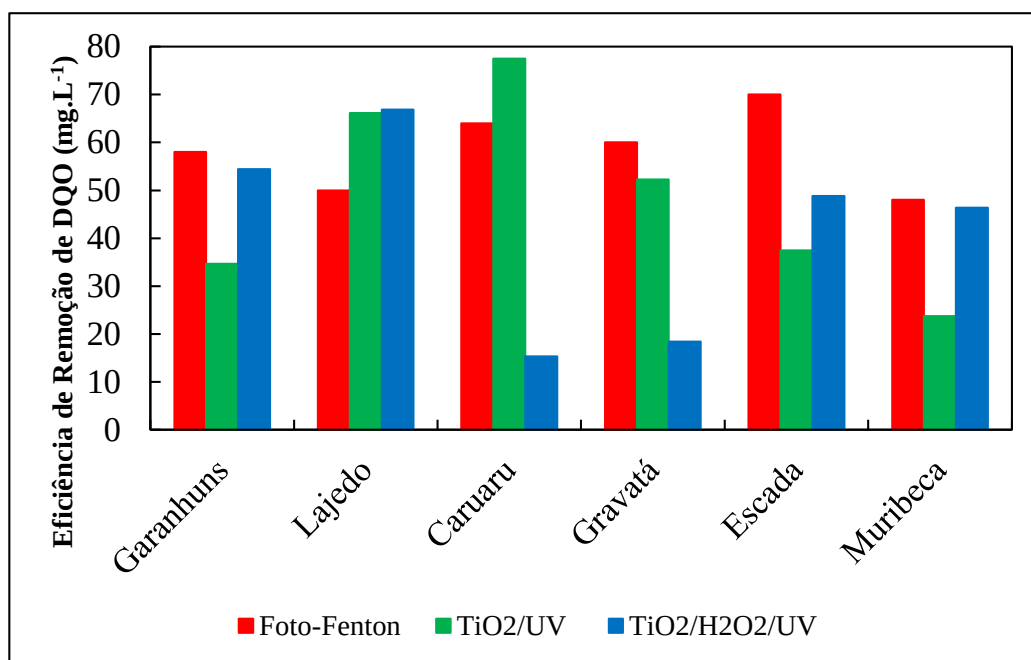
4.5 COMPARAÇÃO DOS TRATAMENTOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS NOS LIXIVIADOS

Foi realizada uma comparação dos tratamentos estudados para os lixiviados coletados em 2017 está apresentada na Figura 45.

Com relação ao tratamento por fotocatalise heterogênea com TiO_2 (TiO_2/UV), os a eficiência do tratamento dos lixiviados de Lajedo e Caruaru foram as maiores encontradas, próximo a 70%.

Comparando a fotocatalise TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com exceção dos lixiviados de Caruaru e Gravata, a utilização de H_2O_2 como oxidante resultou em maiores remoções de DQO. Isso ocorreu por que a reação que utiliza o dióxido de titânio como semicondutor pode se tornar ainda mais eficiente com o uso de peróxido em condições controladas de pH (COSTA *et al.*, 2013).

Figura 45 - Comparação das remoções de DQO pelos tratamento aplicados.



Fonte: Autor (2018).

Em relação ao tempo de tratamento remoções em torno de 50% foram alcançadas com 90 minutos de reação foto-Fenton, enquanto que na fotocatalise heterogênea com TiO_2 e

TiO₂/H₂O₂/UV só foram obtidas boas eficiências de remoção com 210 minutos de reação. De acordo com Vilar *et al.* (2011) a reação foto-Fenton é mais rápida do que a reação de Fenton e a fotocatalise heterogênea com TiO₂, TiO₂/H₂O₂/UV ou homogênea com H₂O₂/UV.

Apesar do TiO₂ apresentar elevada atividade catalítica, razão pela é capaz de gerar radicais hidroxila (•OH), os quais atacam as moléculas até degradá-las (BRITO; SILVA, 2012), uma das desvantagens é que a reação é mais lenta comparada as convencionais, principalmente quando é utilizado imobilizado (GOGATE; PANDIT, 2004). Com o catalisador de TiO₂ suspenso ocorre o contato livre com a irradiação UV em um fotoreator, com isso espera-se que seja alcançada uma eficiência melhor do que o mesmo catalisador imobilizado (MEEROF *et al.*, 2012).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

As caracterizações mostraram que, apesar dos aterros estarem localizados em diferentes mesorregiões do estado de Pernambuco, os lixiviados apresentaram pouca variabilidade na composição e estão dentro da faixa características dos aterros do Brasil. Com relação a biodegradabilidade, o lixiviado gerado Escada apresentou uma biodegradabilidade intermediária. Os demais lixiviados foram classificados como pouco biodegradáveis.

Os resultados obtidos a partir desse trabalho mostraram que o processo foto-Fenton solar é bastante efetivo no tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários. Na aplicação do POA/foto-Fenton Solar foram observadas eficiências de remoção entre 60 e 80% quando o lixiviado foi tratado em baixa concentração de íons ferrosos. Quando os lixiviados foram submetidos ao tratamento em concentração de ferro mais elevada a eficiência de remoção foi maior que 80% para todos os lixiviados. A partir disso, pode-se afirmar que a oxidação por foto-Fenton solar se apresentou de forma bastante eficaz, fato este inferido pela boa eficiência de remoção de DQO nos lixiviados estudados.

Foram realizados planejamentos experimentais 2^2 para otimização dos POAs foto-Fenton e fotocatalise $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a partir dos quais foram se obteve a condição de cada tratamento que proporcionou maior remoção de DQO e menor concentração de peróxido de hidrogênio residual, no caso específico do foto-Fenton, menor volume de lodo gerado ao final do processo. Nos dois tratamentos o lixiviado estudado foi o de Igarassu. Assim, no ponto ótimo o foto-Fenton foi capaz de remover em média 82,5% de DQO e gerou em média de 51,5 mL de lodo durante 120 minutos de reação, tempo que levou para consumir 99,5% no peróxido de hidrogênio inserido no início. No tratamento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o ponto ótimo removeu em média 52,8% da matéria orgânica e consumiu 99% da concentração inicial de H_2O_2 , em um tempo total de tratamento de 210 minutos.

Na fotocatalise TiO_2/UV foi avaliada a degradação da matéria orgânica em função do tempo em três faixas de pH e a melhor eficiência de remoção encontrada (67%) no lixiviado de Igarassu foi em pH 4 durante 210 minutos de reação.

Prosseguindo com a pesquisa, o ponto ótimo de cada tratamento foi aplicado para o tratamento dos lixiviados coletados. Finalmente, todos os tratamentos aplicados se mostraram

eficientes apenas para alguns lixiviados estudados. Mesmo obtendo remoções de DQO acima de 70%, concentrações significativas de poluentes persistiram nos lixiviados.

Foram realizados, então, testes de toxicidade e os resultados mostraram que todos os lixiviados brutos estudados são altamente tóxicos, fato comprovado pelo percentual de inibição de 100%. Nesse estudo, em geral, foi observado que mesmo após o POA o percentual de inibição ainda foi elevado. Para alguns lixiviados só houve diminuição desse percentual quando o efluente tratado foi diluído de 1:10 e/ou 1:100.

5.2 PERSPECTIVAS

Com perspectivas, sugere-se uma caracterização mais completa do lixiviado tratado pelos processos de oxidação avançada estudados nesse trabalho.

Seria de grande valia uma caracterização mais detalhada do lodo gerado pós POA/foto-Fenton, além da avaliação de uma forma de reutilizar o ferro presente nesse resíduo e testar sua eficácia no tratamento.

Como sugestão de trabalhos futuros, ressalta-se a importância de ampliar esse estudo para mais lixiviados de aterros sanitários situados em outras regiões de Pernambuco e até mesmo do Brasil.

Ampliar também os parâmetros da caracterização físico-química, além de estudar melhor a composição gravimétrica dos resíduos de cada aterro, para uma melhor discussão da eficiência do tratamento em função das características.

Outras sugestões seriam: estudar outras formas do catalisador TiO_2 imobilizado para o tratamento de lixiviados; e, avaliar a toxicidade com outras espécies.

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 8.419/1992**: Apresentação de projetos de Aterros Sanitários e Resíduos Sólidos Urbanos, Rio de Janeiro, 1992.
- ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil** – 2016. São Paulo, SP – Brasil. 64p. 2011.
- AMARAL-SILVA, N.; MARTINS, R.C.; CASTRO-SILVA, S.; QUINTA-FEIRA, R. R. Ozonation and perozonation on the biodegradability improvement of a landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 527-533, 2016.
- AMORIM, A. K. B. LANGE, L. C. JUCÁ, J. F. T. MOREIRA, F. A. MORAVIA, W. G. MORETTO M. R. D. SILVA, F. M. S. LINS, E. A. M. Tratamento Físico-químico de Lixiviados: Estudos em Escala de Bancada com Precipitação Química, Coagulação/Floculação, Adsorção com Carvão Ativado e Reagente de Fenton. **IN: GOMES, L. P. (ORG.). ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS PARA AS CONDIÇÕES BRASILEIRA**. Brasil, Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, 360p., 2009
- AMRITHA, P. K.; ANILKUMAR, P. P. Development of Landscaped Landfills Using Organic Waste for Sustainable Urban Waste Management. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, 2016, p. 368-376.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW. **American Public Health Association** – APHA, 21th ed. Washington - USA, 2005.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 11, n. 2, p. 387 – 401, 2016.
- ARCANJO, G. S.; MOUNTEER, A. H.; BELLATO, C. R.; SILVA, L. M. M.; DIAS, S. H. B.; SILVA, P. R. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154 – 163, 2018.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2 (1), p. 557 – 572, 2014.
- BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v.77, p. 445–459, 2004.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**, v. 53, p. 131–144, 1999.

BIDONE, R. F. (2007) **Tratamento de lixo de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhos construídos: Estudo de caso – Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo.

BOSCOV, M.E.G. (2008) Geotecnia Ambiental. São Paulo: Oficina de Textos.

BOUANIMBA, N.; ZOUAGHI, R.; LAID, N.; SEHILI, T. Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalyst. **Desalination**, v. 275, p. 224–230, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2010. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2010.

_____. MINISTÉRIO DAS CIDADES – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico do manejo de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2016. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2016>>. Acesso em: 10/03/2018.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BUFALO, J.; AMARO, A. C. E.; ARAÚJO, H. S.; CORSATO, J. M.; ORIKA ONO, E.; FERREIRA, G.; RODRIGUES, J. D. Períodos de estratificação na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) sob diferentes condições de luz e temperatura. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 3, p. 931-940, 2012.

CAI, F.; YANG, Z.; HUANG, J.; ZENG, G.; WANG, L.; YANG, J. Application of cetyltrimethylammonium bromide bentonite–titaniumdioxide photocatalysis technology for pretreatment of aging leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.63–71, 2014.

CAO, Y.; ZHANG, X.; YANG, W.; DU, H.; BAI, Y.; LI, T.; YAO, J. A bicomponent TiO₂/SnO₂ particulate film for photocatalysis. **Chemical Materials**, v. 12, p. 3445-3448, 2000.

CARDILLO, L. Tratamento de Chorume: uma etapa cara e necessária. **Revista de Limpeza Pública**. 2006, v. 62, p. 25.

CARSELLA, G. **Inferência estatística**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

CASTILHOS Jr., B. A. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte** -- Rio de Janeiro : ABES, RiMa, 2003 294 p. : il. Projeto PROSAB ISBN 85-86552-70-4.

CAVALCANTI, A. S.; FILHO, H. J. I; COSTA, M. D. P.; PANCOTTO, J. V. S.; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) solar no pré-tratamento do chorume. **Augmdomus**, v. 5, p. 141-153, 2013.

CAVALCANTI, J. V. F. L. Tratamento por oxidação avançada de solo argiloso contaminado por derivados do petróleo. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2012.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: CETESB, 2007.

CHAMARRO, E., MARCO, A. e ESPLUGAS, S., Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, pp. 1047- 1051, 2001.

CHAPARRO, T. R.; PIRES, E. C. Estudios toxicologicos como herramienta para evaluar el desempeno de un reactor anaerobio de biomasa inmovilizada. *Dyna rev.fac.nac.minas*, Medellín, v. 77, n. 164, p. 284-291, 2010.

CHEMLAL, R.; AZZOUZ, L.; KERNANI, R.; ABDI, N.; LOUNICI, H.; GRIB, H.; MAMERIN; DROUCHE, N. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281–289, 2014.

CHO, S. P.; HONG, S. C. HONG, S. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 125–133, 2002.

CHO, S. P.; HONG, S. C. HONG, S. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. **Chemical Engineering Journal**, v.98, p. 245–253, 2004.

CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v.16, pp. 659–718, 2001.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, 2001.

COSCIONE, A. R.; SILVA, L. F. M.; DE MARIA, I. C.; ANDRADE, C. A.; FERRACINI, V. L. Solução do solo e análise de componentes principais para monitoramento da aplicação de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p.1654-1662, 2014.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, F. M.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V.; BILA, D.M. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 10, n. 1, p. 107– 116, 2015.

COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 290-306, 2013.

DENG, Y.; EZYSKE, C. E. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. **Water research**, v. 45, p.6189 – 6194, 2011.

DI MARIA, F.; SISANI, F.; CONTINI, S.; GHOSH, S. K. Impact of different schemes for treating landfill leachate. **Waste Management**, v.71, p. 255–266, 2018.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; ZAMORA, P. P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

- EL-FADEL, M.; DOUSEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Factors influencing solid waste generation and management. **Waste Management**, v. 22, p. 269 – 276, 2002.
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, p. 1034–1042, 2002.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **J. Chem. Soc.**, v. 165, p. 899 - 910. 1894.
- GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. Genotoxicity evaluation of effluents from textile industries of the region Fez-Boulmane, Morocco: A case study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.74, p. 2275–2283, 2011.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.
- HASSAN, M.; WANG, X.; WANG, F.; WUA, D.; HUSSAIN, A.; XIE, B. Coupling ARB-based biological and photochemical (UV/TiO₂ and UV/S₂O₈²⁻) techniques to deal with sanitary landfill leachate. **Waste Management**, v. 63, p.292–298, 2017.
- HASSAN, M.; ZAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264–275, 2016.
- HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 637–646, 2009.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, PNSB -2008**. Rio de Janeiro: IBGE;2010.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. **Estações e dados**, <www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo.php?QTMwMQ>. Acesso em 27 abr. 2017.
- JUCÁ, J. F. T.; MONTEIRO, V. E. D.; MELO, M. C. Monitoreo ambiental de la recuperación del vertedero de residuos sólidos de Muribeca, Brasil. **Revista Técnica Meio Ambiente**. Espanha: Alegrus, v. 12, n. 64, p. 100-106, 2002.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Effect of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, **Water Research**, vol. 34, nº 10, pp. 2786-2790, 2000.
- KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KIYOMI KURODA, E. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Eng Sanit Ambient.**, v.19, n.3, p.235-244, 2014.
- KIM, Y. K.; HUH, I. R. Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. **Environ Eng. Sci.**, v. 14, p. 73 – 79, 1997.
- KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; ALTENHOFEN, C. G.; SILVA, L. B.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246-225, 2017.

- KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous**, p. 80–100, 2006.
- LANGE, L. C.; ALVES; AMARAL, J. F.; M. C. S, MARAL.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Eng. sanit. ambient.** V.11, N. 2, p. 175-183, 2006.
- LAPERTOT, M.; EBRAHIMIA, S.; OLLERC, I.; MALDONADO, M. I.; GERNJAKC, W.; MALATOC, S.; PULGARIN, C. Evaluating Microtox® as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe^{3+} and TiO_2 solar photo-assisted processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, p.546–555, 2008.
- LEE, A. H.; NIKRAZ, H.; HUNG, Y. T. Influence of Waste Age on Landfill Leachate Quality. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 1, n. 4, p., 347-350, 2010.
- LEE, D. S.; PARK, J. M.; VANROLLEGHEMC, P A. Adaptive multiscale principal component analysis for on-line monitoring of a sequencing batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v.116, p.195–210, 2005.
- LEITE, M. A. L. Tratamento de lixiviado de aterros urbanos utilizando o processo foto-fenton combinado à coagulação/floculação. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2016.
- LI, J.; ZHAO, L.; QIN, L.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHOU, Y.; MENG, L.; CHEN, Y. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. **Chemosphere**, 146, p. 442–449, 2016.
- LINS, C. M. M. Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca/PE. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, 2008-Recife: PE. 130 f.
- LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, p. 1005-1010, 2004.
- LU, M.C; CHEN, Y.Y.; CHIOU, M.; CHEN, M. Y. C.; FAN, H. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. **Waste Management**, v.55, p. 257–264, 2016.
- LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, p.49-63, 2015.
- MAGALHÃES, M. L. M.; MACHADO, V. R.; ETHUR, E. M.; STÜLP, S. Aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de tingimento de gemas contendo íons nitrato e cromo. **Quim. Nova**, v. 39, n. 10, p. 1200-1205, 2016.
- MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, v.69, p. 250–273, 2017.
- MANNARINO, C. F.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, J. A.; ARIAS, A. R. L. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. **Ciência & Saúde Coletiva [online]**, v. 18, n. 11, p.3235-3243, 2013.

MARTÍN, M. M. B.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.L.; GARCIA SÁNCHEZ, J.L.; CASAS LOPEZ J.L.; MALATO RODRÍGUEZ, S. Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, n. 15, p. 3838-3848, 2009.

MARTINS, E. L.; CORINGA, J. E. S.; WEBER, O. L. S. Carbono orgânico nas frações granulométricas e substâncias húmicas de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico – LVAd sob diferentes agrossistemas. **Acta Amaz.**, v.39, n.3, p. 655-660, 2009.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MAVAKALA, B. K.; FAUCHEUR, S. L.; MULAJI, C. K.; LAFFITE, A.; DEVARAJAN, N.; BIEY, E. M.; GIULIANI, G.; OTAMONGA, J.; KABATUSUILA, P.; MPIANA, P. T.; POTÉ, J. Leachates draining from controlled municipal solid waste landfill: Detailed geochemical characterization and toxicity tests. **Waste Management**, v. 55, p.238–248, mai. 2016.

MEEROFF, D. E.; BLOETSCHER, F.; REDDY, D.V. ; GASNIER, F.; JAIN, S.; MCBARNETTE, A.; HAMAGUCHI, H. Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209– 210, p.299– 307, 2012.

MELLO, V. F. B.; ABREU, J. P. G.; FERREIRA, J. M.; JUCÁ, J. F. T; SOBRINHO, M. A. M. Variáveis no processo de coagulação /floculação/decantação de lixiviados de aterros sanitários urbanos. . **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 7, n. 1, 2012.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. G. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, V. 34, N. 8, p. 1370-1377, 2011.

NELLES, M.; GRÜNES, J.; MORSCHECK, G. Waste Management in Germany – Development to a Sustainable Circular Economy? **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 6 – 14, 2016.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

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

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p.4141–4166, 2011.

PASCHOALIN FILHO, J. A. DIAS, A. J. G. CORTES, P. L. Aspectos normativos a respeito de resíduos de construção civil: uma pesquisa exploratória da situação no Brasil e em Portugal. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 29, p. 155-169, abr. 2014. Vol. 29, abril 2014

PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S.; ZUQUETE, L. V. Impactos Ambientais Sobre o Solo. In: MARIA DO CARMO CALIJURI E DAVI GASPARINI FERNANDES CUNHA, Ed(s). **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 317 – 343.

PEREIRA, L.; PEREIRA, R.; OLIVEIRA, C. S.; APOSTOL, L.; GAVRILESCU, M.; PONS, M.; ZAHRAA, O.; ALVES, M.M. UV/TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes. **Photochemistry and Photobiology**, v.89, p.33–39, 2013.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA, H. J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, n.1, p. 63-74, 2002.

PERNAMBUCO. **Plano estadual de resíduos sólidos de Pernambuco**. 2002. Disponível em: < http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/PlanoResiduoSolido_FINAL_002.pdf>. Acesso em: 10/04/2017.

PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. **Crit. Rev. Environ. Sei. Tech.**, v. 36, pp. 1-84, 2006.

POBLETE, R.; OTAL, E.; VILCHES, L.F.; VALE, J.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.102, p.172–179, 2011.

RENOU, S. GIVAUDAN, J.G. POULAIN, S. DIRASSOUYAN, F. MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous** 2007.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p.4311-4340, 2011.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water research**, v. 43, p. 979-988, 2009.

ROCHA, E. E. M. (2013). **Precipitação Química associada aos Processos de Tratamento de Lixiviados**. TESE (Doutorado). Recife: Universidade Federal de Pernambuco.

ROCHA, E. M. R. **Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e**

quantificação de compostos recalcitrantes. 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- Universidade Federal do Ceará, 2010.

ROCHA, E. M.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v.85, p. 46–56, 2011.

SA, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; FERREIRA-LEITAO, V. S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia - aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. **Quím. Nova** [online], v.37, n.5, pp.857-867, 2014.

SANTI, A. L.; AMADO, T. J. C.; CHERUBIN, M. R.; MARTIN, T. N.; PIRES, J. L.; FLORA, L. P. D; BASSO, C. J. Análise de componentes principais de atributos químicos e físicos do solo limitantes à produtividade de grãos. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.47, n.9, p.1346-1357, 2012.

SANTOS, A.A. **Avaliação de um sistema alternativo utilizando wetland construído como pós-tratamento de lixiviado de reator UASB.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2012.

SARRIA,V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds.** *Catalysis Today*, v. 76, p. 301-315, 2002.

SEIBERT, D.; DIELA, T.; WELTERC, J. B.; SOUZA, A. L.; MÓNDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p.4462–4470, 2017.

SEVIMLE, M. F.; DELIKTAS, E.; SAHINKAYA, S.; GÜÇLÜ, D. A comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process. **Arabian Journal of Chemistry**, V. 7, N.6, p. 116-1123, 2014.

SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; ARTHUZO, P. P. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de percolados de aterros sanitários. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** 2006.

SILVA, T. F.C.V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J.P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v.283, p.76–88, 2016.

SKORONSKI, E.; FERRARI, A.; FERNANDES M.; ELY, C.; JUAREZ JOÃO, J. Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de recuperação de resíduos da indústria de papel e celulose. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 10, n. 4, p. 863-873, 2015.

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: G. C. Morales (ed.), *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*, IMTA, México, 2004.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping").** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade Federal de São Carlos (USP). São Carlos. 2009.

SOUTO, G. D. B. POVINELLI, J. **Sanitary Landfills in Brazil: Leachate Strength Data**. In: 3º Simpósio Brasil-Alemanha Desenvolvimento Sustentável, 2007.

SOUTO, G. D. B.; POVINELLI, J. **Resíduos Sólidos**. In: MARIA DO CARMO CALIJURI E DAVI GASPARINI FERNANDES CUNHA, Ed(s). Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 565 – 587.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. (1993) **Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues**. Part V. Closure, Restoration and Rehabilitation of Landfills. Ed. Irwin McGraw-Hill.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos** – Caderno 03. 1. ed. Campinas: Unicamp, 1-65 p., 2004.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **REMOA**, v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.

TRIPATHY, B. K.; KUMAR, M. Suitability of microwave and microwave-coupled systems for landfill leachate treatment: An overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p.6165–6178, 2017.

VAZQUEZ, H. A. JEFFERSON, B. JUDD, S.J. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review, **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v.79 p. 1043–1049, 2004.

VILAR, V. J. P.; ROCHA, E. M.; MOTA, F. S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Reserch**, v. 45, p.2647-2658, 2011.

VOGEL, A. I.; JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª Ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.

WAKADIKAR, K.; SIL, A.; KUMAR, S.; KUMAR, R.; MUDHOO, A. Influência da lama de esgoto e lixiviado no potencial bioquímico de metano da biomassa de resíduos. **J. Bioremed. Biodegrad** S8-002. 2012.

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B. The process chemometrics approach to process monitoring and fault detection. **Journal of Process Control**, v.6, p.329-348, 1996.

YAO, P. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.2567–S2574, 2017.

YONG, Z. J.; BASHIR, M. J. K.; NG, C. A.; SETHUPATHI, S.; LIM, J. A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. **Journal of Environmental Management**, v.205, p.244-252, 2018.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. **Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos**. In: LANGE, L.C.. (*Org.*). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. 1ed., Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003, v. V3, p. 1-294.