

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO POR
REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO
ORIGINADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Ana Paula Floriano Santos

Prof.Dr. Amilcar Machulek Junior
Dr. Vitor Jorge Pais Vilar

Campo Grande – 2017

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO POR
REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO
ORIGINADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Ana Paula Floriano Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Doutora em Química (área de concentração: Química).

Prof.Dr. Amilcar Machulek Junior
Dr. Vitor Jorge Pais Vilar

Campo Grande – 2017

ANA PAULA FLORIANO SANTOS

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
HÚMICO POR REAÇÃO TIPO FOTO-FENTON PARA
TRATAMENTO DE LIXIVIADO ORIGINADO DE
ATERRO SANITÁRIO

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
como pré-requisito para obtenção do título
de Doutora em Química.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
UFMS

Prof. Dr. Sílvio César de Oliveira
UFMS

Prof. Dr. João Batista Gomes de Souza
UFMS

Prof. Dr. Marly Eiko Osugi
UnB

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
UFMS

À minha mãe, por tudo.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo suporte durante toda a minha vida.

Ao Professor Amilcar Machulek Jr. por aceitar me orientar.

Ao Professor Vitor Vilar, por me orientar no período em que estive no doutorado sanduíche na cidade do Porto, Portugal.

Aos amigos do LP6 pela companhia e auxílio, principalmente ao Rodrigo Pereira Cavalcante e ao Fabio Gozzi que sempre me orientaram desde cedo.

Aos professores e funcionários do Instituto de química por me auxiliarem e guiarem desde o início da minha jornada acadêmica.

Aos amigos do laboratório 404a do LSRE na FEUP pela boa vontade em ajudar a me adaptar ao novo ambiente e pela amizade.

Aos amigos Renata e Caio por fazer os dias em Porto muito mais divertidos.

À CAPES pela bolsa concedida para desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES por possibilitar o intercâmbio em Portugal na FEUP para desenvolvimento de parte do projeto.

Ao pessoal do LAQUA e LabE pelo auxílio na caracterização e experimentos com o efluente real.

À Prof. Dr. Keila Roberta Ferreira de Oliveira por todo o auxílio e orientação durante a estada no LAQUA/UFMS.

Ao Renato Ferreira e à SOLURB por ceder o lixiviado para pesquisa.

**Do or do not,
There is no try.**
Master Yoda

RESUMO

Lixiviados são, por definição, uma mistura de diferentes materiais inorgânicos incluindo metais pesados, e matéria orgânica recalcitrante que engloba os ácidos húmicos e fúlvicos, compostos aromáticos, hidrocarbonetos entre outros. Ácidos Húmicos (AH) são compostos orgânicos naturais derivados da decomposição de plantas e animais, podendo ser encontrados em diversos ambientes (solos, águas superficiais e subterrâneas), o que lhes proporciona pequenas variações em suas características químicas, tais como peso molecular e acidez. Apesar de não serem considerados contaminantes de grande impacto ao meio ambiente, podem prover cor e sabor impróprio à água e devido à sua estrutura com inúmeras funções orgânicas (possíveis sítios ativos) podem adsorver e concentrar poluentes orgânicos emergentes. Visando a resolução destes problemas, como exemplo o lixiviado gerado por decomposição do material descartado nos aterros sanitários, o processo tipo foto-Fenton (utilizando ácido oxálico (AOx) como auxiliar orgânico de reação) foi utilizado para a degradação dos ácidos húmicos. Inicialmente, a influência das variáveis do processo tipo foto-Fenton na degradação de AH ($[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) foi avaliada em um simulador solar em escala de bancada. Através dos resultados obtidos foram consideradas como condições ótimas: $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$; pH 2,8; $T = 30^{\circ}\text{C}$; $[Fe^{3+}]/[AOx] = 1:6$; $[H_2O_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$; radiação incidida = $41,3 \text{ W m}^{-2}$) obtendo 93% de remoção de carbono orgânico dissolvido após 120 min de irradiação. Com essas condições consideradas ótimas, foi verificada a eficiência do processo em reator de escala piloto para a observação dos resultados utilizando uma fonte de fótons natural (radiação solar). Entre os parâmetros estudados, observou-se que o aumento da radiação incidida favoreceu a taxa de velocidade da reação do processo tipo foto-Fenton. Com o incremento da radiação de $20,9 \text{ W m}^{-2}$ para $41,3 \text{ W m}^{-2}$, há um aumento na remoção de COD de 52,1% para 93,3%, respectivamente. A influência da temperatura foi suprimida pela presença do complexo ferrioxalato (FeOx) até metade do tempo de desenvolvimento dos experimentos, quando a concentração do FeOx diminuiu significativamente não influenciando mais o processo termal Fenton. Outro fator observado foi a diminuição da taxa de degradação com o aumento da concentração do AH devido ao aumento da intensidade da coloração da solução que inibiu a passagem da radiação para a solução. Com aumento de 50 para 100 mg L^{-1} de AH obteve-se um decaimento da taxa de remoção de COD em torno de 5%, e quando a concentração de AH foi aumentada para 200 mg L^{-1} obteve-se um decréscimo de cerca de 35% de remoção de COD. Através do experimento tipo foto-Fenton realizado em escala piloto obteve-se completa degradação do AH, resultando em mais de 70% de biodegradabilidade antes de 180 min de irradiação, inicialmente estipulado para os experimentos fotoquímicos, de acordo com o teste de Zahn Wellens. Isto demonstrou a eficiência do processo para remoção de AH e a possibilidade de aplicação em amostras reais de lixiviado. Neste contexto, foi realizado um estudo da degradação de lixiviado de efluente real coletado do Aterro Sanitário Municipal de Campo Grande – MS. Através das análises de caracterizações físico-químicas realizadas e de comparações destes resultados com os valores da literatura verificou-se que o efluente coletado possui características de todas as denominações, ou seja, lixiviado novo, intermediário e maduro, devido o lixiviado ser coletado no aterro sanitário que foi construindo onde anteriormente era um lixão a céu aberto e por isso o lixiviado ainda possui dejetos do antigo lixão. Ensaio de coagulação utilizando $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como coagulante em concentrações na faixa de 240-800 mg L^{-1} foram realizados para avaliar o coagulante e a concentração com maior capacidade de remoção de DQO e COD. Através dos resultados obtidos considerou-se como ideal o coagulante $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 240 mg L^{-1} , removendo 86% e 58,4% de COD e DQO, respectivamente. Pelos experimentos fotoquímicos realizados em escala de bancada, a concentração de 240 mg L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou um melhor desempenho, com cerca de 58% de remoção de COD. Deste modo este coagulante foi utilizado para os experimentos fotoquímicos em reator de escala piloto com energia solar como fonte de radiação natural. Os experimentos de fotodegradação do lixiviado bruto (sem o processo de coagulação) e com o lixiviado pré-tratado com 240 mg L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como coagulante, mantendo as demais condições iguais: $[\text{Fe}^{3+}] = \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$, mostraram uma taxa de remoção de COD semelhantes, atingindo 81% de remoção de COD para o lixiviado bruto e 74% de remoção de COD para o lixiviado degradado com pré-tratamento por coagulação após 180 min de experimento. Comparando os resultados de remoção de COD para o efluente bruto na presença e ausência de auxiliar orgânico, AOX, verificou-se que a taxa de remoção não aumentou na presença do AOX, obtendo 86% de remoção de COD em comparação a 81% de remoção na presença do auxiliar orgânico. Os efluentes finais tratados (efluente bruto tratado com tipo foto-Fenton e tipo foto-Fenton com AOX; o efluente coagulado utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como coagulante antes e após o tratamento por tipo foto-Fenton) e o efluente bruto sem nenhum tratamento foram submetidos à testes biológicos para confirmação da biodegradabilidade do efluente final. Os testes de microorganismos aeróbios e anaeróbios, Zahn Wellens e Atividade Metanogênica Específica (AME), respectivamente, mostraram que os efluentes tratados por metodologia de tipo foto-Fenton tiveram sua biodegradabilidade aumentada. Um aumento de 80 e 94% foi obtida na biodegradabilidade pelo teste Zahn Wellens após tratamento por tipo foto-Fenton para a amostra de efluente bruto e pré-tratado com coagulação, respectivamente. Já para o teste de AME 100% de biodegradabilidade foi alcançada para ambos efluentes finais. Testes de ecotoxicidade aguda com *Lactuca sativa*, *Allium cepa* e *Artemia salina* também mostraram que o tratamento avançado (processo tipo foto-Fenton) diminui a toxicidade do lixiviado estudado.

PALAVRAS-CHAVE: ácidos húmicos, tipo foto-Fenton Solar, reator de escala piloto, biodegradabilidade, lixiviado de aterro sanitário, ecotoxicidade.

ABSTRACT

Leachates are by definition a mixture of different inorganic materials, that include heavy metals, and recalcitrant organic matter which includes humic and fulvic acids, aromatic compounds, hydrocarbons among others. Humic Acids (HA) are organic compounds derived from plant and animal decomposition and can be found in different environments (soil, surface and ground water), which gives them small variations in their chemical characteristics, such as molecular weight and acidity. Despite not being considered great impact contaminants to the environment, they may provide improper color and flavor to water and due to its structure with numerous organic functions (possible active sites) can adsorb and concentrate emergent organic pollutants. Aiming to solve these problems, for example the leachate generated by decomposition of the waste material in landfills, the photo-Fenton like process (using Oxalic Acid as reaction organic auxiliary) was used for the degradation of humic acids in bench scale. Through the obtained results the following variables were considered optimal: $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 2,8; $T = 30^{\circ}\text{C}$; $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{oxalic acid}] = 1:6$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg.L}^{-1}$, focused radiation = $41,3 \text{ W.m}^{-2}$) obtaining 93% of dissolved organic carbon removal after 120 min irradiation. With these optimal conditions, the process efficiency was verified in a pilot scale reactor for the observation of the results using a natural source of photons (solar radiation). Among the parameters studied, it was observed that increasing focused radiation favored the reaction speed ratio of the photo-Fenton like process. With the radiation increase from $20,9 \text{ W m}^{-2}$ to $41,3 \text{ W m}^{-2}$ there is an increase in DOC removal from 52,1% para 93,3%, respectively. radiation increased from The influence of temperature was suppressed by the presence of ferrioxalate complex (FeOx) until half the development time of the experiments, when the concentration of FeOx significantly decreased not influencing anymore over the thermal Fenton process. Another observation was the decrease of the rate of degradation by increasing the HA concentration due to the rising color intensity of the solution which inhibited the passage of radiation to the working solution. With the HA concentration increase from 50 to 100 mg L^{-1} the DOC removal rate decrease around 5% and when the HA concentration was increased to 200 mg L^{-1} a decrease fo the DOC removal of 35% was obtained. By means of the photo-Fenton like experiment, conducted in pilot scale, complete degradation of HA was obtained, resulting in more than 70% biodegradability before the irradiation time of 180 min established for the photochemical experiments, according to the Zahn Wellens test. This showed the efficiency of the process to the removal of the HA and the possibility of application to real leachate samples. In this context, a degradation study with landfill leachate collected from the Municipal Sanitary Landfill from Campo Grande – MS was conducted. Through analysis from physical and chemical characteristics and comparisons of these results with literature values, it was verified that the collected

effluent kept characteristics from all denomination, that is new, intermediate and mature leachate, fact that is due to the leachate being collected in the sanitary landfill that was built where previously was a dumping ground and because of this the leachate still had waste from the old dumping ground.. Coagulation assays using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as coagulants in concentrations in the range of $240 - 800 \text{ mg L}^{-1}$ were conducted to evaluate the coagulant and the concentration with the better removal of COD and DOC. Though the obtained results it was considered ideal the $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coagulant, that removed 86% and 58,4% of DOC and COD, respectively. By the photochemical bench scale experiments, the $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ also presented the best performance, with 58% DOC removal. So, this coagulant was used for the pilot scale photochemical experiments with solar radiation. The photodegradation experiments with raw leachate (without the coagulation process) and with the $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coagulant pretreated leachate $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pre treated leachate, keeping the conditions as: $[\text{Fe}^{3+}] = \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$, exhibited similar DOC removal rates, reaching 81% for the raw leachate and 74% for the pre coagulated leachate after 180 min reaction time. Comparing the results for DOC removal in the raw effluent with or without organic auxiliary, Oxalic Acid, it was verified that the removal rate for DOC was not improved in the presence of Oxalic Acid, reaching 81% and 86%, respectively. The final treated effluents (raw treated with photo-Fenton like and photo-Fenton like with oxalic acid; the $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coagulated effluent before and after the photo-Fenton like process) and the raw effluent without treatment were submitted to biological tests for biodegradability confirmation. The aerobic and anaerobic microorganisms tests, Zahn Wellens and Specific Methanogenic Activity (SMA), respectively, showed that the photo-Fenton like treated effluents had their biodegradability improved. An increase of 80% and 94% was obtained in the Zahn Wellens biodegradability test for the photo-Fenton like treated raw leachate and pretreated with coagulant, respectively. As for the SMA both final effluents reached 100% biodegradability. It was also performed an acute ecotoxicity test using *Lactuca sativa* seeds that showed that the advanced treatment (photo-Fenton like process) reduced the toxicity of the studied leachate.

KEYWORDS: humic acids, Solar photo-Fenton like, pilot scale reactor, landfill leachates, biodegradability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composição dos resíduos urbanos	29
Figura 2. Esquema da estrutura macromolecular do ácido húmico.....	34
Figura 3. Espectro solar e suas regiões.	46
Figura 4 Mapa da radiação global média sazonal no Brasil	47
Figura 5. Buscas no Science Direct de acordo com o ano de publicação	54
Figura 6. Buscas no Science Direct para o termo “leachate” em conjunto com os termos correspondentes aos termos de interesse de acordo com o ano de publicação.	55
Figura 7. Representação esquemática do reator em escala laboratorial de simulação de radiação solar onde: TC: controle de temperatura, PP: bomba peristáltica, AP: bomba de ar, C: controlador, O2-S: sensor de O2 dissolvido, pH: phmetro, TM: termômetro, MSB: barra magnética, MS: agitador magnético, CPC: coletor parabólico, SS: sistema solar, SP ponto de coleta.....	62
Figura 8. Vista frontal do reator SUNTEST onde 1 = lâmpada de Xe e 2 = CPC.	62
Figura 9. Comportamento da radiação incidente no coletor parabólico composto (CPC) e fotoreator solar CPC.....	65
Figura 10. Planta piloto (a) vista frontal; (b) vista traseira; (c) esquema do fotoreator: PR – fotoreator, R – radiômetro, P1 e P2 – bombas de recirculação, RT1 (10 L) e RT2 (20 L) – tanques de recirculação, FM1 e FM2 – medidores de fluxo V1 e V3 – válvulas de coleta de amostra e descarga; V2, V4 – controladores de fluxo; V6 e V7 – válvulas de operação.	66
Figura 11. (A) Lagoa de estabilização de lixiviado do Aterro Sanitário de Campo Grande, MS; (B) lixão sendo aterrado e escape de gás metano do aterro novo já fechado; (C) vista aérea do aterro e da ETE Los Angeles.	69
Figura 12. Equipamento Jar test adaptado para pequenos volumes.....	72
Figura 13. (A) Vista externa do reator de bancada, (B) vista interna do reator em funcionamento.....	74
Figura 14. Vista (A) frontal e (B) lateral do Reator em escala piloto do LP6/INQUI/UFMS.....	76
Figura 15. Configuração dos ensaios de ecotoxicidade aguda com Allium cepa.	79
Figura 16. Disposição das concentrações nas placas de teste para Artemia salina	80

Figura 17. Estudo de precipitação do Fe^{3+} com $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$	82
Figura 18. Mineralização de uma solução de AH pela reação tipo foto-Fenton e tipo foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	85
Figura 19. Influência da concentração de Fe^{3+} na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato com $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $\text{pH} = 2,8$, $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	87
Figura 20. Influência da razão de AOx na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	89
Figura 21. Simulação da especiação do Fe^{3+} com a presença de AOx em função do pH.	90
Figura 22. Influência do pH na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $I = 41,3 \text{ W.m}^{-2}$	91
Figura 23. Influência da temperatura na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	94
Figura 24. Curvas de especiação do início do experimento $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$,	95
Figura 25. Curvas de especiação do meio do experimento $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$,	96
Figura 26. Influência da intensidade de radiação na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,8$	98
Figura 27. Mineralização de AH em diferentes concentrações pela reação de foto-Fenton mediada por complexo ferrioxalato, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	99
Figura 28. Comparação dos métodos tipo Fenton e tipo foto-Fenton com $[\text{AH}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$	100
Figura 29. Ensaio tipo foto-Fenton em planta piloto com uso de radiação solar com $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T_{\text{ambiente}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{solução}} = \pm 40^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I \approx 48 \text{ W m}^{-2}$	102
Figura 30. Teste de biodegradabilidade para o experimento tipo foto-Fenton em planta piloto com uso de radiação solar: controle (—■—), inicial (—■—), adição de	

AOx (●) adição de Fe ³⁺ e ajuste do pH (▲), 1 (▼), 14 (◀), 18 (▶), 24 (◆), 28 (◆), 32 (◆), 34 (◆) e 38 (◆) mmol.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ consumidos.	103
Figura 31. Efluente tratado com os coagulantes: (A) Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, (B) FeSO ₄ .7H ₂ O e (C) FeCl ₃ .6H ₂ O	108
Figura 32. Gráfico da turbidez nos experimentos com coagulantes em relação à concentração do íon coagulante.	108
Figura 33. Gráfico em barras das concentrações de COD obtidas na coagulação do efluente bruto com diversos íons coagulantes.	109
Figura 34. Gráfico em barras das concentrações de DQO obtidas na coagulação do efluente bruto com diversos íons coagulantes.	111
Figura 35. Comparativo entre técnicas para o lixiviado coagulado com 500 mg L ⁻¹ de Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O. [FTD] = 100 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 – 250 mg L ⁻¹	114
Figura 36. Comparação dos métodos para tratamento do lixiviado coagulado com 400 mg L ⁻¹ de FeSO ₄ .7H ₂ O. [FTD] = ± 100 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 – 250 mg L ⁻¹	116
Figura 37. Comparação dos métodos para o tratamento do lixiviado coagulado com 240 mg L ⁻¹ de FeCl ₃ .6H ₂ O. [FTD] = ± 150 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 – 250 mg L ⁻¹	117
Figura 38. Comparação normalizada da mineralização do efluente gerado pela coagulação do lixiviado bruto com diferentes coagulantes, tratado por foto Fenton. [H ₂ O ₂] = 50 – 250 mg L ⁻¹ ; I = 54 W m ⁻²	118
Figura 39. Comparação de métodos de oxidação avançada e coagulantes.	119
Figura 40. Comparação entre a remoção de matéria orgânica por precipitação ou mineralização no estudo da reação foto-Fenton com lixiviado pré-tratado com 500 mg L ⁻¹ de Al ³⁺ , 400 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 240 mg L ⁻¹ de Fe ³⁺	120
Figura 41. Comparação entre resultados dos experimentos em reator de escala piloto com T _{solução} = ±60°C.....	121
Figura 42. Comparação da biodegradabilidade final do efluente tratado por diversas metodologias por teste de Atividade Metanogênica Específica.....	124
Figura 43. Comparação da biodegradabilidade final do efluente tratado por diversas metodologias por teste aeróbio Zahn Wellens.	125
Figura 44. Porcentagem de crescimento da <i>Lactuca sativa</i> nos diversos tratamentos de acordo com a concentração do efluente.	126
Figura 45. Ecotoxicidade aguda em <i>Allium cepa</i>	127
Figura 46. Ecotoxicidade aguda em <i>Artemia salina</i>	128

Figura 47. Mortalidade dos organismos conforme aumento da concentração de efluente.....	129
Figura 48. Comparação entre metodologias de ecotoxicidade aguda.	131
Figura 49. Planilha para armazenamento e tratamento de dados.	153
Figura 50. Tabela F (5% de significância).....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e características das substâncias Húmicas	33
Tabela 2. Tecnologias utilizadas em processos oxidativos avançados	39
Tabela 3. Tabela da análise da variância	51
Tabela 4. Faixas de calibração do CLAE para o ácido oxálico e suas respectivas equações e coeficientes de correlação.	64
Tabela 5. Soluções e respectivos volumes adicionados como nutrientes nas alíquotas estudadas no teste de Zahn Wellens.....	67
Tabela 6. Código numérico e descrição das amostras, utilizado nos testes de biodegradabilidade conforme método de tratamento.	77
Tabela 7. Comparação dos valores de COD em pH reacional e pH neutro para observação da matéria orgânica precipitada no final dos experimentos com e sem auxílio de AOX.....	85
Tabela 8. Valores de COD para o ponto de adição da segunda carga de AOX no experimento tipo foto-Fenton auxiliado AOX 1:3 +1:3.....	89
Tabela 9. Valores de COD para as alíquotas finais dos experimentos sem controle e com pH fixado em 3,5 e 4,0.....	92
Tabela 10. Resultados de caracterização físico-química do lixiviado bruto.	105
Tabela 11. Classificação do lixiviado de aterro sanitário de acordo com as variações na composição.	106
Tabela 12. Condições físico-químicas do lixiviado bruto e coagulado com 240 mg L ⁻¹ de Fe ³⁺ , 500 mg L ⁻¹ de Al ³⁺ e 400 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺	113
Tabela 13. DQO e diluição das amostras e massa de lodo adicionada para o teste AME.	123
Tabela 14. Sistema de classificação de perigo para detritos descartados no ambiente aquático.	130
Tabela 15. Valores de IC ₅₀ e UT para os efluentes finais.	130
Tabela 16. Tabela teste de tukey (5% de significância).....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH – Ácidos Húmicos

AME – Atividade Metanogênica Específica

AOx – Ácido Oxálico

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada a Espectroscopia de Massas

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DAD – Diodo Array Detector – Detector de Arranjo de Diodos

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPA – Environment Protection Agency – Agência de Proteção ao Ambiente

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FTD – Ferro total Dissolvido

HO[•] - Radical Hidroxila

hν - Energia

I – Incidência de Energia

ISO – International Organization of Standardization – Organização Internacional de Padronização

NDIR – Nondispersive infrared – Infravermelho não-dispersivo

NTU - Nephelometric Turbidity Units – Unidade de Turbidez Nefelométricas

Q_{UV} – Quantidade de Energia UV acumulada

RMN C¹³ – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

UV – radiação ultravioleta

UT – unidade tóxica

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA.....	29
2. INTRODUÇÃO.....	33
2.1. Ácidos Húmicos.....	33
2.2. Lixiviado	36
2.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	38
2.3.1. Radical hidroxila.....	40
2.3.2. Fotólise direta	41
2.3.3. Processos Fenton e foto-Fenton.....	41
2.3.4. Ácido Oxálico como auxiliar da reação de foto-Fenton.....	44
2.3.5. Radiação Solar em POAs	45
2.4. Fundamentos das técnicas usadas na caracterização do lixiviado	47
2.4.1. Técnicas físico-químicas.....	48
2.4.2. Testes de biodegradabilidade e ecotoxicidade.	49
2.5. Publicações na área.....	53
3. OBJETIVOS.....	57
3.1. Objetivos Gerais.....	57
3.2. Objetivos Específicos	57
4. METODOLOGIA	59
4.1. Estudo do efluente sintético de Ácidos Húmicos.....	59
4.1.1. Estudo da interação AH e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59
4.1.2. Ensaio em escala laboratorial	60
4.1.2.1. Esquema de funcionamento do reator fotoquímico de bancada.	61
4.1.2.2. Monitoramento dos parâmetros de controle dos experimentos.....	62
4.1.3. Ensaio em escala piloto	64

4.1.3.1.	Esquematização do reator piloto.....	64
4.1.3.2.	Ensaio de biodegradabilidade.....	67
4.2.	Estudo com Lixiviado de Aterro Sanitário	68
4.2.1.	Coleta do Lixiviado e características do local de coleta.....	68
4.2.1.1.	Caracterização do lixiviado	70
4.2.2.	Estudo da coagulação por diferentes agentes coagulantes	71
4.2.2.1.	Ensaio Jar Test	72
4.2.2.1.1.	Análise dos parâmetros físico-químicos pós-tratamento por coagulação.....	73
4.2.2.2.	Montagem do reator para os processos de degradação em escala de bancada	73
4.2.2.2.1.	Monitoramento dos parâmetros de controle dos experimentos	74
4.2.3.	Estudo da degradação do lixiviado utilizando radiação solar em escala piloto	75
4.2.3.1.	Montagem do reator solar.....	75
4.2.3.2.	Testes Biológicos.....	77
4.2.3.2.1.	Testes de biodegradabilidade anaeróbio e aeróbio	77
4.2.3.2.1.1.	Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME).....	77
4.2.3.2.1.2.	Teste de Zahn Wellens.....	78
4.2.3.2.2.	Ecotoxicidade aguda.....	78
4.2.3.2.2.1.	Teste com <i>Lactuca sativa</i>	78
4.2.3.2.2.2.	Teste com <i>Allium cepa</i>	79
4.2.3.2.2.3.	Teste com <i>Artemia salina</i>	80
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5.1.	Estudos com Ácidos Húmicos isolados	81
5.1.1.	Estudo da interação AH e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81
5.1.2.	Ensaio em escala laboratorial	83
5.1.2.1.	Concentração de Fe^{3+} e proporção de Ácido Oxálico (AOx).....	84

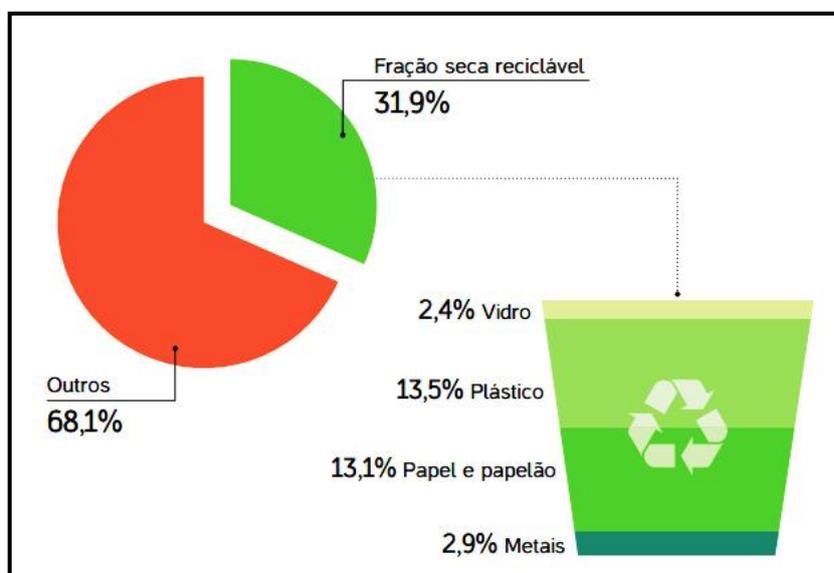
5.1.2.2.	Influência do pH	90
5.1.2.3.	Influência da temperatura.....	93
5.1.2.4.	Influência da Intensidade de Radiação	96
5.1.2.5.	Comparação da concentração de ácidos húmicos	98
5.1.2.6.	Comparação dos métodos tipo Fenton e tipo foto-Fenton.....	100
5.1.3.	Ensaio em escala piloto e radiação solar natural.....	101
5.1.3.1.	Ensaio de biodegradabilidade	102
5.2.	Estudo com Lixiviado de Aterro Sanitário.....	104
5.2.1.	Caracterização do lixiviado.....	104
5.2.2.	Estudo da coagulação do lixiviado por diferentes agentes coagulantes 107	
5.2.2.1.	Ensaio Jar-Test	107
5.2.2.1.1.	Estudo da fotodegradação do efluente em escala de bancada após a coagulação.	113
5.2.3.	Estudo utilizando reator solar em escala piloto	120
5.2.3.1.	Testes biológicos.....	122
5.2.3.1.1.	Testes de biodegradabilidade anaeróbio e aeróbio.....	122
5.2.3.1.1.1.	Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)	122
5.2.3.1.1.2.	Teste de Zahn Wellens	124
5.2.3.1.2.	Ecotoxicidade aguda	125
5.2.3.1.2.1.	Teste com <i>Lactuca Sativa</i>	125
5.2.3.1.2.2.	Teste com <i>Allium cepa</i>	127
5.2.3.1.2.3.	Teste com <i>Artemia salina</i>	128
6.	CONCLUSÃO	133
7.	REFERÊNCIAS	135
8.	ANEXOS.....	153

1. JUSTIFICATIVA

O crescimento populacional progressivo e o desenvolvimento econômico acelerado são diretamente responsáveis pelo aumento no volume de lixo gerado. Aterros sanitários são o principal meio de descarte do lixo residencial no Brasil.

Atualmente são gerados cerca de 200 mil toneladas de lixo por dia no país, e apenas cerca de 15% deste lixo é coletado e destinado a tratamento adequado. A Figura 1 mostra a composição aproximada dos resíduos gerados em um município de médio porte, considerando um município entre 50 e 100 mil habitantes, no Brasil.

Figura 1. Composição dos resíduos urbanos



Fonte: Adaptado de CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), 2015.

Sabe-se que poucos lugares (capitais e alguns municípios de médio-grande porte) têm coleta seletiva de lixo no Brasil e a grande maioria das cidades brasileiras descarta o lixo residencial sem separação adequada diretamente em aterros sanitários. Cerca de 7% dos municípios brasileiros possuem coleta seletiva e destes 7% a região Centro-Oeste é a responsável por apenas 4%. A cidade de Campo Grande, onde se localiza a Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, é uma das poucas cidades da região centro-oeste que possui coleta seletiva, ainda que não cubra todos os bairros da cidade.

Todo o material não reciclado é direcionado aos aterros sanitários, construídos para a substituição dos “lixões” a céu aberto onde eram depositados os resíduos sem nenhuma precaução colaborando para a contaminação do solo e fontes subterrâneas de água potável.

Sancionada há quase seis anos, a Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2012), que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), abriu horizontes e representou o marco de uma nova era para a gestão do lixo urbano no Brasil, extremamente importante para o desenvolvimento econômico, redução da desigualdade e melhoria das condições de vida da população. Citando em especial o artigo 7º que diz:

Art. 7º São objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos:

- I – proteção da saúde pública e da qualidade ambiental;
- II – não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;
- III – estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;
- IV – adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais;
- V – redução do volume e da periculosidade dos resíduos perigosos;
- VI – incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados;
- VII – gestão integrada de resíduos sólidos;
- VIII – articulação entre as diferentes esferas do poder público, e destas com o setor empresarial, com vistas à cooperação técnica e financeira para a gestão integrada de resíduos sólidos;
- IX – capacitação técnica continuada na área de resíduos sólidos;
- X – regularidade, continuidade, funcionalidade e universalização da prestação dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, com adoção de mecanismos gerenciais e econômicos que assegurem a recuperação dos custos dos serviços prestados, como forma de garantir sua sustentabilidade operacional e financeira, observada a Lei nº 11.445, de 2007;
- XI – prioridade, nas aquisições e contratações governamentais, para:
 - a) produtos reciclados e recicláveis;
 - b) bens, serviços e obras que considerem critérios compatíveis com padrões de consumo social e ambientalmente sustentáveis;
- XII – integração dos catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis nas ações que envolvam a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos;
- XIII – estímulo à implementação da avaliação do ciclo de vida do produto;
- XIV – incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para a melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético;
- XV – estímulo à rotulagem ambiental e ao consumo sustentável.

Onde se destaca os incisos IV, V e VI que compreende também o tratamento dos resíduos gerados nas instalações de coleta de lixo e abre espaço

para a integração entre aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto, bem como também a possibilidade de uma união com universidades e centros de pesquisa na área de remediação ambiental para desenvolvimento de metodologias mais eficazes de tratamento e estocagem dos resíduos dispostos e também gerados *in situ*.

O material orgânico e todo o material que não se encaixa nas regras de reciclagem é mandado aos aterros sanitários. Esta mistura de diversos materiais sofre degradação e, somado à água das chuvas resulta no lixiviado.

Lixiviados são por definição uma mistura de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos incluindo metais pesados, compostos nitrogenados e uma vasta gama de outros compostos, e sua composição depende da idade do aterro sanitário, tipo de resíduo descartado, condições climáticas, atividade microbiológica e tipo de solo (ROCHA *et al*, 2011).

Lixiviados de aterros novos são mais facilmente tratados que os de aterros mais antigos, isto porque conforme o lixiviado se torna mais antigo as taxas das demandas química e bioquímica de oxigênio (DBO_5/DQO) decaem, resultando em um lixiviado contendo matéria orgânica altamente persistente e difícil de tratar (POBLETE *et al*, 2011). Matéria orgânica recalcitrante, incluindo ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, compostos aromáticos, hidrocarbonetos de cadeia longa e halohidrocarbonetos são abundantes no lixiviado e colocam em perigo potencial o ambiente ao redor (HE *et al*, 2015).

Nas últimas décadas, substâncias húmicas (SH) tem recebido atenção crescente por diversos motivos, entre os quais se destacam: a utilização como auxílio (adubo) no crescimento de plantas, formação de subprodutos durante a desinfecção no processo de tratamento de esgotos, e o fato de poder afetar o destino de poluentes orgânicos persistentes e metais pesados visto que estes compostos podem agir como complexantes (TONG *et al*, 2015).

Estruturalmente falando, SH são associações supramoleculares de moléculas heterogêneas reunidas por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. A percolação da água de chuva através do lixo arrasta as SH que dão uma coloração que varia do amarelo ao marrom ao meio aquoso. Geralmente são abundantes do lixiviado representando 90% do carbono orgânico dissolvido (COD), sendo que os ácidos húmicos representam 0,4 – 44% deste total e os ácidos fúlvicos 23 – 56% (TONG *et al*, 2015).

2. INTRODUÇÃO

2.1. Ácidos Húmicos

Ácidos Húmicos (AHs) são compostos orgânicos naturais, constituinte das substâncias húmicas derivadas da decomposição de plantas e animais (TRYBA *et al*, 2011). Grande parte dos pesquisadores em matéria húmica a dividem em três classificações principais baseados nas suas solubilidades: (I) ácidos húmicos: que são solúveis em meio alcalino, mas precipitam em ambientes ácidos; (II) ácidos fúlvicos: que são solúveis tanto em ambientes alcalinos quanto ácidos e (III) humina: que é insolúvel em solução aquosa independente do pH apresentado (SCHULTEN & SCHNITZER, 1995). A Tabela 1 apresenta a classificação dos compostos do Humus e suas características.

Tabela 1. Classificação e características das substâncias Húmicas

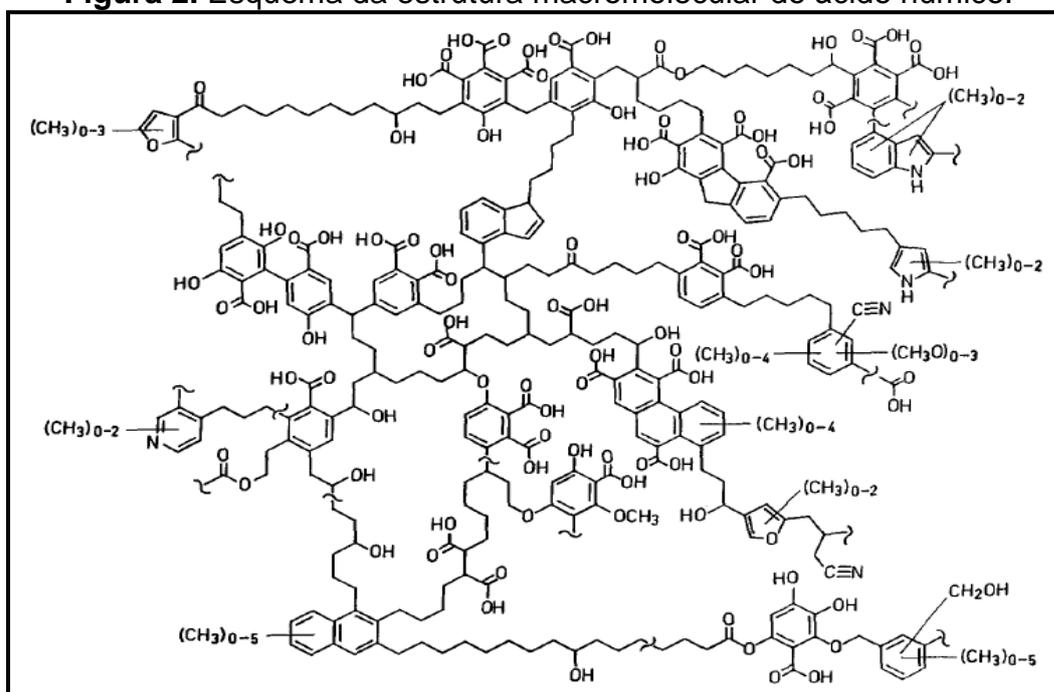
Ácido Fúlvico	Ácido Húmico	Humina
Solúvel em ácido	Solúvel em base	insolúvel
→	Aumento na intensidade da cor	→
→	Aumento no grau de polimerização	→
2000	→ Aumento da massa molecular	→ 300000
45%	→ Aumento na quantidade de carbono	→ 62%
48%	← Aumento na quantidade de oxigênio	← 30%
1400	→ Diminuição da acidez	→ 500
→	→ Diminuição da solubilidade	→

Fonte: adaptado de STEVENSON, 1982.

Apesar do grande número de artigos publicados sobre os AHs (LIU *et al*, 2004; GEORGI *et al*, 2007; RYAN, TAB & ARNOLD, 2010, GU *et al*, 2011; MELO, MOTTA & SANTANA, 2016) não existe um consenso sobre sua estrutura e massa molar, possuindo diferenças de acordo com a localização onde este é encontrado. Os AH são bem conhecidos pela alta massa molecular, podendo ser encontrados nos mais variados ambientes (solos, lamas e águas de rios), o que lhes proporciona diferentes características.

Conforme estudos de SCHULTEN e SCHNITZER (1993) de dados analíticos obtidos através de diversas técnicas como ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C), microscopia eletrônica de varredura (MEV), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), pirólise e degradação química reductiva e oxidativa e entre outras técnicas, gerou uma versão da estrutura dos AH mostrada na Figura 2. Carboidratos têm sido reportados como responsáveis por cerca de 10% da massa dos AH e um valor semelhante foi sugerido para materiais proteicos.

Figura 2. Esquema da estrutura macromolecular do ácido húmico.



Fonte: adaptado de SCHULTEN & SCHNITZER, 1993.

Diversos grupos funcionais podem ser encontrados na composição da estrutura dos AH tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas (fenólicas, enólicas e alcoólicas), quinona, hidroquinona, lactona e éter. Os elementos em maior proporção em composição química nos AH são carbono e oxigênio sendo respectivamente 50-60% e 30-35%, havendo também, em menores proporções cerca de 4 a 6% de hidrogênio, 2 a 6% de nitrogênio e 0 a 2% enxofre (STEVENSON, 1982).

Apesar de não serem considerados poluentes emergentes eles podem dar cor e sabor inadequados à água além de adsorver e concentrar poluentes orgânicos e produtos de decomposição bioquímica (PATSIOS, SARASIDIS e KARABELAS, 2013). Por possuírem muitos grupos aromáticos tornam-se insolúveis

quando seus grupos carboxilatos são protonados a baixos valores de pH, esta estrutura permite que eles funcionem como um tipo de surfactante por reduzirem a tensão superficial em uma solução aquosa. Devido à presença de unidades estruturais hidrofílicas e hidrofóbicas existentes simultaneamente nas moléculas de AH, eles são considerados anfifílicos, característica que contribui para a sua afinidade significativa da sua interface aquosa com a atmosfera, partículas, bolhas e sedimentos. Em contraste com surfactantes sintéticos, são capazes de interagir com poluentes hidrofóbicos sem a necessidade de formação de micelas como pré-requisito (RAMUS, KOPINKE & GEORGY, 2012). Sua função surfactante, combinada com o fato de se comportarem como coloide sol, que é definido como partículas sólidas finamente divididas dispersas em um meio líquido que ao contrário de soluções é passível de decantação da fase sólida através de centrifugação. Este fato permite que os materiais húmicos e fúlvicos se comportem como agentes efetivos no transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos no ambiente, fazendo que sejam considerados alvos para tratamento de água. O conteúdo húmico dos solos varia de 0 a 10%. Em águas superficiais é expresso em concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e varia de 0,1 a 50 mg L⁻¹ em pântanos de água escura, o que justifica a coloração da água uma vez que AH possuem coloração variando do marrom para o cinza. Nos oceanos varia de 0,5 a 1,2 mg L⁻¹ e em amostras de água subterrânea varia de 0,1 a 10 mg L⁻¹. Também, cerca de 10% do COD em águas superficiais é encontrado como material em suspensão (GAFFNEY, MARLEY & CLARK, 1996).

A remoção de AH de águas pode ser realizada por métodos tradicionais, como coagulação e floculação, que removem de 50 a 80% do carbono orgânico dissolvido COD, sendo possível o aumento da porcentagem de remoção de AH através do aumento na carga de coagulantes utilizada, porém, tal fato acarreta o aumento de sedimentos (lodo) bem como aumento do tempo e custo do tratamento (MURRAY & PARSONS, 2004). Substâncias húmicas podem contribuir para o entupimento dos poros de membranas e formação de complexos com vários metais pesados e poluentes orgânicos e promover também a formação de biofilmes nas tubulações de distribuição de água (LIU *at al*, 2008).

Também é de conhecimento que as substâncias húmicas quando sob cloração (usada para propósitos de desinfecção) reagem formando compostos halogenados potencialmente mutagênicos tais como: haloacetoneitrilos, ácidos

haloacéticos, trialomitanos e derivados instáveis da furanona, levando à necessidade de reduzir drasticamente a concentração dos ácidos antes da cloração em água potável (PALMER, EGGINS & COLEMAN, 2002).

2.2. Lixiviado

Aterros sanitários são os locais de armazenamento primário de uma ampla gama de produtos para consumo no fim de sua vida útil. Produtos que são rotineiramente despejados em aterros incluem: produtos têxteis e carpetes que podem estar contaminados com compostos fluorados; contêineres que podem ter quantidades residuais de pesticidas, inseticidas ou solventes; e medicamentos não utilizados e/ou vencidos (CLARKE *et al*, 2015). O ambiente está sofrendo as consequências negativas do aterramento dos dejetos sólidos municipais, já que muitos dos antigos locais de descarte não incorporaram o desenho de engenharia necessário para melhor isolamento entre lixo e vizinhanças. Até mesmo nos aterros desenhados com camadas protetoras, o lixiviado e gases podem ser liberados sem controle devido a defeitos no sistema de revestimento envelhecido. O descarte descuidado de lixiviado é uma ameaça a corpos d'água e lençóis subterrâneos, levando a um aumento da carga orgânica e das concentrações de nutrientes, íons inorgânicos, metais pesados e compostos xenobióticos nestas águas (TONG *et al*, 2015).

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro com uma composição altamente variável de materiais recalcitrantes derivado da degradação do lixo urbano. As condições de formação e sua composição são extremamente complexas e variáveis, dependendo de um grande número de fatores como condições ambientais, características do lixo despejado e particularidades da operação do aterro sanitário (MÜLLER *et al*, 2015). O lixiviado tipicamente contém altas concentrações de matéria orgânica (MO) dissolvida e finamente suspensa e compostos inorgânicos como amônia, o que faz com que o descarte impróprio deste material pode acarretar uma série de problemas para o ambiente ao redor. Apesar dos avanços da engenharia atual o descarte deste material de maneira segura ainda é um grande desafio devido à sua dinâmica química complexa e características mutáveis de acordo com a composição do material lixiviado. Este efluente gerado por aterros novos contém uma fração alta de MO biodegradável de baixa massa

molecular que são eficientemente removidos utilizando um processo biológico secundário como lama ativada. Por outro lado, lixiviados gerados de aterros antigos, contém frações pequenas desta MO biodegradável, gerada principalmente pela fase de metanogênese dos aterros, e é dominado por compostos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos. Estes componentes reduzem a efetividade dos tratamentos biológicos e necessitam de um tratamento físico-químico prévio (SINGH, TANG & TACHIEV, 2013).

Uma abordagem comum para o tratamento de lixiviados é a transferência do mesmo para uma estação de tratamento de esgoto (ETE), onde é submetido a um tratamento biológico após ser misturado com esgoto municipal, que é o procedimento seguido no município de Campo Grande, MS. Entretanto, a baixa biodegradabilidade do lixiviado estabilizado, se comparado com o esgoto municipal, reduz o desempenho das plantas de tratamento de esgoto, que são na maior parte desenhadas apenas para tratar a mistura de matéria orgânica comum no esgoto municipal. Por este motivo, a combinação ou não de métodos físico-químicos é usada para melhorar a biodegradabilidade do lixiviado como pré-tratamento dos processos biológicos (RENOU *et al*, 2008).

Os processos mais comuns usados para reduzir a quantidade de MO no lixiviado são: coagulação-floculação, troca iônica, adsorção em carbono ativado e oxidação química. No entanto, estas técnicas são limitadas por altos custos operacionais, grande quantidades de reagentes necessários, dificuldade de manejo dos subprodutos formados e baixa eficiência de remoção. Os processos oxidativos avançados (POAs) tem recebido um interesse crescente devido à sua habilidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes no lixiviado para um nível adequado para subsequente tratamento biológico de custo mais baixo (OULEGO *et al*, 2016), as vezes podendo até levar a completa destruição dos compostos recalcitrantes.

Estes processos envolvem principalmente a geração de radical hidroxila (HO^\bullet) livre, um radical não seletivo com alto potencial padrão de redução ($E_0 = +2,80$ V) (ARAÚJO *et al*, 2016). Entretanto a geração deste radical requer alto custo, mas a destruição completa dos compostos não é necessária. Deste modo, os POAs são eficientes e viavelmente econômicos para serem aplicados como um tratamento primário seguido de tratamento biológico, onde os materiais químicos de custo mais elevado são utilizados na parte recalcitrante do efluente, minimizando assim a carga

orgânica recalcitrante e aumentando a biodegradabilidade, conseqüentemente os subprodutos gerados podem ser facilmente tratados por métodos biológicos (DEL MORO *et al*, 2013), minimizando o custo operacional.

2.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos biológicos convencionais nem sempre ocasionam resultados satisfatórios, especialmente para tratamento de efluentes industriais, uma vez que muitas das substâncias produzidas pela indústria química são tóxicas, recalcitrantes ou resistentes ao tratamento biológico (BOWERS *et al.*, 1989; ADAMS *et al.*, 1996; PULGARÍN & KIWI, 1996; GARCÍA *et al.*, 2001; LAPERTOT *et al.*, 2006). Esta situação demanda a busca por métodos eficientes para a eliminação destes compostos, ou a formação de compostos menos tóxicos e de tratamento possível pelos métodos tradicionais a fim de minimizar custos. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são alternativas viáveis para o tratamento de efluentes industriais recalcitrantes (OLLER *et al*, 2011) e sua combinação com métodos tradicionais vem sendo investigada para encontrar a melhor metodologia de tratamento de acordo com o efluente estudado (MOREIRA *et al*, 2012; SOARES *et al*, 2016).

Os POAs podem ser amplamente descritos como métodos de oxiredução baseados na formação de espécies altamente reativas, levando a destruição dos poluentes alvos (MANTAZAVINOS, 2004). Eles têm sido tradicionalmente definidos como baseados na formação de radicais HO[•] e o mesmo deve se encontrar em concentrações fixas relativamente altas a fim de afetar os contaminantes orgânicos dissolvidos e/ou dispersos com alta eficiência (LEGRINI *et al*, 1993).

Diversas vantagens ampliam o interesse em estudar estas tecnologias, entre essas se destaca a mineralização do poluente e não somente transferência de fase; são muito usados para compostos recalcitrantes, que são compostos de difícil degradação, hidrofóbicos e bioacumulativos, que apresentam alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta; transformando-os em compostos biodegradáveis. Podem ser usados com outros processos como a utilização de filtros, tratamento biológico pré ou pós POAs dependendo do efluente a ser tratado. Têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; melhoram as qualidades organolépticas

da água tratada e, em muitos casos (onde se usa fonte de radiação natural), consomem menos energia o que leva a um custo menor; possibilitam tratamento *in situ* (MANSILLA et al, 1997 DOMÈNECH, JARDIM & LITTER, 2001; CAVALCANTE, et al, 2015).

A pesquisa e o desenvolvimento envolvendo os POAs têm sido extensamente realizados por duas razões: (a) a diversidade de tecnologias envolvidas que se dividem em processos homogêneos (com reagentes/catalisadores solúveis) e heterogêneos (com presença de catalisadores sólidos), mostrada na Tabela 2 e (b) as diversas áreas de aplicação potencial que incluem o tratamento de efluentes industriais e hospitalares, remoção de patógenos, compostos persistentes, micropoluentes e metais pesados e condicionamento e estabilização de lodo biológico para estações de tratamento de água (COMNINELLIS, 2008; DEL MORO et al, 2013; FERRO et al, 2015 e LELARIO et al, 2016).

Tabela 2. Tecnologias utilizadas em processos oxidativos avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultrassom
	H ₂ O ₂ /Ultrassom
	UV/Ultrassom
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)
	Sem irradiação
	H ₂ O ₂ /O ₃
O ₃ /HO ⁻	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Foto Eletro-Fenton
	Sem irradiação
Eletro-Fenton	

Fonte: MACHULEK JR et al, 2013.

Dentro da divisão de processos homogêneos e heterogêneos ainda existem diversas outras variando conforme o tipo de oxidante empregado para a geração dos radicais como o ozônio ou peróxido de hidrogênio, o tipo de radiação utilizada (ultravioleta ou visível artificial ou natural) e catalisadores tais como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA *et al*, 2005).

Os POAs são considerados como uma alternativa de tratamento viável quando a matriz contaminada tem concentração orgânica baixa (centenas de mg L⁻¹) e os contaminantes não são biodegradáveis. Além disso, são indicados quando o tratamento convencional não é possível ou mesmo adequado, por exemplo, no caso de compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas. No entanto é necessário que um estudo de viabilidade econômica seja realizado para avaliar a aplicação em grande escala deste tipo de tratamento visto que, em alguns casos a utilização de energia elétrica e de reagentes utilizados, tais como a utilização de lâmpadas especiais de Xe, podem elevar o custo para a implantação do método (DOMÈNECH, JARDIM & LITTER, 2001; MANSILLA *et al*, 1997). Estes métodos visam a mineralização dos poluentes, isto é, convertê-los inteiramente a CO₂, H₂O e ácidos minerais, como o HCl. A maioria dos processos oxidativos avançados são realizados à temperatura ambiente, e utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução que então atacam e destroem os compostos-alvo (BAIRD, 2002).

2.3.1. Radical hidroxila

O radical hidroxila (HO[•]) é um dos agentes oxidantes mais poderosos conhecidos, ficando atrás apenas do Flúor, com seu potencial redox de 2,8 V. A taxa de reação de oxidação de um composto mediante a ação do radical HO[•], que é da ordem de 10⁸ - 10¹⁰ mol L⁻¹ s⁻¹, é geralmente várias vezes maior do que a do ozônio molecular sob as mesmas condições (KLEISER & FRIMMEL, 2000). As reações entre radicais HO[•] e a matéria orgânica natural procedem de três maneiras diferentes: por adição do radical às duplas ligações mostrada na equação 1, por abstração de átomos de hidrogênio mostrada na equação 2 e por mecanismo de reação onde o radical recebe um elétron de um substituinte orgânico mostrado na equação 3 (MATILAINEN, 2010), onde temos Ph – estrutura benzênica, RH – hidrocarboneto e RX – composto com um halogênio como heteroátomo.



Estas reações geram radicais orgânicos como intermediários submetidos a reações posteriores, eventualmente resultando produtos finais correspondentes à degradação oxidativa líquido da molécula de partida (MACHULEK JR *et al*, 2013). Os processos oxidativos avançados são diferenciados quanto à forma de produção dos radicais HO[•], podendo ser classificados em duas principais classes: os processos heterogêneos e os processos homogêneos com uso ou não de radiação UV (HUANG *et al*, 1993).

2.3.2. Fotólise direta

A fotólise consiste na interação da luz ultravioleta e/ou visível com as moléculas do composto alvo, induzindo uma série de reações fotoquímicas, dependendo diretamente da habilidade do composto em absorver a luz emitida (MATILAINEN, 2010).

O tratamento de água por irradiação UV já é um método estabelecido para desinfecção de água para consumo humano (KAAS, 1983; BODENSTEIN, 1988; MANSIL, 2000).

Lembrando que, mesmo quando a radiação UV é combinada com outros oxidantes, como o ozônio ou o peróxido de hidrogênio, os caminhos da fotólise tem um grande papel na degradação dos compostos orgânicos. Um ponto muito importante nos estudos fotocatalíticos é saber a extensão da fotólise no processo para avaliar a eficácia do processo/catalisador utilizado, levando em consideração as taxas de degradação ligadas unicamente à fotólise do material estudado (DANTAS *et al*, 2010).

2.3.3. Processos Fenton e foto-Fenton

A mais de 100 anos atrás, em 1894, Henry John Hortsman Fenton (FENTON, 1894) publicou um estudo descrevendo como íons Fe²⁺ na presença de

certos agentes oxidantes produziam uma solução com capacidades oxidantes poderosas, esta solução ficou conhecida como reagente de Fenton, constituído da união de Fe^{2+} e H_2O_2 , só começando a ser utilizado em processos de oxidação para destruição de orgânicos tóxicos no final dos anos 60 (NEYENS e BAEYENS, 2003).

A maior vantagem da reação de Fenton é sua simplicidade: os componentes são facilmente encontrados e não existe a necessidade de equipamentos especiais tais como lâmpadas UV, frascos reacionais complexos, partículas de TiO_2 , ou geradores de ozônio. Esta simplicidade faz com que exista potencial para uso amplo em tecnologias de proteção ambiental. A abundância e baixo custo do ferro e a fácil manipulação do H_2O_2 juntamente à sua segurança para o meio ambiente fazem o reagente de Fenton uma ferramenta muito atrativa para a degradação de contaminantes, sem a formação de subprodutos tóxicos convertendo os contaminantes a compostos inofensivos, H_2O e sais inorgânicos, oferecendo uma fonte de espécies altamente oxidantes com custo efetivo razoável com adequação para tratar resíduos aquosos que mostram composição variável (BARBUSÍNSKI, 2009).

A reação de Fenton causa a cisão do oxidante H_2O_2 e a formação dos radicais HO^\bullet altamente reativos (Equação 4) que atacam e destroem os poluentes orgânicos.



A reação de Fenton é conhecida por ter diferentes funções de tratamento dependendo da taxa H_2O_2/Fe : “Coagulação química” quando quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , que pode também ser chamada de coagulação melhorada devido ao aspecto oxidativo e coagulante que ocorre em duas etapas sendo a primeira uma oxidação do material em pH baixo e a segunda constituindo na coagulação do restante do material não mineralizado a um pH 7 – 8; e “Oxidação química” quando as duas quantidades são inversas e o Fe^{2+} age apenas como participante das reações de oxidação e na geração de radicais HO^\bullet (NEYENS *et al*, 2003).

Descobriu-se que a reação poderia ser melhorada por irradiação UV-visível ($\lambda < 580$ nm). Na reação foto-Fenton, a luz irradiante produz radicais HO^\bullet adicionais e influencia à redução do fotocatalisador (FREITAS *et al*, 2005). A fotorredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 5) é considerada responsável pelo

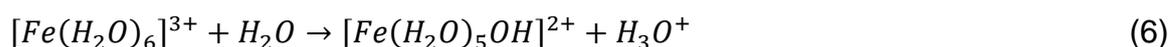
enriquecimento do efeito oxidante. Em um processo cíclico, o Fe^{2+} regenerado pode reagir com o H_2O_2 (Equação 4), gerando outro radical $HO\cdot$ (NOGUEIRA *et al*, 2005)



Para uma fotodegradação ocorrer no ambiente (GROVER *et al*, 1991), o composto de interesse deve absorver energia da luz solar direta ou indiretamente. Devido à fina camada de O_3 acima da atmosfera que absorve praticamente toda a radiação solar emitida abaixo de 290 nm, é geralmente aceito que a única faixa de luz para absorção no espectro solar são comprimentos de onda acima dos 290 nm.

Além da contribuição da radiação UV-C na cisão do H_2O_2 , a radiação UV-A, UV-B e visível contribuem para a aceleração da reação. Com a aplicação de radiação UV a um processo baseado na reação catalisada do tipo Fenton do H_2O_2 pode-se então produzir um sistema mais eficaz de degradação oxidativa (LEGRINI *et al*, 1993).

Os íons Fe^{3+} geralmente existem em solução aquosa como um complexo hexaáquo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, que se dissocia em pH 2,0-4,0 para formar a espécie $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (Equação 6) que absorve luz de comprimentos de onda de até 410 nm.



Esta reação favorece o aumento da concentração de íons Fe^{2+} em solução, produzindo mais radicais $HO\cdot$ que o sistema Fe^{2+}/H_2O_2 não irradiado. Como consequência desses efeitos, o processo foto-Fenton é muito mais rápido que o processo térmico Fenton convencional. Como o Fe^{2+} é gerado pela fotodecomposição do complexo Fe^{3+} com a água e não pela redução por H_2O_2 , o processo foto-Fenton consome menos H_2O_2 e requer somente quantidades catalíticas de Fe^{2+} . A redução do $HO\cdot$ pelo Fe^{2+} também é minimizada (Equação 7), já que este último é gerado *in situ* sob baixas concentrações (PIGNATELLO & OLIVEROS, 2006)



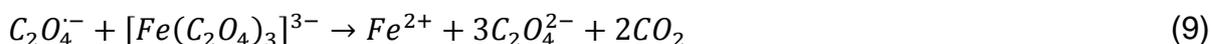
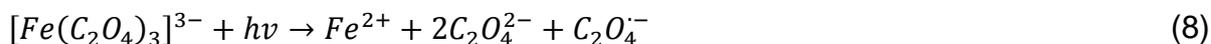
O processo foto-Fenton tem ainda como vantagens específicas ligadas à sua natureza fotoquímica a possibilidade da utilização da irradiação solar que é intensa na maior parte do Brasil, principalmente nos estados localizados nas regiões Centro-oeste e Nordeste. Ao final do processo, os íons ferro presentes podem ser precipitados por elevação do pH, enquanto o peróxido de hidrogênio é consumido durante a reação. A simplicidade e o baixo custo são características importantes do processo proposto e viabiliza sua aplicação no tratamento de água de lavagem de frutas, verduras, equipamentos de aplicação de biocidas e na remediação de corpos d'água já contaminados. Esse depende basicamente do pH da solução, da irradiação solar, do H_2O_2 e da fonte de ferro (TROVÓ *et al*, 2005).

O processo Fenton é extremamente dependente do pH da solução devido às diferentes espécies de ferro e do H_2O_2 . O pH considerado ótimo é 3,0 independente do substrato-alvo do tratamento. A atividade da reação de Fenton é reduzida em pH mais altos devido à presença de oxohidróxidos de ferro relativamente inativos e a formação de precipitado de $Fe(OH)_2$. O potencial de redução dos radicais HO^\cdot também é reduzido em quando o pH aumenta, variando de 2,59 V em pH 0 para 1,64 V em pH 14. Em pH abaixo de 3,0 uma diminuição da eficiência também é observada, isto porque em pH muito baixos existe o complexo $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, que reage muito mais lentamente com o H_2O_2 do que as outras espécies de ferro, como por exemplo o $Fe(OH)^{2+}$. Quando se fala em reação do tipo foto-Fenton, o melhor desempenho de reação acontece também em pH 3,0 devido à maior solubilidade dos complexos hidroxiferro e o $Fe(OH)_2^+$ é mais fotoativo (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

2.3.4. Ácido Oxálico como auxiliar da reação de foto-Fenton

O ácido oxálico (AOx) foi escolhido como auxiliar para o experimento por ser um ácido carboxílico, ter vasta pesquisa utilizando-o como modificante da reação de foto-Fenton e a possibilidade de análise do mesmo (NOGUEIRA, TROVÓ & MODE, 2002; GULSHAN *et al*, 2010; MACHULEK JR *et al*, 2012.). Policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) formam complexos fortes com Fe^{3+} os quais sofrem reações fotoquímicas rápidas sob radiação solar gerando Fe^{2+} . O ferrioxalato é amplamente utilizado como actinômetro químico, devido a sua fotossensibilidade e ter um rendimento quântico conhecido ($\Phi_{Ac\lambda}$), de aproximadamente 1,24, necessário

para medição do fluxo de fótons em um reator fotoquímico (BRAUN et al., 1991) e sua fotólise segue como apresentado nas Equações 8 – 10:

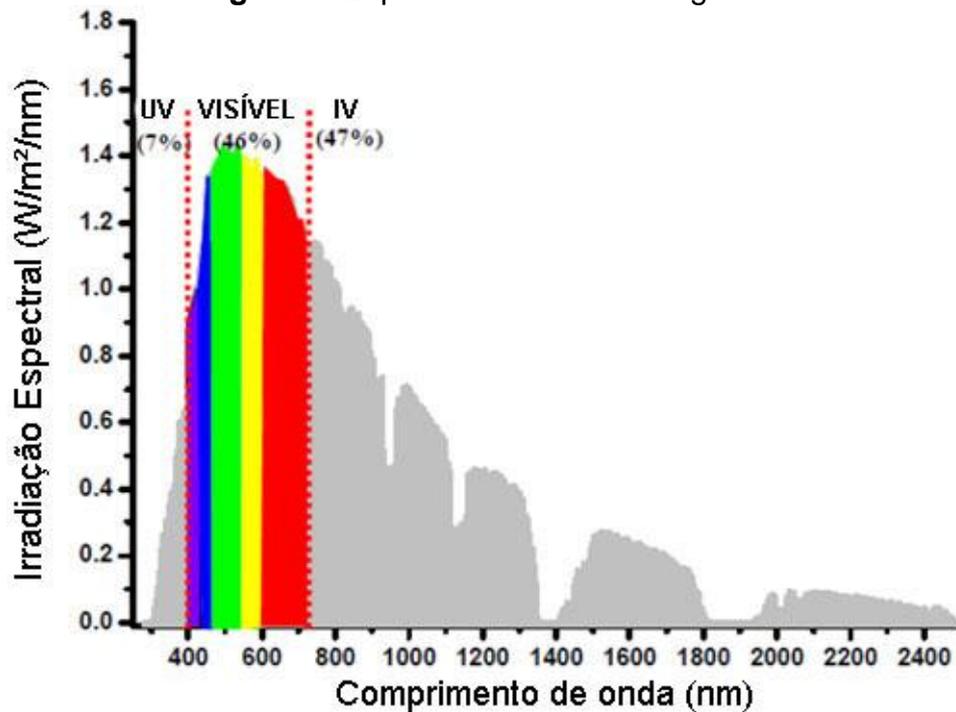


Na presença de ferrioxalato ocorre a geração contínua de Fe^{2+} , que reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio na reação de Fenton, e impede a formação de outros radicais menos oxidantes (KWAN e CHU, 2003). Outro aspecto a ser considerado é que pode ser utilizada radiação solar devido à alta absorção entre 450 e 550 nm do complexo ferrioxalato (NOGUEIRA *et al*, 2005).

2.3.5. Radiação Solar em POAs

O uso de irradiação solar no tratamento de águas residuais é particularmente vantajoso pela redução de gastos energéticos, especialmente em países tropicais como o Brasil, onde se tem incidência solar abundante e insuficientemente explorada (NOGUEIRA, TROVÓ & MODE, 2002). Em áreas com intensidade de radiação solar marginal (no sentido de margem, lateral) ou inadequada, métodos utilizando reatores com lâmpadas UV ou mesmo híbridos (reatores com lâmpadas UV + solar) podem ser utilizados.

A capacidade de tratamento utilizando energia solar está diretamente dependente do fluxo energético e sua aplicação está geralmente na faixa de dezenas a centenas de m^3 por dia (GÁLVEZ et al, 2001). Isto aplicado à desinfecção de água em países em desenvolvimento com climas ensolarados facilita o acesso à água potável para uma população que não tem acesso aos sistemas de tratamento de água alternativos (no caso, nosso sistema de tratamento convencional de água). Além dos efeitos impulsionados pelos fótons, a inativação de microrganismos presentes na água pode ser induzida por efeitos térmicos, que mimetizam o processo de pasteurização (COMNINELLIS *et al*, 2008; TEODORO *et al*, 2014).

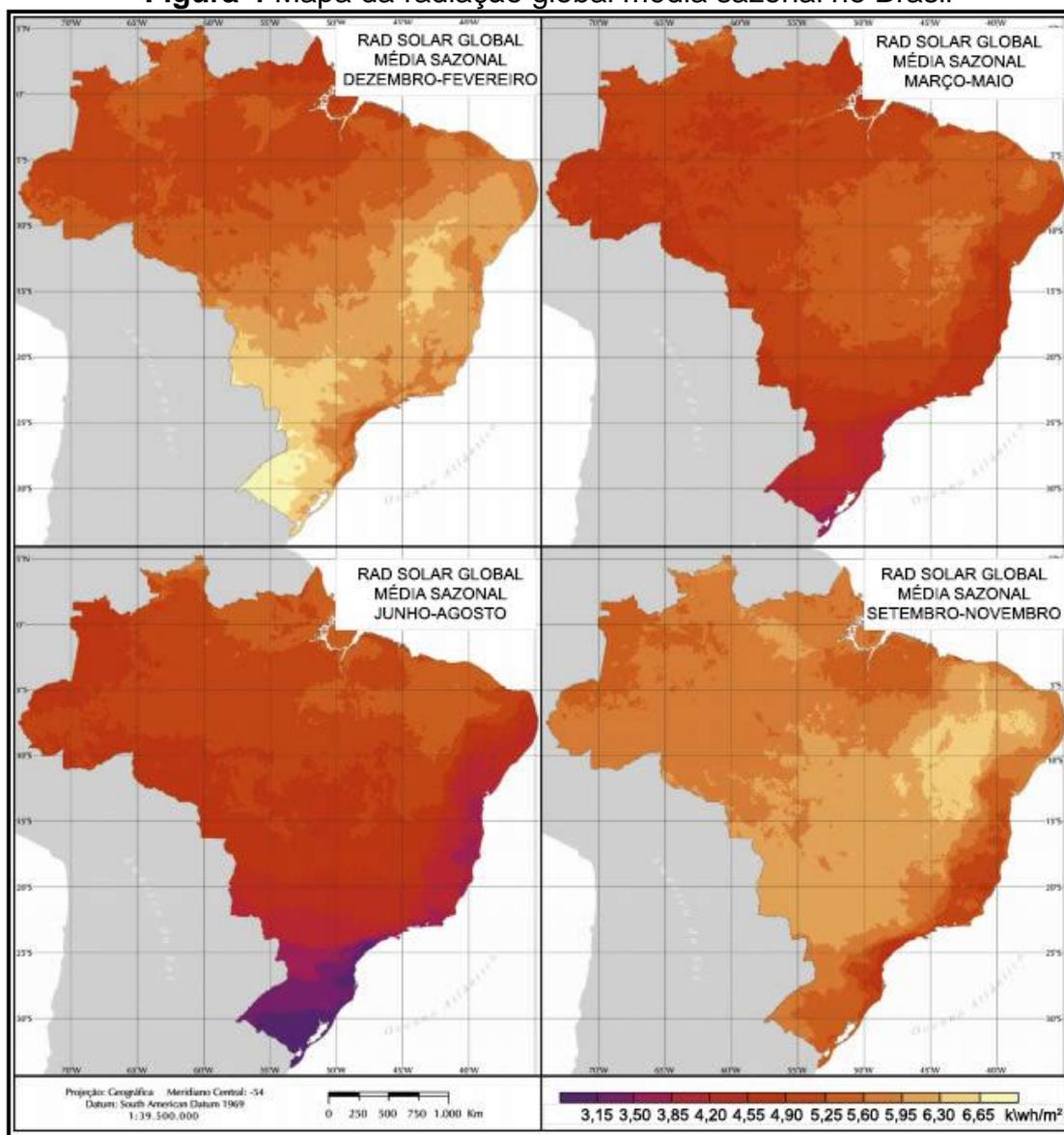
Figura 3. Espectro solar e suas regiões.

Fonte: adaptado de MISHRA & KHUSHALANI, 2013.

A faixa de 250 – 400 nm correspondente à região do ultravioleta, mostrada na Figura 3, é a mais comumente usada em processos de degradação fotoquímica. Uma vez que luz ultravioleta é um componente natural da radiação solar, o sol fornece uma fonte renovável e de baixo custo de radiação ultravioleta necessários para os POAs (MACHULEK JR et al, 2012).

A região Central do Brasil recebe a maior incidência de radiação solar durante as estações secas (Outono e Inverno), particularmente entre os meses de julho e setembro, quando a precipitação é baixa e o número de dias com céu claro é maior, como observado na Figura 4, página 47, que mostra o mapa da radiação solar no Brasil.

Figura 4 Mapa da radiação global média sazonal no Brasil



Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar adaptado de ABINEE, 2016.

2.4. Fundamentos das técnicas usadas na caracterização do lixiviado

Diversas técnicas são utilizadas na caracterização dos lixiviados. A combinação entre técnicas físico-químicas e biológicas provém um conjunto de resultados mais completo e interessante para análise dos tratamentos realizados na amostra, ainda mais esta sendo uma amostra de matriz complexa, que exige diversas análises para uma melhor compreensão.

2.4.1. Técnicas físico-químicas

A espectroscopia de absorção atômica é uma forma sensível para a determinação quantitativa de mais de 60 metais ou metalóides. A técnica de atomização por chama possui limites de detecção de 1 a 20 ng mL⁻¹ para alguns elementos e seus erros relativos são na casa de 1 a 2%, fazendo com que seus resultados sejam muito confiáveis na detecção de elementos traço. Em um atomizador por chama a amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso e levada à chama onde ocorre a atomização. Sua instrumentação consiste em uma fonte de radiação, um suporte para amostra (no caso da atomização por chama é a célula atomizadora), um seletor de comprimento de onda, um detector e um processador de sinais e um dispositivo de saída (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais e pode ser determinada pelos métodos titulométrico e colorimétrico. Produzirá DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e inorgânicas passíveis de oxidação por dicromato de potássio, que é o oxidante usado para digestão da amostra (AQUINO, SILVA & CHERNICHARO, 2006).

A principal vantagem do método titulométrico é a possibilidade de sua utilização em amostras de elevada turbidez e cor residuais após a digestão com dicromato em meio ácido. O que foi de extrema importância para o estudo, pois, as amostras de lixiviado apresentaram cor mesmo quando pré-diluídas para a análise de DQO. Como desvantagens incluem o consumo e preparo de agente titulante e indicador, o uso de grande quantidade de vidraria, e a potencial relativização do ponto final da titulação, ou seja, a análise das amostras pelo mesmo analista se torna vital para evitar o erro operacional na medida do término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal (FAS) (AQUINO, SILVA & CHERNICHARO, 2006).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é um procedimento de laboratório padronizado usado para determinar o consumo de oxigênio dissolvido por uma população de microorganismos, que consome a matéria orgânica biodegradável presente na amostra, em um determinado período de tempo (APHA, 1999).

O teste de turbidez consiste na comparação do efluente com padrões já estabelecidos de turbidez, que são utilizados para a calibração do turbidímetro que através do espalhamento da luz pela amostra faz as comparações com os padrões dando uma resposta em unidades nefelométricas de turbidez (Nephelometric Turbidity units - NTU). O nefelômetro consta de uma fonte de luz, para iluminar a amostra e um detector fotoelétrico com um dispositivo para indicar a intensidade da luz espalhada em ângulo reto ao caminho da luz incidente (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2017).

2.4.2. Testes de biodegradabilidade e ecotoxicidade.

A avaliação da biodegradabilidade e toxicidade são parâmetros de suma importância para complementar à identificação dos impactos potenciais do lixiviado nos ecossistemas passíveis de contaminação (terrestre ou aquático). Identificar os inúmeros poluentes existentes no lixiviado pode ser muito complicado devido à ampla gama de substâncias presentes, o número limitado de compostos analisados rotineiramente, a complexidade e a diversidade de cada lixiviado, assim como a incerteza da biodisponibilidade dos contaminantes para os organismos impactados. Além disso, a medição química por si só não é o suficiente para obter dados suficientes para avaliação de riscos, especialmente pertinente a organismos vivos. O uso de bioensaios é necessário para complementação dos dados químicos, pelo fato de este teste mostrar diretamente os efeitos em organismos ou parte de organismos (BUDI *et al*, 2016).

A atividade metanogênica específica (AME) pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás. A determinação da capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano é importante porque a remoção de compostos causadores da demanda química de oxigênio (DQO) da água residuária a ser tratada só ocorrerá de fato com a formação do metano, que por ser praticamente insolúvel em água, escapa facilmente da fase líquida. Desta forma, a AME pode ser utilizada como um parâmetro de monitoramento da “eficiência” da população metanogênica presente em um reator

biológico. A falta de uma padronização internacionalmente aceita para o teste de AME dificulta a comparação dos resultados absolutos obtidos (AQUINO *et al*, 2007).

Apesar de o teste AME ser avaliado através da geração de metano no meio, pode-se adotar a remoção de DQO como parâmetro de eficiência do lodo anaeróbio em comparação com o envio do efluente para uma lagoa que utiliza este tipo de lodo para tratamento primário do efluente.

O teste de Zahn-Wellens é determinado pelo protocolo da Comunidade Européia, diretiva 88/303/EEC da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1998). Este protocolo estabelece a metodologia para avaliação de biodegradabilidade de amostras baseada na comparação da eficiência do tratamento com lodo ativado durante o período de 28 dias de contato com a amostra em comparação com um padrão controle 100% biodegradável. Estas amostras devem ser mantidas em ambiente com pouca iluminação e temperatura constante entre 20 – 25°C e agitação mínima para manter a aeração da solução.

A diretiva da Comunidade Econômica Européia (European Economic Community – EEC) 91/689/EEC (EEC, 1991) define 14 critérios de caracterização de resíduos perigosos. O critério H14 do anexo III da diretiva refere-se à ecotoxicidade e define “ecotóxico” como resíduos perigosos todas as “substâncias e preparações que apresentam risco imediato ou em longo prazo para um ou mais compartimentos ambientes”.

Para estimar a ecotoxicidade pode-se usar abordagens químicas e biológicas. As informações químicas são referentes à identidade da substância e suas propriedades, que na maioria das vezes são poucos dados e não incluem a possível interação destas substâncias com outros compostos químicos. Além disso, ainda há de se considerar a impraticabilidade de identificar e quantificar a inúmera quantidade de substâncias que podem ser encontradas em um efluente real. Bioensaios integram os efeitos de todos os contaminantes, efeitos sinérgicos e antagonistas, e são sensíveis à fração bioavaliável dos resíduos, o que faz com que sejam metodologias extremamente interessantes para avaliar a toxicidade intrínseca de resíduos como complemento à análise química (WILKE *et al*, 2008).

Entre os diversos testes de toxicidade disponíveis, os testes de germinação e crescimento de raiz se mostra como um teste de fitotoxicidade rápido e acurado, mostrando sensibilidade, simplicidade, baixo custo e grande aptidão para amostras e substâncias instáveis (WANG *et al*, 2001). Recentemente, testes

fitotóxicos utilizando plantas como a alface (*Lactuca sativa*) tem sido propostos para avaliar o impacto de efluentes industriais, devido a apresentarem vantagens, tais como, simplicidade, rapidez, baixo custo e confiabilidade (RIZZO, 2011; CRINI, et al, 2014; REDE et al, 2016; PRIAC, BADOT & CRINI, 2017). O fato de ser um experimento que utiliza materiais de baixo custo embutido e não necessita de equipamentos foi determinante para a escolha deste teste como indicador de toxicidade aguda (CRINI, et al, 2014). O teste é baseado na germinação e crescimento da raiz e permite a análise da toxicidade aguda tanto de uma mistura complexa quanto do poluente puro. Entre os possíveis poluentes ambientais, amônia, ácidos húmicos e fúlvicos, compostos aromáticos, metais pesados e diferentes sais podem causar a inibição da germinação ou crescimento da raiz (KLAUCK, RODRIGUES & SILVA, 2015).

Para tratamento estatístico dos resultados gerados no teste com *Lactuca sativa* utilizamos o método o teste F e a Análise de Variância (ANOVA).

O teste F é utilizado para comparação de duas variâncias. Através da razão entre o quadrado médio dos tratamentos e resíduos é possível calcular o F que será comparado ao F tabelado correspondente ao nível de significância, no caso do estudo fixado em 5% de probabilidade (BUSSAB, 2004). O F calculado é obtido por meio da razão dos quadrados médios dos tratamentos e resíduos. A Tabela 3 mostra os dados obtidos a partir da quantidade de tratamentos, que é uma condição imposta ao objeto que se deseja medir a variância, representado pela letra I (6 concentrações diferentes) e as repetições realizadas, representadas pela letra J (5 vezes), em que esses dados serão utilizados para confirmar a significância do teste.

Tabela 3. Tabela da análise da variância

Graus de liberdade de tratamentos	I-1	5
Graus de liberdade do resíduo	I(J-1)	24
Grau de liberdade total	IJ-1	29

Depois da determinação da existência de diferença significativa entre tratamentos por meio do teste F usamos o teste de Tukey para comparação múltipla das variâncias. Este teste permite testar qualquer contraste entre duas médias de tratamentos (BUSSAB, 2004). Baseado na diferença mínima significativa, sua estatística se dá na forma da Equação 11.

$$\Delta = q(QMRes/r)^{1/2} \quad (11)$$

Onde q é a amplitude total tabelada retirada da tabela 16 do anexo, página 153; $QMRes$ é o quadrado médio do resíduo (erro) e r é o número de repetições. Como teste de comparação de médias é necessário que seja adotado um valor de significância, geralmente 5% ou 1%, para o teste, que vai indicar a tabela correta para obtenção do valor de q (BUSSAB, 2004).

A Análise de Variância (ANOVA) é um procedimento usado para comparar três ou mais tratamentos e necessita da comparação de duas estimativas da variância. Um dos testes possíveis é o teste F, apresentado na tabela da Análise de Variância (Tabela 3, página 51) que utiliza os graus de liberdade para comparação dos valores apresentados na tabela de distribuição F (Figura 50, página 152 do anexo). Se um valor desproporcionalmente grande é obtido a hipótese nula é rejeitada, notando-se que a rejeição pode ser devido a (i) má distribuição dos valores ou (ii) as variâncias são desiguais ou a hipótese não é verdadeira (DRISCOLL, 1996).

Outro teste utilizado é a estratégia de Tukey, que consiste em definir a menor diferença significativa. Quando o tamanho das amostras são diferentes (dados não balanceados), o teste de Tukey é modificado e é chamado por vários escritores de Teste de Tukey-Kramer (PORTAL ACTION, 2017). O teste de Tukey-Kramer sobrepõe a deficiência do tratamento ANOVA por testar simultaneamente. Enquanto o procedimento de Tukey-Kramer parece ser mais útil do que a ANOVA no sentido de que especifica que meios de tratamento têm uma diferença estatisticamente significativa, contudo, as estatísticas que devem ser primeiramente determinadas para o procedimento de Tukey-Kramer requerem o cálculo de muitas estatísticas que são provenientes da ANOVA. Consequentemente, os analistas que utilizam o procedimento de Tukey-Kramer geralmente o empregam como um suplemento do tratamento ANOVA e não como um substituto para ele (DRISCOLL, 1996).

Bioensaios com plantas são bem aceitos e recomendados para rastreamento e monitoramento da toxicidade de poluentes ambientais. Entre eles, o teste com *Allium cepa* tem sido utilizado rotineiramente para a detecção de danos genéticos resultantes de agentes físicos e químicos, bem como de misturas complexas. O

teste com *Allium* também tem sido utilizado para detectar efeitos induzidos por diferentes classes de poluentes, incluindo metais, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos húmicos (MOROZESK et al, 2017) tintas de indústria têxtil, misturas complexas entre outros agentes tóxicos. Muitos estudos foram realizados utilizando o teste *Allium* para avaliar misturas ambientais complexas, como resíduos, águas superficiais e subterrâneas de uma área urbana (RADIĆ et al, 2010), lodo de estações de tratamento municipais e amostras de solo (KWASNIEWSKA et al, 2012). Seu uso como organismo de teste de ecotoxicidade pode ser realizado semelhante a *L. sativa* para determinação de ecotoxicidade aguda pelo crescimento de raiz, e também pode gerar resultados de genotoxicidade pelo estudo das mutações celulares.

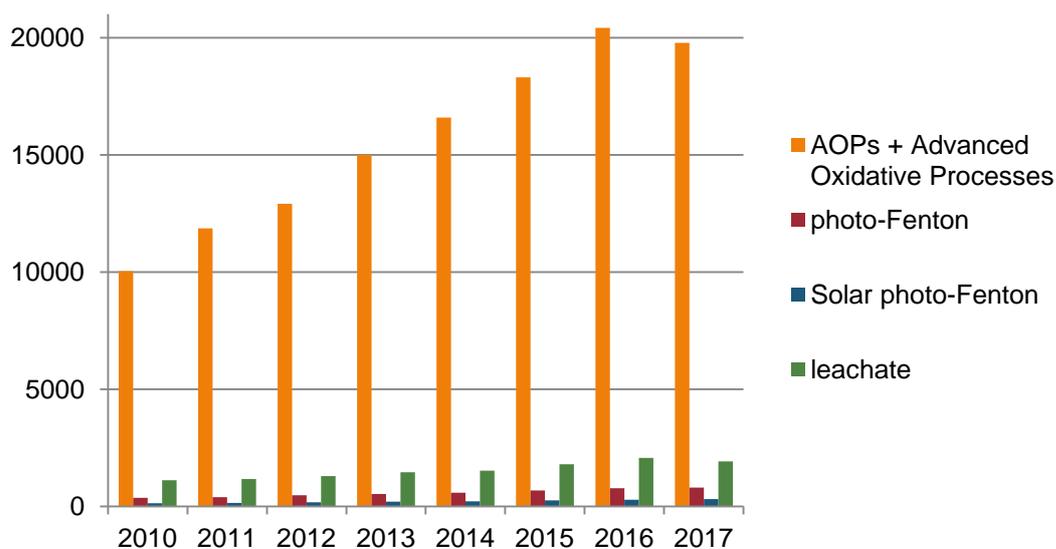
A *Artemia salina* é comumente usada como alimento em aquicultura e representa uma das espécies marinhas invertebradas adequadas para testes de ecotoxicidade padrões (MIGLIORI et al, 1997). Sua aptidão para testes de ecotoxicidade aguda é bem documentada na literatura científica nos últimos 80 anos (LIBRALATO et al, 2016). Seu uso em diversos tipos de avaliações toxicológicas como, triagem de compostos bioativos em produtos naturais, detecção de toxicidade de cianobactérias e algas na água, detecção de produtos químicos antropogênicos no meio ambiente e investigações sobre processos bioquímicos que medem respostas tóxicas agudas (RIZZO, 2011), se dá por seu fácil cultivo, baixo custo e disponibilidade comercial em cistos secos (SHAALA et al, 2015). *A. salina* é, de longe, um dos exemplos mais marcantes de organismos bem adaptados às práticas de laboratório, desde que seja mantido um controle rigoroso sobre procedimentos e metodologias laboratoriais. Seu uso como organismo de teste é representativo do esforço para reduzir a escala dos organismos de teste, com redução concomitante nos volumes, quantidade de resíduos produzidos e espaço necessário para a realização de protocolos de teste (NUNES et al, 2006).

2.5. Publicações na área

As publicações na área de Processos Oxidativos Avançados vem crescendo mais a cada ano. A figura 5 mostra o crescimento na pesquisa da área utilizando os termos "AOPs" e "Advanced Oxidation Processes" como base inicial das pesquisas, e foi possível encontrar um grande número de publicações, onde

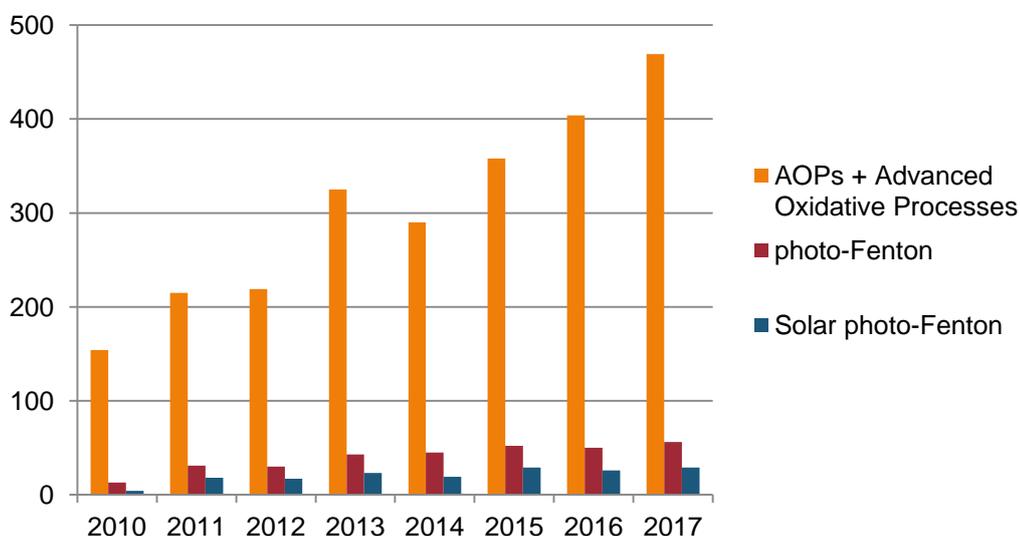
tomou-se o intervalo de tempo entre 2010 e 2017 como base para a comparação da pesquisa de termos. Ainda na Figura 5 pode-se observar que com termos mais específicos referentes ao trabalho aqui apresentado, o número de publicações diminui drasticamente, o que mostra a diversidade de temas relacionados com POAs devido à diversidade de métodos que podem ser vistos na Tabela 2, página 39.

Figura 5. Buscas no Science Direct de acordo com o ano de publicação



É importante ressaltar que o termo “leachate” referente ao lixiviado foi pesquisado independente do tipo de tratamento utilizado (BRENNAN *et al*, 2015). Quando pesquisado o termo “leachate” em conjunto com os termos referentes aos POAs o número de publicações é mais reduzido ainda, porém continua com o número crescente de publicações ao longo dos anos, como pode ser visto na Figura 6, página 55.

Figura 6. Buscas no Science Direct para o termo “leachate” em conjunto com os termos correspondentes aos termos de interesse de acordo com o ano de publicação.



As pesquisas relacionadas ao lixiviado também devem levar em consideração a localização do grupo de pesquisa, bem como o local de onde é retirado o lixiviado usado para estudo, pois a localização geográfica tem grande influência nas características do lixiviado como foi dito anteriormente no tópico 2.2.

A maior parte das pesquisas relacionadas a lixiviados se encontra no continente europeu (WOJCIECHOWSKA, 2017; BIS *et al*, 2015; CASSANO *et al*, 2011), onde Portugal (SILVA *et al*, 2015; VILAR *et al*, 2011) e Espanha (DE TORRES-SOCÍAS *et al*, 2015; ANFRUNS *et al*, 2013) se destacam, e também é muito expressiva na Ásia (NIVYA & MINIMOL PIEUS, 2016; ROJVIROON, ROJVIROON & SIRIVITHAYAPAKORN, 2015;), principalmente na China (YAO, 2017; YE, 2016), mas o número de publicações no continente americano (POBLETE *et al*, 2017; YUAN, JIA & POVEDA, 2016; MEEROFF *et al*, 2012; VEDRENNE *et al*, 2012; DENG & ENGLEHARDT, 2006) também vem aumentando ano a ano, principalmente no Brasil, onde existem grupos de pesquisa que vem desenvolvendo pesquisas relacionadas ao lixiviado nos diversos ramos dos Processos Oxidativos Avançados (NAPOLEÃO *et al*, 2016; DA COSTA *et al*, 2015; MAIA *et al*, 2015; ROCHA *et al*, 2015; FERRAZ *et al*, 2014; SILVA, DEZOTTI & SANT'ANNA JR, 2004; MORAVIA, AMARAL & LANGE, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

- ✓ Estudar o comportamento dos Ácidos Húmicos em solução usando o processo tipo foto-Fenton solar para aplicação em lixiviado de Aterro Sanitário.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a influência dos seguintes parâmetros: temperatura; concentração de Fe^{3+} ; proporção de ácido oxálico; pH; intensidade de radiação e concentração de ácidos húmicos na sua mineralização em meio aquoso via processo tipo foto-Fenton em um fotoreator de escala de bancada;
- ✓ Avaliar a influência da luz no processo através da comparação dos métodos: tipo foto-Fenton; tipo-Fenton e fotólise direta na degradação dos ácidos húmicos;
- ✓ Avaliar a influência da reação tipo foto-Fenton na degradação de ácidos húmicos em uma instalação piloto em um reator com coletores parabólicos compostos usando radiação solar como fonte de radiação.
- ✓ Estudar a coagulação do lixiviado com diferentes coagulantes (sulfato de alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico) e determinar a melhor razão carga/remoção de COD e adicionalmente estudar o comportamento da reação tipo foto-Fenton para cada concentração considerada ótima de cada coagulante.
- ✓ Avaliar a mineralização da carga orgânica do lixiviado em escala piloto em reator solar comparando o lixiviado bruto e tratado por coagulação.

4. METODOLOGIA

4.1. Estudo do efluente sintético de Ácidos Húmicos

Para todos os estudos foi usado o Ácido Húmico (AH) obtido comercialmente da Alfa Aesar com pureza de 98% e concentração de carbono orgânico total igual a 362,9 mg_C/g_{AH} determinado por análise de carbono orgânico total sólido um analisador de carbono TC-TOCTN (Shimadzu, modelo TOC-VCSN). Água ultrapura e pura (destilada) foram produzidas por sistema Millipore (Direct-Q) e sistema de osmose reversa (Panice) respectivamente.

4.1.1. Estudo da interação AH e FeCl₃.6H₂O

Para avaliar a influência da concentração de Fe³⁺ na precipitação dos AH, foram realizados testes com as seguintes concentrações de Fe³⁺: 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5 e 20,0 mg L⁻¹, mantendo constante em 100 mg L⁻¹ a concentração de AH, usando como fonte de Fe³⁺ o FeCl₃.6H₂O (99%, Chemlab).

Os testes foram realizados em uma mesa agitadora (VWR modelo ADV 3500 Shaker) para 12 erlenmeyers. As soluções foram mantidas em agitação constante e vigorosa necessária para uma mistura homogênea. Adotou-se o tempo de 15 minutos de agitação, para homogenização das amostras, em local parcialmente coberto para evitar a incidência direta de luz no experimento para evitar possível interferência nos resultados de carbono orgânico dissolvido (COD). Todas as amostras tiveram o pH ajustado com soluções de ácido sulfúrico (99,8%, Pronalab) 50% (v/v) em 3,0±0,2 após a adição da fonte de ferro para que o mínimo de íons externos fossem adicionadas à solução teste.

A concentração residual de Fe foi medida por método colorimétrico de 1-10-fenantrolina de acordo com a ISO 6332 (ISO, 1988) e o COD medido por TC-TOCTN equipado com auto amostrador ASI-V. A determinação de Ferro total dissolvido (FTD) foi realizada pela adição de 4 mL de amostra diluída, para obtenção de concentração de ±4 mgL⁻¹ de FTD para que esteja o mais perto da concentração média da curva de calibração, em 1 mL de 1-10 fenantrolina e 1mL de ácido acético para leitura de Fe²⁺ e conseqüente adição de ácido ascórbico para leitura de ferro

total. Para o cálculo das concentrações do complexo de ferro-fenantrolina formado foi utilizada uma curva de calibração descrita por:

$$\text{Fe (mg L}^{-1}\text{)} = 5,4679 \times \text{Abs}_{510\text{nm}} + 0,00483, \text{ com correlação de } R = 0,9990.$$

4.1.2. Ensaio em escala laboratorial

Todos os experimentos-teste (variando a concentração de Fe^{3+} , proporção de AOx, pH, concentração de AH, radiação e temperatura) foram realizados utilizando 1,2 L, volume mínimo para a coleta de amostras pontuais durante todo o experimento sem que fosse removido mais de 10% do volume total, de uma solução de 100 mg L^{-1} de ácidos húmicos (AH) previamente preparada e concentração de H_2O_2 mantida na faixa de $50\text{-}250 \text{ mg L}^{-1}$. Nos experimentos de tipo foto-Fenton foram utilizados Ácidos Húmicos como poluente modelo, solução 50% (v/v) de H_2O_2 (30%, Merck Millipore), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Fe^{3+} e soluções de H_2SO_4 50% (v/v) e NaOH (97%, MaiaLab) 30% (m/v) para ajuste de pH.

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada. Foram realizados experimentos para observar a influência das seguintes variáveis: proporção de AOx: Fe^{3+} , temperatura, radiação, concentração de AH e pH. Também foram realizados experimentos para analisar a eficiência da fotólise e do processo tipo-Fenton.

Nos ensaios onde se utilizou o ácido oxálico (>99%, Sigma Aldrich) como auxiliar orgânico da reação de foto-Fenton foram adicionados os reagentes na seguinte ordem: AH \rightarrow AOx \rightarrow Fe^{3+} . Testou-se também o caminho inverso, adicionando o Fe^{3+} primeiro e em seguida o AOx, porém, tomando em conta que o AOx melhora a solubilização do AH, o mesmo fosse adicionado primeiramente para facilitar a dissolução do AH da solução, bem como facilitar o ajuste do pH de aproximadamente 8,0 para 2,8, visto que apenas a adição do AOx já reduzia o pH para próximo de 4,0 e a adição do cloreto férrico em seguida levava esse pH para cerca de $2,6 \pm 0,2$, demandando menor uso de ácidos e bases para correção do pH. Para garantir a reprodutibilidade no conjunto dos experimentos, foi preparada uma solução estoque de 5L de AH, mantida em ambiente protegido da luz e temperatura ambiente de 20°C , visto que cada conjunto de experimentos contava com ao menos

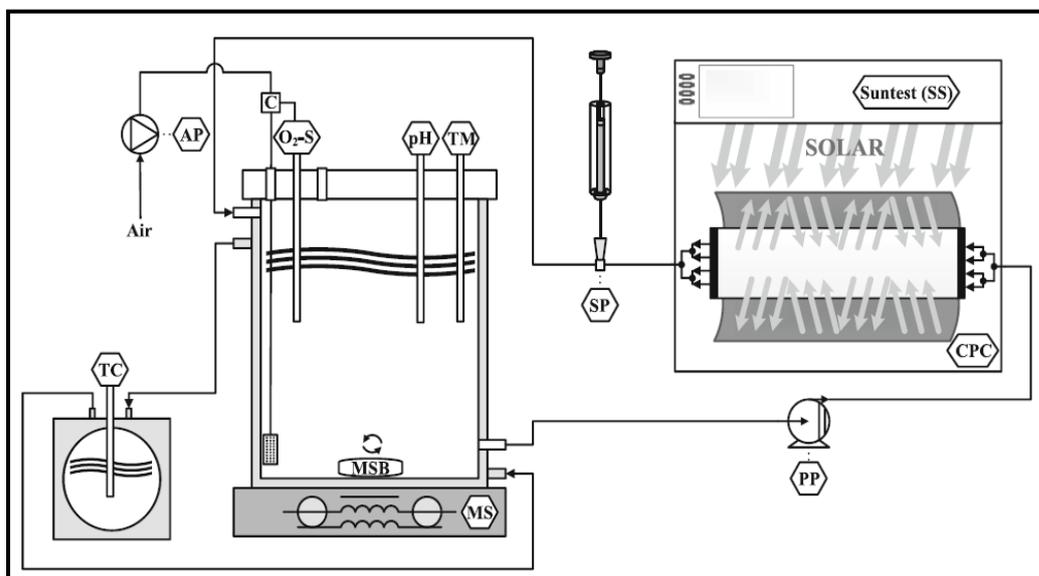
3 experimentos, por este motivo não foi testado a combinação de $\text{AOx} \rightarrow \text{AH} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, apesar do AOx facilitar a solubilidade do AH.

4.1.2.1. Esquema de funcionamento do reator fotoquímico de bancada.

A solução foi transferida para um recipiente de recirculação do fotoreator em escala laboratorial provido de simulador de radiação solar (SUNTEST).

O Sistema em escala laboratorial consistiu em (1) um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+) com área de exposição de 1100 cm², lâmpada de arco de Xe refrigerada por ar de 1700 W com filtro de quartzo e revestimento infravermelho; (2) coletor parabólico composto (CPC), com área iluminada de 0,023 m² com refletores de alumínio anodizado e um tubo de borossilicato (Schott-Duran tipo 3.3, com cut-off em 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 160 mm e espessura de 1,8 mm); (3) frasco encamisado de capacidade de 1,5 L acoplado em um banho termostático (Lab. Companion, modelo RW-0525G) para manter a temperatura constante durante a reação; (4) agitador magnético (Velp Científica, modelo ARE) para homogeneização da solução; (5) bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II, com fluxo de 0,63 L min⁻¹) para recirculação entre o reator e o frasco encamisado; (6) medidor de pH e temperatura (VWR symphony—SB90M5). Em todo o sistema do reator fotoquímico utilizou-se tubulações de Teflon para as conexões. A radiação foi medida por um radiômetro de largo espectro (Kipp & Zonen B.V, modelo CUV5) encontrado dentro do simulador solar no mesmo nível do centro do fotoreator, tendo os dados recolhidos em unidades W/m². A Figura 7 mostra o esquema de montagem do reator e a Figura 8 mostra a foto do equipamento (página 62).

Figura 7. Representação esquemática do reator em escala laboratorial de simulação de radiação solar onde: TC: controle de temperatura, PP: bomba peristáltica, AP: bomba de ar, C: controlador, O₂-S: sensor de O₂ dissolvido, pH: phmetro, TM: termômetro, MSB: barra magnética, MS: agitador magnético, CPC: coletor parabólico, SS: sistema solar, SP ponto de coleta.



Fonte: Adaptado de SOARES et al, 2014.

Figura 8. Vista frontal do reator SUNTEST onde 1 = lâmpada de Xe e 2 = CPC.



Fonte: autoria própria.

4.1.2.2. Monitoramento dos parâmetros de controle dos experimentos.

O monitoramento da concentração constante de H₂O₂ (50 – 250 mg L⁻¹) durante o experimento foi determinada por espectroscopia UV-visível em comprimento de onda fixo de 450 nm por reação com metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al*, 2005). A determinação foi realizada pela adição de 0,5 mL de amostra a 1 mL de metavanadato de amônio 0,06 mmol L⁻¹ e completado o volume com água destilada para 5 mL. Para o cálculo das concentrações do complexo

formado foi utilizada uma curva de calibração descrita por: $H_2O_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 90,866 \times Abs_{450nm} - 0,549$, com correlação de $R = 0,9990$.

A concentração de ferro foi medida pelo método colorimétrico com 1,10–fenantrolina em 560 nm de acordo com o descrito no item 4.1.1.

Para ambas as análises, foi utilizado um espectrofotômetro Merck Spectroquant® Pharo 100. As alíquotas analisadas foram previamente centrifugadas por 1 minuto a 5000 RPM em uma centrífuga Heraeus modelo Labofuge 200. Por se tratarem de amostras inicialmente coloridas, foi realizada a leitura utilizando um “branco” para evitar a interferência da cor nas análises realizadas.

As amostras de efluente sintético coletadas durante os processos de degradação foram analisadas por COD e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), técnicas descritas a seguir. Para a realização destas medidas, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga VWR modelo Himac CT6E por 3 minutos a 5000 RPM para retirar as possíveis partículas suspensas na solução provenientes da precipitação do Fe^{3+} e do AH.

O Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foi medido em um analisador TC-TOCTN equipado com auto amostrador ASI-V (Shimadzu, model TOC-VCSN) e calibrado com soluções padrão de ftalato de potássio (carbono total) e uma mistura de bicarbonato de sódio/carbonato de sódio (carbono inorgânico). Foi medido o COD no lugar do Carbono Orgânico Total (COT) pois não podemos considerar total se existe uma metodologia de centrifugação prévia, que infere a remoção de parte do carbono que não se encontrava dissolvido na amostra.

O ácido oxálico foi quantificado por CLAE, usando um cromatógrafo líquido VWR Hitachi ELITE LaChrom (Merck-Hitach, Tóquio, Japão) com uma coluna Rezex™ ROA-Organic Acid H^+ (8%) 300 mm x 7,8 mm (Phenomenex) específica para ácidos carboxílicos e eluição isocrática a uma temperatura de 25 °C. A fase móvel foi ácido sulfúrico 0,0025 mol L^{-1} com fluxo de 0,5 mL min^{-1} . Amostras de 10 μL foram injetadas no cromatógrafo e o detector de arranjo de diodos (DAD) foi ajustado a $\lambda = 210$ nm (MOREIRA *et al*, 2014). As alíquotas utilizadas para análise de ácido oxálico foram diluídas utilizando água ultrapura, e filtradas em membranas de Nylon de 0,45 μm . A Tabela 4, página 64, mostra as curvas de calibração e os respectivos coeficientes de correlação. Foram feitas 3 curvas pois como se utiliza uma planilha para os cálculos de concentração de AOx que seleciona automaticamente a melhor curva de calibração pra área de pico encontrada.

Tabela 4. Faixas de calibração do CLAE para o ácido oxálico e suas respectivas equações e coeficientes de correlação.

GAMA	EQUAÇÃO	COEFICIENTE R
Alta	$[AOx] = (A_{\text{pico}} + 29175) / 67002$	0,9989
Intermediária	$[AOx] = (A_{\text{pico}} + 14851) / 63178$	0,9974
Baixa	$[AOx] = (A_{\text{pico}} + 15763) / 28327$	0,9983

A temperatura e o pH foram acompanhados utilizando um pHmetro HANNA HI 4522.

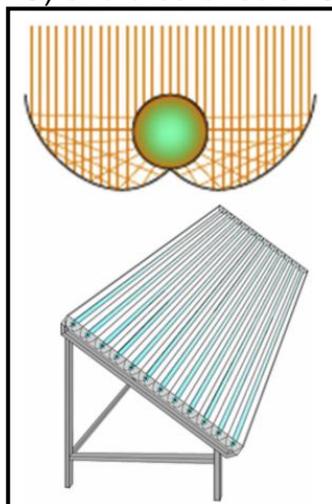
4.1.3. Ensaio em escala piloto

Foi escolhida a melhor condição experimental a partir dos experimentos em escala de bancada, sendo estes $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,8; $T = 30^{\circ}\text{C}$; $[Fe^{3+}]/[AOx] = 1:6$, $[H_2O_2] = 50 - 250 \text{ mg.L}^{-1}$, radiação incidida = $41,3 \text{ W m}^{-2}$. Os ensaios em escala piloto foram realizados em um reator localizado no terraço do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP), Portugal.

4.1.3.1. Esquematização do reator piloto

A planta piloto consistia em um sistema fotocatalítico com coletores parabólicos compostos (CPC), que são captadores estáticos com uma superfície refletora que envolve parte do reator cilíndrico. Este desenho de reator consegue concentrar no reator toda a radiação que chega dentro do chamado “ângulo de aceitação” do captador, ilustrado na Figura 9 , página 65 (DE LA CRUZ, *et al.* 2013).

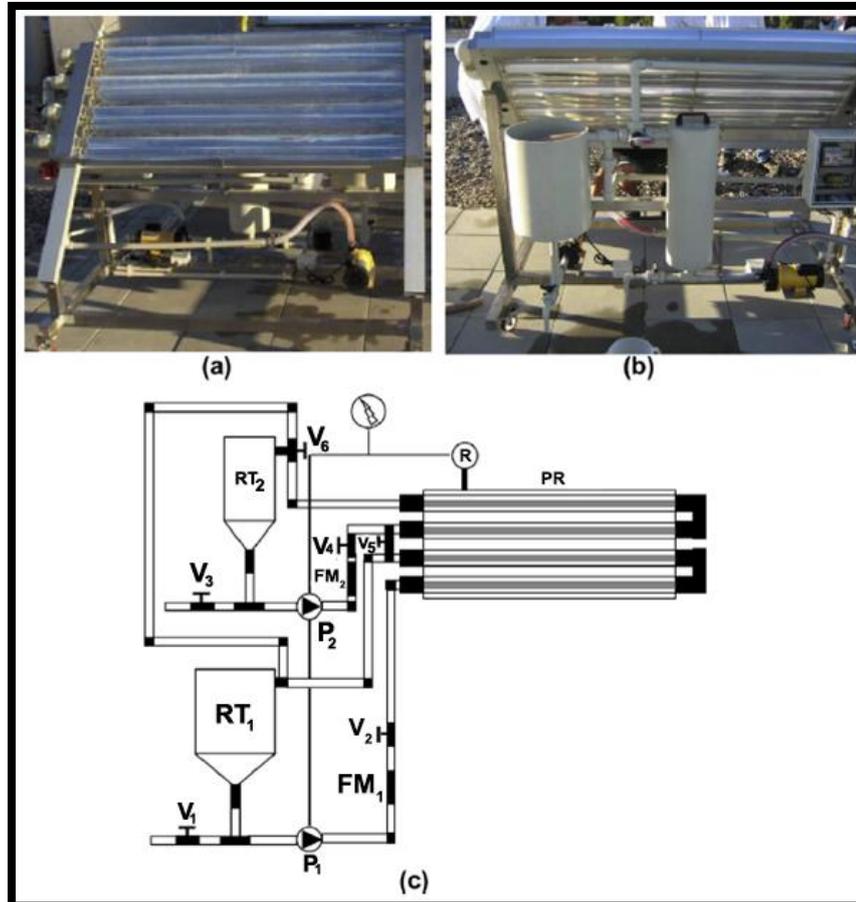
Figura 9. Comportamento da radiação incidente no coletor parabólico composto (CPC) e fotoreator solar CPC.



Fonte: adaptado de SPASIANO *et al*, 2015.

O CPC utilizado era composto de quatro tubos de borossilicato Duran (Schott-Duran tipo 3.3, Alemanha, cut-off a 280 nm, diâmetro interno de 50 mm, comprimento de 1500 mm e espessura de 1,8 mm) conectados em série por junções de polipropileno com seus espelhos CPC em alumínio anodizado suportados em uma estrutura de alumínio orientada para o Sul e inclinada em 41° (terraço do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto, Portugal, $41^\circ 9' N / 8^\circ 37' W$), dois tanques de estocagem de 50 e 100 L, duas bombas de recirculação (20 L/min da ARGAL, modelo TMB), dois medidores de fluxo (Stübe, modelo DFM 165-350), válvulas de polipropileno (FIP) e tubos conectores, operando em regime de batelada. O esquema de montagem da planta pode ser visto na Figura 10, página 66.

Figura 10. Planta piloto (a) vista frontal; (b) vista traseira; (c) esquema do fotoreator: PR – fotoreator, R – radiômetro, P1 e P2 – bombas de recirculação, RT1 (10 L) e RT2 (20 L) – tanques de recirculação, FM1 e FM2 – medidores de fluxo V1 e V3 – válvulas de coleta de amostra e descarga; V2, V4 – controladores de fluxo; V6 e V7 – válvulas de operação.



Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al*, 2011.

A planta piloto pode ser operada de duas maneiras: a) usando a área total dos CPCs ou b) usando a metade dos tubos, tornando possível a realização de duas reações simultâneas sob as mesmas condições experimentais. Neste caso utilizou-se apenas $0,455 \text{ m}^2$ (metade da capacidade total) devido a utilização de amostras sintéticas de ácidos húmicos, que possui um custo alto em sua forma pura, optou-se por trabalhar com 20 L, para economizar padrão e manter a possibilidade de repetição do teste se necessário. A intensidade da radiação solar foi medida por um radiômetro UV global (ACADUS 85-PLS) instalado no mesmo ângulo de incidência de radiação que a planta piloto, o que provêm dados em termos de radiação incidente em W_{UV}/m^2 .

4.1.3.2. Ensaio de biodegradabilidade

Antes de serem realizados os testes biológicos o H_2O_2 , que ainda estiver em excesso nas alíquotas da reação, deve ser removido utilizando-se um pequeno volume de solução de catalase $0,1 \text{ g L}^{-1}$ (2500 U por mg de fígado bovino) após elevar o pH para 6,5 – 7,5. Lembrando que “U” é uma unidade de concentração de atividade enzimática que corresponde à quantidade de enzima que catalisa uma reação com velocidade de formação de 1 micromol de produto por minuto, neste caso o produto sendo o H_2O_2 . Preparou-se um branco de água destilada com a mesma quantidade de catalase adicionada nas amostras para correção das medidas de COD.

Para o ensaio foram coletadas amostras de 250 mL em diferentes tempos da reação de tipo foto-Fenton, sendo que esta retirada dos volumes é levada em consideração nos cálculos de energia acumulada e concentração de H_2O_2 , FTD e AOx durante o experimento, o H_2O_2 residual foi retirado e o pH foi ajustado para 7,0. Estas amostras foram adicionadas em um frasco de vidro de borossilicato, agitados magneticamente no escuro em temperatura de 25°C . Adicionou-se 0,2 g de lodo ativado obtido de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) localizada no Porto, e foram adicionados os nutrientes minerais, apresentados na Tabela 5, para alimentação dos lodos biológicos.

Tabela 5. Soluções e respectivos volumes adicionados como nutrientes nas alíquotas estudadas no teste de Zahn Wellens.

Soluções	Reagentes e concentração	Volume adicionado (mL)
A	62,5 mmol L^{-1} de KH_2PO_4 124,8 mmol L^{-1} de K_2HPO_4 110,6 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9,35 mmol L^{-1} de NH_4Cl	2,4
B	247,6 mmol L^{-1} de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,24
C	91,285 mmol L^{-1} de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,24
D	0,92 mmol L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,24

O experimento controle e o branco foram preparados utilizando glicose (100% biodegradável) como fonte de carbono e água destilada, respectivamente,

com acréscimo suplementar de nutrientes minerais e lodo ativado nas mesmas quantidades adicionadas nas alíquotas do experimento tipo foto-Fenton. Amostras pré-tratadas com foto-Fenton são consideradas biodegradáveis quando a taxa de degradabilidade se encontra acima dos 70% (SILVA *et al*, 2013).

4.2. Estudo com Lixiviado de Aterro Sanitário

4.2.1. Coleta do Lixiviado e características do local de coleta

O lixiviado estudado foi coletado no Aterro Sanitário Municipal de Campo Grande MS, localizado na Avenida Zilá Corrêa Machado - Jardim Corcovado (ou anel rodoviário km 2, Parque do Lageado), Campo Grande - MS, Brasil. Este aterro se encontra atualmente sob os cuidados da empresa CG SOLURB Soluções Ambientais - SPE Ltda, responsável tanto pela coleta de lixo, quanto pelo aterramento do material recebido diariamente. A empresa também é responsável pelo tratamento dos restos do antigo lixão que se localizava onde agora é o Aterro Sanitário.

O sistema de lagoas de estabilização (local de armazenamento temporário) do lixiviado do aterro de Campo Grande é composto por duas lagoas: uma com 800 m³ de armazenamento total e outra com capacidade de armazenamento de 7500 m³ total, sendo que estas são consideradas cheias quando atingem 80 – 90% de seu volume total. As lagoas são compostas por uma manta de impermeabilização de geomembrana de polietileno de alta densidade de espessura de 1 mm para evitar a contaminação do solo. Por sua vez, o aterro é isolado do solo pela mesma membrana, porém com espessura de 2 mm. O lixiviado é escoado do aterro sanitário para as lagoas de estabilização através de caixas de passagem que vão acumulando os líquidos que escoam para as lagoas através da força da gravidade. A Figura 11A, página 69, mostra a lagoa de recepção e a figura 11B mostra o atual cenário do Aterro que ainda está realizando as melhorias e o tratamento do antigo lixão.

O lixo recebido pelo aterro sanitário de Campo Grande é da média de 800 t/dia. As lagoas são utilizadas para manter constante o fluxo de lixiviado enviado para tratamento na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Los Angeles. Parte do lixiviado é reenviado ao aterro para auxiliar a fermentação do material em época de

seca, e durante a época de chuvas a lagoa ajuda a conter os picos de chuva que são imponderáveis nesta época.

O lixiviado semi-estabilizado, que contém o lixiviado estabilizado com o lixiviado escoado diariamente, é então enviado para a ETE Los Angeles para tratamento junto do esgoto comum urbano. O volume é enviado através de uma tubulação de cerca de 500 m de extensão, com vazão máxima de 5 L h^{-1} com média de vazão de 2 L h^{-1} . Para tanto é utilizada uma bomba autoescovante com capacidade de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ com potência de 10 cv, para envio do lixiviado para a ETE. A figura 11C mostra a vista aérea do Aterro e da ETE onde é possível ver que a distância entre eles não é muito grande, sendo viável este sistema de tubulações.

Figura 11. (A) Lagoa de estabilização de lixiviado do Aterro Sanitário de Campo Grande, MS; (B) lixão sendo aterrado e escape de gás metano do aterro novo já fechado; (C) vista aérea do aterro e da ETE Los Angeles.



Fonte: (A) e (B) Autoria própria (2016) e (B) Google Maps.

O lixiviado utilizado em todos os testes foi estocado em ambiente de temperatura controlada variando de 20 a 25°C . Os contêineres eram abertos

periodicamente para verificação da formação de gases durante o tempo de estocagem e medidas de COD foram realizadas para acompanhar se houve alteração nas características iniciais deste parâmetro conforme o passar do tempo. O tempo de estocagem foi o período de 2 meses, necessário para realização de todos os experimentos.

4.2.1.1. Caracterização do lixiviado

Foram realizadas análises de carbono orgânico dissolvido no laboratório do Grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada do INQUI/UFMS utilizando um analisador de Carbono Orgânico Total da Shimadzu modelo TOC-V CPN. As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO_5), condutividade, turbidez, cloreto, nitrogênio total e amoniacal, nitrito, fosfato sólidos totais e dissolvidos foram realizadas no LAQUA/UFMS seguindo as normativas do Standard Methods procedimento 5210 e 5220D do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999) e os metais Al, Ba, Ca, Hg, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Mg e Ni foram analisados no laboratório de análises do IMASUL por espectroscopia de absorção atômica em chama.

O teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) consistiu na digestão de um volume de 2,5 mL de amostra com 1,5 mL de solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com $HgSO_4$ de concentração $0,1125 \text{ mol L}^{-1}$, para evitar interferência de cloretos, e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado com catalisador sulfato de prata ($5,5 \text{ g Ag}_2SO_4/\text{kg H}_2SO_4$) em um tubo de vidro (Hach) próprio para a digestão das amostras. O tempo de digestão foi de 2 h a 150°C em um digestor de bloco onde todas as amostras foram tratadas da mesma maneira. Após o período de resfriamento das amostras as mesmas foram transferidas para erlenmeyers onde foram adicionadas 3 gotas do indicador Ferroin (solução contendo 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada e 695 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em água destilada para um volume de 100 mL). As amostras foram tituladas com sulfato ferroso amoniacal (FAS) com concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir o ponto de viragem (coloração amarelo pálido).

O cálculo das concentrações de DQO se fez utilizando uma equação que relacionou os valores do volume de FAS usado para a leitura do branco (A), e o volume de FAS utilizado na titulação da amostra lida (B) com a concentração do

FAS padronizado (M) e a massa em miliequivalentes do oxigênio vezes o fator de conversão de mL para L, tudo isso dividido pelo volume de amostra digerido, como pode ser visto na Equação 12:

$$DQO(mgO_2L^{-1}) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V_{amostra}} \quad (12)$$

Se for necessária a diluição da amostra o resultado obtido da equação 11 deverá ser multiplicado pelo fator de diluição pertinente a cada amostra (APHA, 1999).

Para realizar o teste de Demanda Bioquímica de Oxigênio, é necessário que as amostras e/ou diluições esteja com pH entre 6,5 e 7,5. O método consiste em preencher com amostra um frasco até que transborde evitando a formação de bolhas no processo. Água contendo os nutrientes (NH_4Cl , $MgSO_4$, $FeCl_3$, $CaCl_2$) é aerada por cerca de duas horas. O teste é feito em duplicatas sendo que a primeira é lida no primeiro dia e a segunda é lida após transcorrido cinco dias de incubação em temperatura controlada de 20°C. O uso de sementes de microorganismos pode ser necessário, porém em se tratando de amostras de lixiviado sanitário não foi necessário.

O resultado de DBO_5 é determinado pela diferença do oxigênio dissolvido medido no primeiro dia (D_1) e o oxigênio medido após 5 dias (D_5), utilizando a Equação13 (APHA, 1999).

$$DBO_5(mg O_2 L^{-1}) = \frac{D_1 - D_5}{V_{amostra}} \quad (13)$$

A análise da turbidez foi feita com o aparelho turbidímetro, Thermo Scientific, modelo orion AQUAfast, A análise da condutividade foi feita com um condutivímetro Hach modelo sension5.

4.2.2. Estudo da coagulação por diferentes agentes coagulantes

O processo de coagulação de efluentes é responsável por uma boa remoção do COD presente. Foram estudados três coagulantes diferentes a fim de

observar qual deles se adaptaria melhor na remoção da carga orgânica em relação à concentração de coagulante utilizada. Também foi levada em consideração a turbidez final da solução devido à sua capacidade de influenciar na degradação por POAs.

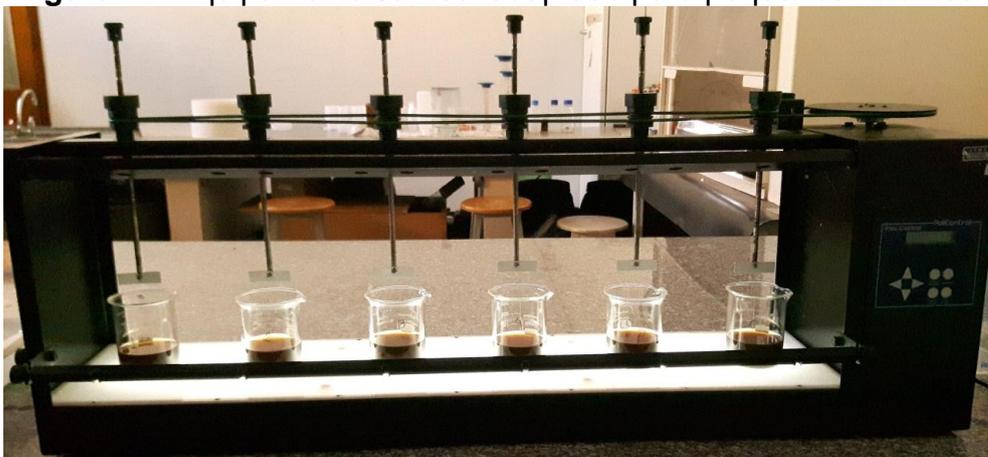
4.2.2.1. Ensaio Jar Test

Os ensaios de coagulação foram realizados nos recipientes teste com agitação controlada levando em consideração a velocidade e o tempo de atuação. Para os ensaios foram utilizados dois Jar Test modelo Floc Control da PoliControl com capacidade de seis frascos cada, como pode ser visto na Figura 12.

O arranjo de velocidade foi utilizado baseando-se no trabalho de SILVA et al. 2016, onde o autor também utilizou lixiviado como efluente, porém o mesmo possuía características físico-químicas diferentes, visto que os valores destes parâmetros variam conforme a localização do local de coleta.

Após a adição do coagulante a solução foi mantida sob agitação com velocidade de 120 RPM por 5 min para a coagulação. Em seguida, a velocidade foi reduzida para 20 RPM para a formação dos flocos, o que permaneceu por 20 min, e por fim deixou em repouso por 60 min para que a decantação dos flocos acontecesse de forma natural.

Figura 12. Equipamento Jar test adaptado para pequenos volumes.



Realizaram-se testes de coagulação com três diferentes coagulantes já descritos na literatura, sendo estes, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Vetec) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, Vetec). Para cada coagulante foram testadas seis diferentes

concentrações a fim de encontrar a melhor concentração de coagulante levando em consideração dois fatores: a maior remoção de carga orgânica e a menor concentração de coagulante. As concentrações utilizadas foram: 240, 400, 500, 600 700 e 800 mg L⁻¹ do íon coagulante (SILVA *et al*, 2016).

Os experimentos de coagulação utilizando sulfato de alumínio e o sulfato ferroso como coagulante foram testados em pH fixo de 8,0 ±0,4. O cloreto férrico foi analisado em dois pHs diferentes: 3,0 e 6,0 (AMOR *et al*, 2015); afim de avaliar qual pH de trabalho seria mais eficiente para a remoção da carga orgânica, visto que para o tratamento por foto-Fenton optou-se por trabalhar com um pH próximo à 3,0.

4.2.2.1.1. Análise dos parâmetros físico-químicos pós-tratamento por coagulação

Para avaliar a eficiência dos coagulantes testados levaram-se em consideração os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade, turbidez, DQO, DBO₅ e COD. Estes parâmetros foram analisados para comparar o lixiviado bruto e após o mesmo ser submetido ao processo de coagulação. Os testes seguiram os métodos do Standard Methods e, exceto o COD que foi realizado no LP6/INQUI/UFMS, foram realizados no LAQUA/UFMS. Para a medida de turbidez usou-se um turbidímetro da Thermo Scientific modelo orionAQUAfast, a condutividade foi medida em um condutivímetro da Hach modelo sension5 e o pH foi medido utilizando um pHmetro da TECNAL, modelo TEC-3MP

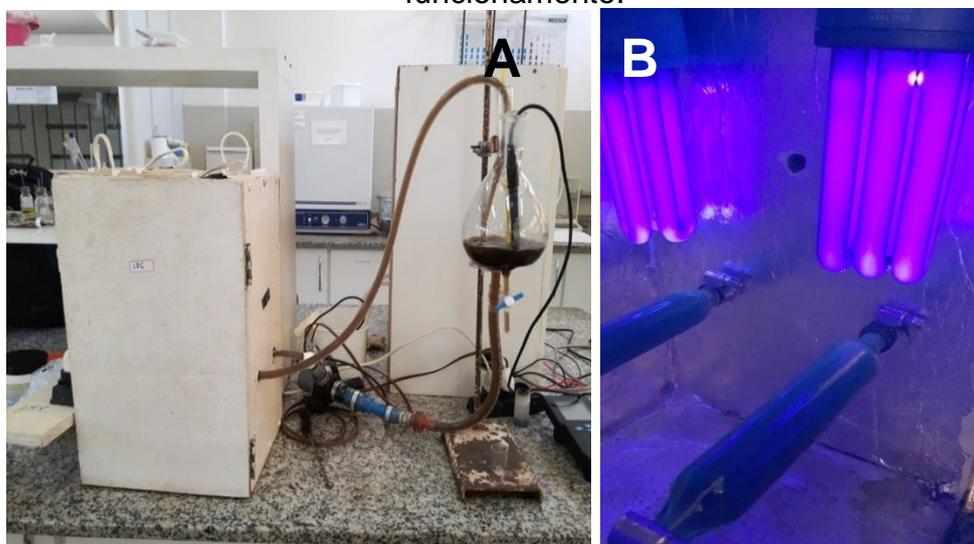
4.2.2.2. Montagem do reator para os processos de degradação em escala de bancada

Um reator em escala de bancada foi montado no LP6/INQUI/UFMS para realizar a degradação dos lixiviados após serem submetidos à coagulação como pré-tratamento. Os experimentos foram realizados com as amostras de lixiviado tratadas com as concentrações dos três coagulantes consideradas como ótimas dentre as concentrações do intervalo de concentrações estipulado em 4.2.2.1.

Como fonte de radiação foram utilizadas duas lâmpadas de luz negra (TechLux, Potência total igual a 54W), em paralelo uma em relação a outra, posicionadas na parte superior da caixa (Figura 13B). Como reator fotoquímico

foram utilizados dois tubos de vidro de borossilicato com diâmetro externo de 26 mm, 2 mm de espessura e comprimento de 125 mm, interligados por mangueiras transparentes de PVC flexível. Estes tubos foram posicionados transversalmente às lâmpadas. Este aparato experimental possui um reservatório externo com capacidade máxima de 2 L (Figura 13A), onde foi realizado o monitoramento da temperatura e pH *in situ*, bem como a adição dos reagentes durante a reação e também a coleta das amostras para análise.

Figura 13. (A) Vista externa do reator de bancada, (B) vista interna do reator em funcionamento.



Fonte: autoria própria (2016).

4.2.2.2.1. Monitoramento dos parâmetros de controle dos experimentos

Durante os experimentos foram monitorados os seguintes parâmetros: pH, Temperatura, COD, H_2O_2 e Ferro Total Dissolvido (FTD).

Para o monitoramento da temperatura foi utilizado um termômetro de mercúrio comum e para a medida de pH foi utilizado um multiparâmetros portátil (Hach, modelo SensION1).

O monitoramento do COD foi realizado em um analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu modelo TOC-V CPN.

A concentração de H_2O_2 (na faixa de 50 – 250 $mg L^{-1}$) durante os experimentos foi determinada por espectroscopia UV-visível seguindo a mesma metodologia descrita no tópico 4.1.1.2. Para o cálculo das concentrações do

complexo formado entre H_2O_2 e metavanadato de amônio foi utilizada uma curva de calibração descrita por: $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = (\text{Abs}_{450\text{nm}} - 0,0062)/0,0077$, com correlação de $R = 0,9973$. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro T80+ UV/Vis da PG Instruments Ltd.

A concentração de ferro residual foi medida pelo método colorimétrico com 1,10-fenantrolina como complexante em 560 nm de acordo com o descrito no item 5.1.1. E a curva de calibração usada foi $\text{FTD (mg L}^{-1}\text{)} = (\text{Abs}_{560\text{nm}} - 0,0212)/0,132$ com $R = 0,9995$. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro da KASUAKI.

As alíquotas em diferentes tempos de amostragem foram coletadas e previamente centrifugadas por um minuto a 5000 RPM em uma centrífuga Daiki, modelo DT 20000 BI. Por se tratarem de amostras inicialmente coloridas foi realizada a leitura utilizando um “branco” que consiste de uma amostra sem o complexante, para evitar a interferência da cor nas análises realizadas.

4.2.3. Estudo da degradação do lixiviado utilizando radiação solar em escala piloto

Usar energia gratuita e renovável foi o principal foco deste trabalho então, por isso, foram realizados ensaios com radiação solar para diminuir os gastos intrínsecos dos POAs e também viabilizar a possibilidade da instalação de uma planta de pré-tratamento do lixiviado no local das lagoas de estabilização.

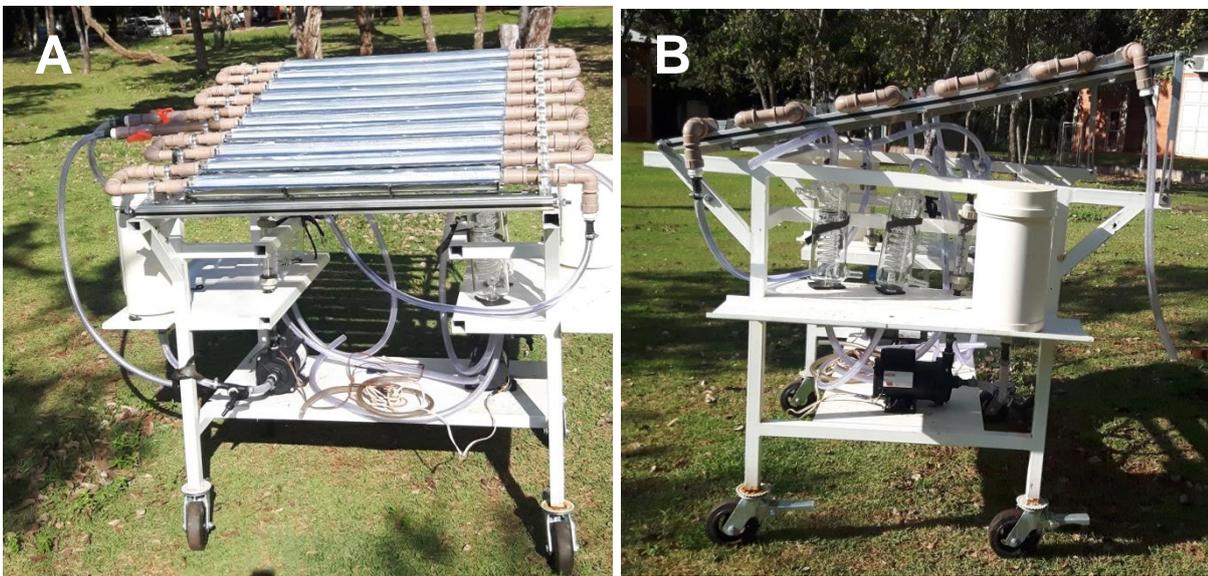
4.2.3.1. Montagem do reator solar

O reator solar (Figura 14, página 72) constitui de coletores parabólicos compostos (CPC) formados por dez tubos de vidro borossilicato (diâmetro interno de 28 mm, comprimento de 851 mm e espessura de 4 mm) conectados em série por junções de polipropileno (Figura 14A). Os CPC foram colocados sobre espelhos em alumínio anodizado suportados em uma estrutura de alumínio orientada para o Leste e inclinada em 15° (gramado lateral ao LP6 no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brasil, $20^\circ 30' 20,6''\text{S}$ $54^\circ 37' 02,1''\text{W}$). O aparato experimental contém dois tanques de estocagem de 20L, duas bombas de recirculação (Dancor, CP-4R, $\frac{1}{4}$ cv M), dois medidores de fluxo

(1200 L h⁻¹), válvulas de polipropileno e tubos conectores, operando em regime de batelada (Figura 12B). A inclinação do CPC está ligada diretamente ao grau de latitude onde se localiza o reator. Esta inclinação deve ser igual ao ângulo da latitude para interceptar 70% da radiação solar total anual (GÁLVEZ, 2001).

A planta piloto pode ser operada de duas maneiras: usando a área total dos CPCs (40L) ou usando a metade dos tubos (20L), tornando possível a realização de dois experimentos simultâneos sob as mesmas condições experimentais. Neste caso utilizou-se apenas 0,3743 m² (metade da capacidade total). A intensidade da radiação solar foi medida por uma célula de calibração de radiação solar de 1 cm² de área para medida de radiação global, isto é, toda a faixa de radiação mostrada na Figura 3, página 46, adaptada a um voltímetro PC_{LAB} da V&A Instruments, que fazia a correspondência de 100 mV para 1 sol que corresponde a 100 mW cm⁻². Este aparato foi instalado no mesmo ângulo de incidência de radiação que a planta piloto, para obter os dados de radiação emitida pelo sol *in situ* no momento dos experimentos.

Figura 14. Vista (A) frontal e (B) lateral do Reator em escala piloto do LP6/INQUI/UFMS.



Fonte: autoria própria (2017)

4.2.3.2. Testes Biológicos

4.2.3.2.1. Testes de biodegradabilidade anaeróbio e aeróbio

Testes de biodegradabilidade foram realizados utilizando microrganismos aeróbios e anaeróbios para verificar qual tipo de lagoa biológica ou se ambas seriam ideais para o pós-tratamento das amostras, que foram numeradas conforme mostrado na Tabela 6. Este código numérico foi usado para ambos os testes.

Tabela 6. Código numérico e descrição das amostras, utilizado nos testes de biodegradabilidade conforme método de tratamento.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
BRUTO	Lixiviado Bruto
TFF_B	Lixiviado Bruto tratado com tipo foto-Fenton
TFFAOx_B	Lixiviado Bruto tratado com tipo foto-Fenton auxiliado por AOx
COAG	Lixiviado coagulado com Fe ³⁺
TTF_C	Lixiviado coagulado com Fe ³⁺ tratado com foto-Fenton

4.2.3.2.1.1. Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)

Os testes foram realizados em duplicata com cinco alíquotas de amostras de tratamentos diferentes como mostrada na Tabela 7 do tópico 4.2.3.2.1. O teste consistiu na adição da massa de inóculo calculada em um volume de 200 mL de amostra previamente diluída para chegar a uma concentração próxima a 260 mg O₂ L⁻¹ de DQO. Os frascos então são fechados com uma tampa que possui um septo por onde a amostra será coletada com agulhas e seringas a fim de não deixar que a atmosfera dentro do mesmo seja alterada.

A coleta de amostras ocorreu no período de 15 dias, em que foram coletadas alíquotas a cada três dias, com exceção que a última coleta foi realizada depois de transcorrido 5 dias. O acompanhamento da degradação da matéria orgânica foi feita por análise da DQO seguindo a metodologia do Standard Methods, como descrito no item 4.2.1.1, página 63. Os ensaios de DQO foram todos realizados no LAQUA/UFMS. O substrato (inóculo) anaeróbio utilizado foi coletado na lagoa de tratamento biológico da indústria FEMSA/Coca-cola, localizado em

Campo Grande-MS e cedido pelo Laboratório de Efluentes (LabE) da FAENG/UFMS. Os experimentos foram realizados em uma sala com temperatura controlada a 30°C, necessária para a manutenção das colônias de microrganismos.

4.2.3.2.1.2. Teste de Zahn Wellens

O procedimento para o teste de Zahn Wellens, que é o teste de biodegradabilidade com colônias aeróbia foi realizado de acordo com o especificado no tópico 4.1.3.2. O inóculo utilizado para os experimentos foi cedido também pelo LabE da UFMS e é proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Los Angeles da Águas Guariroba, localizada na cidade de Campo Grande-MS.

Para a realização deste teste foram feitas análises simultâneas dos pontos finais (180 min) dos diferentes experimentos descritos na Tabela 7 do tópico 4.2.3.2.1. Isto foi realizado para comparar todos os processos nas mesmas condições experimentais. Esta abordagem da amostragem foi diferente do ensaio realizado com efluente sintético de ácidos húmicos, onde as alíquotas analisadas foram coletadas de um único experimento, pois neste caso não foram realizados experimentos comparativos. Os experimentos foram realizados no LabE nas mesmas condições de temperatura e umidade ambiente do experimento de AME descrito no item 4.2.3.2.1.1.

4.2.3.2.2. Ecotoxicidade aguda

4.2.3.2.2.1. Teste com *Lactuca sativa*

Para este teste utilizou-se sementes de Alface Boston Branca (ISLA MULTI, 99,9%). As sementes foram obtidas sem a adição de defensivos agrícolas, visto que os mesmos podem interferir na análise. Neste teste foi determinada a toxicidade do efluente bruto e coagulado, pré e pós-tratamentos (Tabela 6), em diversas concentrações a fim de obter a concentração em que a amostra torna atóxico para a espécie testada.

O teste foi realizado em cinco réplicas em seis concentrações: 100; 50; 25; 12,5; 6,25 e 3,125 em % (v/v), e um controle definido como branco constituído somente de água ultrapura. O teste foi realizado em placas de Petri contendo papel

de germinação. Neste papel foi adicionado um volume de 3 mL de cada concentração da amostra em estudo. Em seguida foram colocados 20 sementes de alface. As placas foram fechadas e deixadas em ambiente com pouca luz por um período de 72 horas. No final deste período foram realizadas as leituras dos resultados, que consistiu na medida do tamanho obtido das radículas e caulículas das sementes que germinaram, bem como a quantidade de sementes que não foram germinadas.

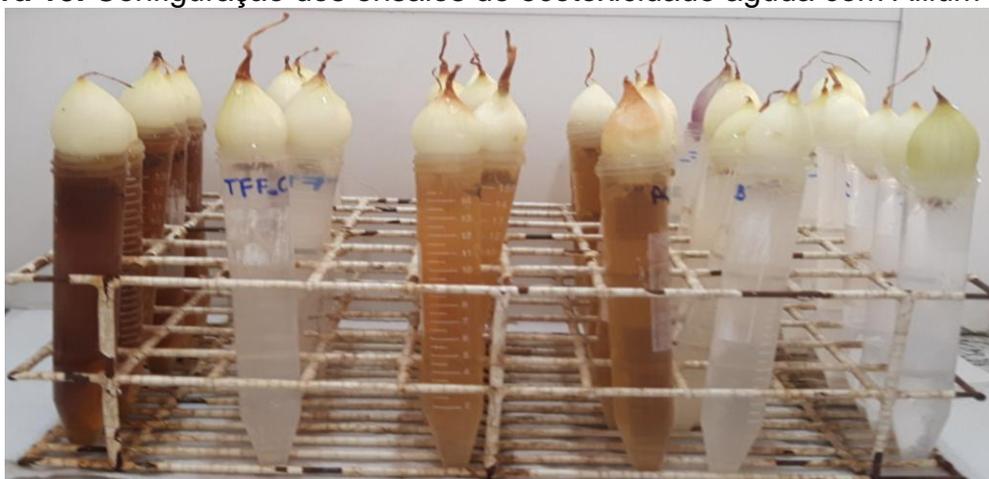
Os dados obtidos foram tratados estatisticamente para análise dos resultados. A análise de variância dos dados foi realizada utilizando os testes F e de Tukey.

4.2.3.2.2. Teste com *Allium cepa*

O teste foi realizado em 5 réplicas nas concentrações de 100% e 50% (v/v). Um padrão de água mineral foi utilizado como controle de crescimento das raízes.

As raízes secas das cebolas foram removidas para exposição das células novas às soluções. Inicialmente os bulbos são mantidos com as células submersas em água mineral por um período de 24h para estimular o crescimento das novas raízes. Após este período, as raízes novas foram expostas às soluções descritas na tabela 6 (página 75) e ao controle de água mineral pelo período de 48h, em um ambiente protegido da incidência direta de luz e temperatura ambiente (KLAUCK, RODRIGUES & SILVA, 2015), como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15. Configuração dos ensaios de ecotoxicidade aguda com *Allium cepa*.



Os resultados são obtidos através da medida do comprimento das 3 maiores raízes de cada bulbo são medidas, das quais é feita uma média simples que foi comparada com os resultados obtidos no controle.

4.2.3.2.2.3. Teste com *Artemia salina*

Para os testes com *Artemia salina*, primeiramente foi necessário eclodir os ovos em ambiente salino com concentração de sal marinho a $\pm 30 \text{ g L}^{-1}$. Todas as diluições e soluções concentradas foram padronizadas com a mesma concentração salina que o meio de eclosão e seu pH foi levado para a faixa de 8,0 a 10,0. Os testes foram realizado em triplicata em uma placa de acrílico com 5 indivíduos por poço, como disposto na Figura 16.

Figura 16. Disposição das concentrações nas placas de teste para *Artemia salina*



Foram realizados testes nas concentrações: 100; 50; 25; 12,5; 6,25 e 3,125 em % (v/v), e um controle de água mineral também com sal marinho adicionado, como controle. Os resultados foram analisados através da comparação da população viva e morta de indivíduos e o IC_{50} foi calculado utilizando o software Trimmed Spearman-Karber Method versão 1.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos com Ácidos Húmicos isolados

5.1.1. Estudo da interação AH e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Com base em testes anteriores com lixiviado realizados por VILAR e colaboradores (2012) e levando em consideração que o mesmo possui quantidades significativas de AH, escolheu-se a concentração de 60 mg L^{-1} de Fe^{2+} como concentração inicial para os testes, devido à carga orgânica em estudo ser menor do que a encontrada comumente nos lixiviados e sem saber o quanto desta era realmente ácidos húmicos.

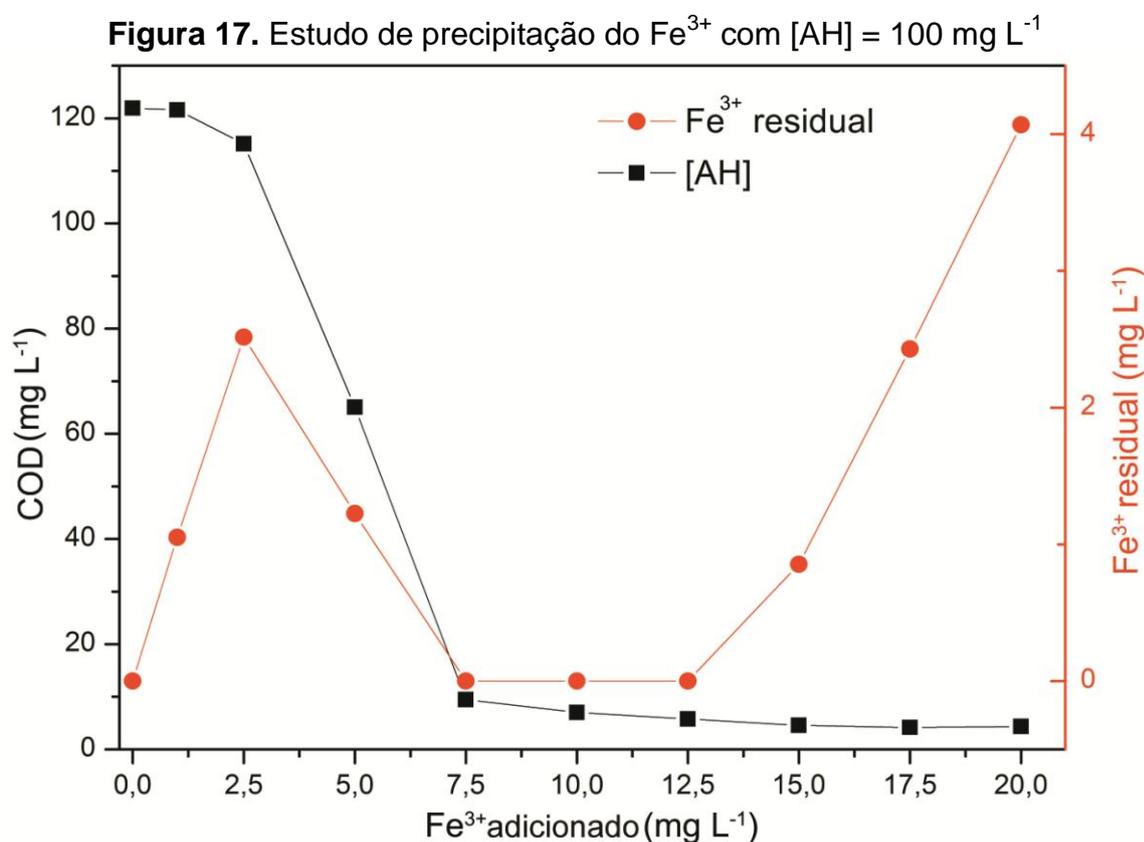
No experimento realizado pelo processo de foto-Fenton foi observada a precipitação da amostra. Inicialmente, pensou-se em realizar uma comparação com duas espécies de ferro: Fe^{2+} e Fe^{3+} . No entanto, quando realizados os experimentos notou-se a precipitação do AH com ambas espécies. Deste modo, a alternativa foi utilizar o ferro complexado com um auxiliar orgânico, sendo assim, necessário a utilização do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro, mantendo a concentração inicial de 60 mg L^{-1} de Fe^{3+} de acordo com os estudos de VILAR e colaboradores (2012).

Realizou-se, então, um experimento de precipitação de AH com Fe^{3+} para verificar a quantidade de Fe^{3+} necessária para que ocorresse total precipitação dos AH. Foi adicionado primeiramente o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, visto que o mesmo já contribuía para a redução do pH inicial das amostras de AH (que se encontravam em pH a cerca de 8,0) para a faixa de pH podendo variar de 3,0 a 6,0 conforme a quantidade de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionada.

Os testes de precipitação tiveram a finalidade de comprovar a forte interação entre o AH e o Fe^{3+} e verificar a quantidade necessária para precipitação total. Como o AH não possui uma estrutura fixa (variando de acordo com o local ou método no qual é formado) não é possível estipular uma razão Fe:AH de interação, podendo apenas ter uma estimativa da razão baseada em proporções de massa.

Na Figura 17, página 82, apresentamos um gráfico que relaciona o COD relativo ao AH em função do Fe^{3+} adicionado nas amostras e, também, o Fe^{3+} residual, ou seja, o ferro em solução, (eixo Y em vermelho na Figura 17) em

comparação com o Fe^{3+} adicionado. No início pode se observar que a concentração de Fe^{3+} residual é semelhante à concentração de Fe^{3+} adicionada, provavelmente devido à pouca concentração de Fe^{3+} no meio reacional disponível para interagir com o AH em solução. No intervalo das concentrações de Fe^{3+} adicionado de 7,5 a 12,5 mg L^{-1} , verifica-se que não é possível a detecção de Fe^{3+} residual (dissolvido em solução) e continua-se a verificar o decaimento da concentração de COD. Após o ensaio com concentração de 12,5 mg L^{-1} de Fe^{3+} adicionados à solução, pôde-se observar que a concentração de Fe^{3+} residual começa a aumentar, sempre mantendo a diferença entre o adicionado e o residual como os 12,5 mg L^{-1} de Fe^{3+} que precipitam totalmente o AH.



Para analisar qualquer tipo de proporção de interação entre Fe^{3+} e AH deve-se levar em conta que uma das possibilidades é a capacidade do AH se comportar como um complexo polidentado, se rearranjando de forma a maximizar o número de sítios ativos conforme encontra uma maior concentração de Fe^{3+} , até chegar ao seu ponto de ocupação total, neste caso, quando foi adicionado 12,5 mg L^{-1} de Fe^{3+} (onde a razão $\text{AH}/\text{Fe} = 8$).

5.1.2. Ensaios em escala laboratorial

A radiação UV solar é um parâmetro essencial para a avaliação correta dos dados obtidos durante experimentos fotocatalíticos em plantas piloto de descontaminação de água. Uso de tempo como unidade de cálculo pode gerar má interpretação de resultados pelo fato de o reator consistir de elementos iluminados (CPC) e não iluminados (reservatório).

Um método matemático para o tratamento dos dados obtidos em experimentos solares reais usa uma relação entre tempo experimental (t_e), volume da planta (V_p), área do coletor (A_{CPC}) e a densidade de potência ($I = W_{UV} m^{-2}$) medida em um radiômetro específico. A equação gerada por estas relações (Equação 14) nos dá a quantidade de energia acumulada Q_{UV} (por unidade de volume – $kJ_{UV} L^{-1}$) do início do tratamento até cada amostra que é coletada (MALATO *et al*, 2006).

$$Q_{UV} = \frac{Q_{UV-1} + \Delta t_e I A_{CPC}}{V_p} \quad (14)$$

aonde Q_{UV} é a energia acumulada na amostra a ser calculada, e Q_{UV-1} a energia acumulada da amostra anterior.

Como exemplo, observa-se abaixo, o cálculo baseado nos dados da planilha mostrada na Figura 49 do anexo (página 153), e utilizando a equação 14, para o intervalo de 30 – 45 minutos de reação onde temos $Q_{UV-1} = 0,37 kJ_{UV} L^{-1}$, $\Delta t_e = 900$ s, $I = 21 W m^{-2}$, $A_{CPC} = 0,0233 m^2$ e $V_p = 1,2 L$.

$$\begin{aligned} Q_{UV} &= Q_{UV-1} + \Delta t_e \cdot I \cdot A_{CPC} / V_p \\ Q_{UV} &= 0 + 900 \cdot 21 \cdot 0,0233 / 1,2 / 1000 \\ Q_{UV} &= 0,73 kJ_{UV} L^{-1} \end{aligned}$$

Utilizando esta metodologia foram montados os gráficos para estudo dos ensaios realizados, tanto em escala laboratorial, como no ensaio em planta piloto.

5.1.2.1. Concentração de Fe^{3+} e proporção de Ácido Oxálico (AOx)

Na Figura 18, página 85, são apresentados os gráficos referentes ao desenvolvimento do ensaio foto-Fenton e das reações assistidas pelo ligante orgânico auxiliar AOx nas proporções de 1:3 e 1:6 AOx: Fe^{3+} em função da energia absorvida (Q_{UV}) para as seguintes variáveis: COD (Figura 18A), [AOx] (Figura 14B), H_2O_2 consumido (Figura 18C) e ferro total dissolvido, FTD (Figura 18D)

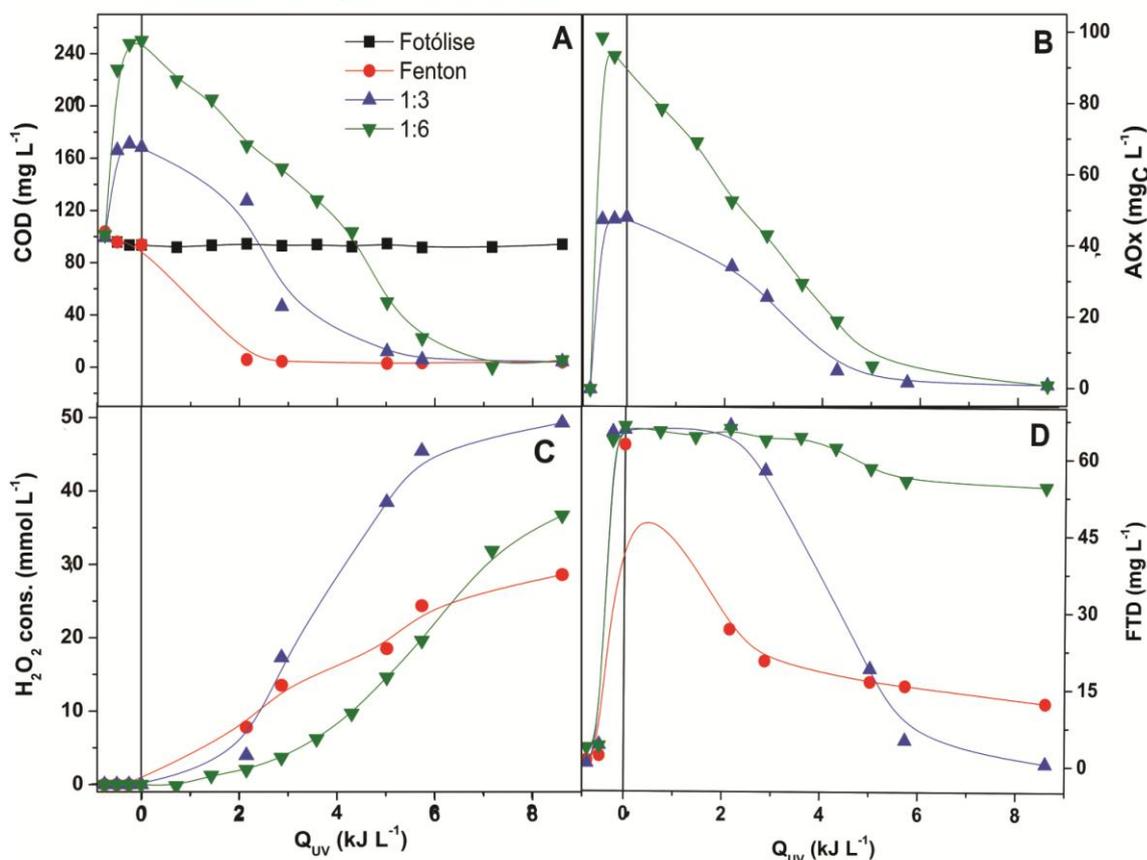
Inicialmente pode se observar nas figuras 18A e 18B que todas as curvas apresentaram concentrações próximas de zero, obtendo no final Q_{UV} igual a 7kJ L^{-1} para o monitoramento por COD e AOx presentes no meio reacional, respectivamente, levando à interpretação errônea que todas as reações eram efetivas.

Analisando a figura 18D é possível observar o decaimento da concentração de FTD, principalmente para o experimento de foto-Fenton, provavelmente devido à interação entre Fe e AH como observada no item 5.1.1. A precipitação dos AH foi observada visualmente (precipitado de coloração castanho escura característica dos AH) durante o experimento logo de início, antes do consumo de 2kJ L^{-1} de energia.

Já no caso do experimento realizado com auxiliar orgânico na proporção 1:3 é observado que a variação na concentração do Fe^{3+} se inicia por volta dos 4kJ L^{-1} de energia absorvida, quando é observado na figura 18B que houve o consumo quase completo do AOx em solução. Nas Figura 18C e 18D, podemos observar que, simultaneamente com a queda da concentração de FTD, há um aumento no consumo de H_2O_2 no experimento com razão 1:3 AOx, este aumento se deve à precipitação do AH deixando os radicais HO^\bullet livres para sofrerem reações de recombinação e degradação, como ilustradas nas equações 15 a 17 (MELO *et al*, 2009):



Figura 18. Mineralização de uma solução de AH pela reação tipo foto-Fenton e tipo foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[AH]=100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=60 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $T=30^\circ\text{C}$, $I= 41,3 \text{ W m}^{-2}$.



Além da confirmação visual da precipitação dos AH, que foi confirmado também pelos resultados dispostos na Figura 18D, foi realizado um teste em que o pH das amostras foi neutralizado e a mesma foi homogeneizada e centrifugada novamente para realização de novas medidas de COD, neste caso foi observado um aumento dos valores como apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação dos valores de COD em pH reacional e pH neutro para observação da matéria orgânica precipitada no final dos experimentos com e sem auxílio de AOX.

Experimento	COD (mg L ⁻¹)	
	pH 2,8	pH neutro
Sem Aox	3,0	50,0
Fe ³⁺ /AOx – 1:3	4,0	20,0
Fe ³⁺ /AOx – 1:6	5,0	7,0

Analisando os resultados da Tabela 7, verifica-se que houve uma diferença muito grande na concentração de COD das amostras que apresentaram precipitação do AH durante os experimentos. Isto porque, após a elevação do pH para próximo do neutro, verificou-se a ressolubilização dos AH disponibilizando em solução a carga orgânica anteriormente precipitada.

Pelos resultados obtidos, observou-se que o experimento realizado utilizando a razão 1:6 de AOX não apresentou variação significativa na concentração de FTD e os ensaios de COD não tiveram diferenças significativas, caindo dentro do erro esperado do analisador de carbono orgânico total utilizado para medição do COD ($\pm 1 \text{ mg L}^{-1}$), uma vez que o AOX manteve-se disponível durante todo o tempo de reação não houve possibilidade de precipitação do AH antes de sua mineralização.

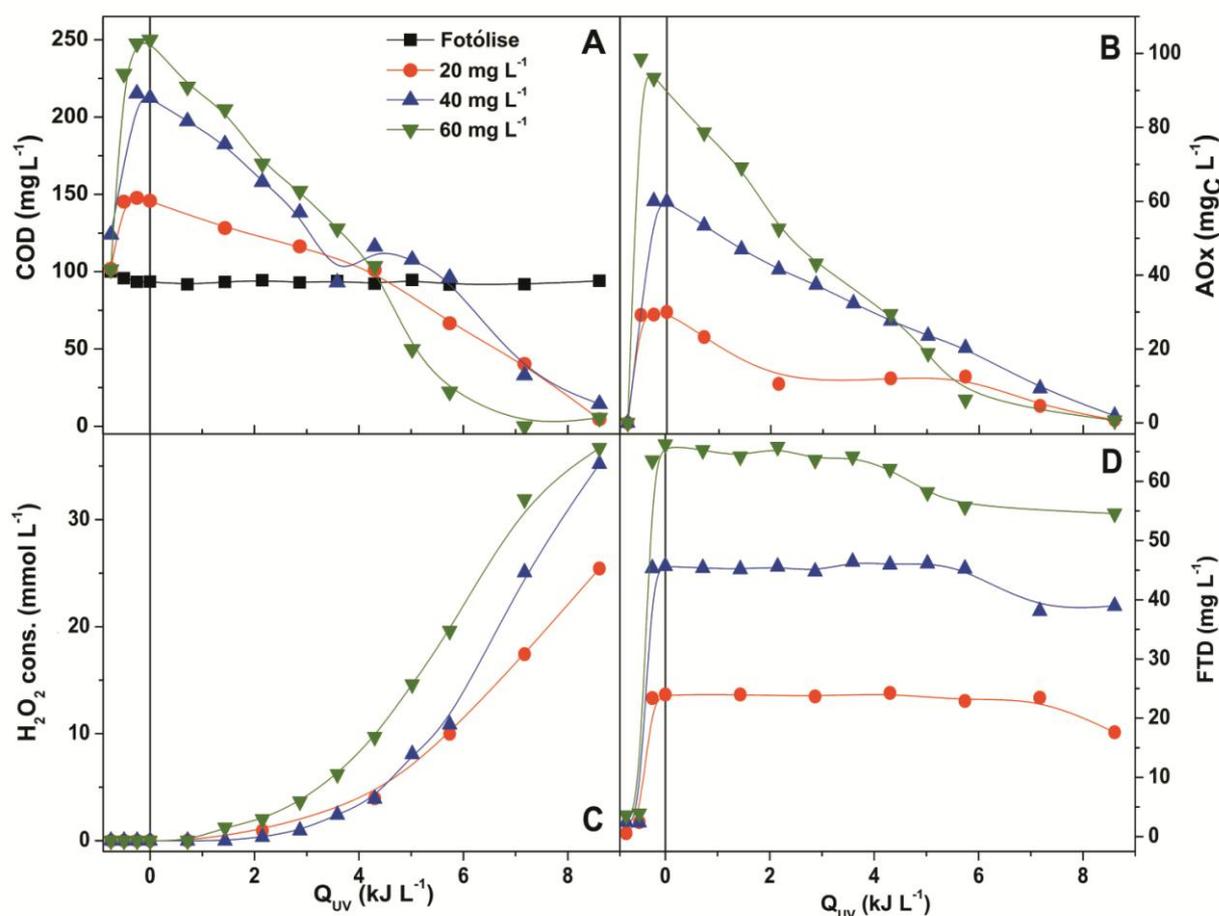
De acordo com a literatura, os resultados mostrados na Tabela 7 podem ser explicados pelo fato dos ácidos carboxílicos (e carboxilatos) interagirem com as moléculas de AH formando ligações de hidrogênio entre eles. Interações estas que podem modificar as ligações de hidrogênio pré-existentes entre moléculas de AH quebrando forças hidrofóbicas, conseqüentemente deixando espaços livres para que os carboxilatos penetrem nos agregados de AH, com isso a interação dos carboxilatos com AH permite a desagregação e conseqüente melhora na solubilidade dos AH (BRIGANTE, ZANINI & AVENA, 2009).

Os ânions caboxilatos também podem agir como ligantes de metais, como o Fe^{3+} , fazendo com que as ligações dos grupos funcionais do AH previamente ocupadas pelos metais sejam trocadas por ligações com as moléculas reagentes favorecendo a dissolução (BRIGANTE, ZANINI & AVENA, 2009). A utilidade do AOX como ligante do Fe^{3+} no ferrioxalato também é de grande importância para o processo foto-Fenton, como visto no item 1.2.4.

Como pode ser verificado na figura 18D, utilizando a razão 1:6 de AOX não ocorre mudança considerável na concentração de FTD, deste modo buscou-se realizar um estudo com menores concentrações de Fe^{3+} para avaliar se uma menor concentração manteria o mesmo perfil de reação. Deste modo, foram escolhidas as concentrações de 20 e 40 mg L^{-1} para fins de comparação com os 60 mg L^{-1} utilizados no estudo anterior. Estes resultados estão apresentados na Figura 19, página 87.

O COD é apresentado na Figura 19A, em que se verifica diferenças significativas na concentração devido à presença do AOx que aumenta a carga orgânica. Esta diferença fica mais nítida na Figura 19B onde são apresentadas as curvas relativas às diferentes concentrações de AOx, que são proporcionais às quantidades de Fe^{3+} e não à concentração de AH que sempre se manteve a 100 mg L^{-1} .

Figura 19. Influência da concentração de Fe^{3+} na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato com $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $\text{pH} = 2.8$, $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41,3 \text{ Wm}^{-2}$.



Através dos resultados mostrados nas Figuras 19A e 19B, onde foi possível observar que tanto com concentração de 60 quando 40 mg L^{-1} de FTD foi possível obter uma boa mineralização da matéria orgânica presente, e devido a isso foi escolhida a concentração de 40 mg L^{-1} como base para os estudos posteriores, principalmente por causa da redução da quantidade de FTD utilizada mas também devido ao bom controle em relação à temperatura, pH e quantidade de H_2O_2

adicionado, como observou-se na Figura 19C, onde vemos que o consumo foi menor durante toda a reação e só tornou-se equivalente no ponto final, onde a quantidade de COD já era muito pequena.

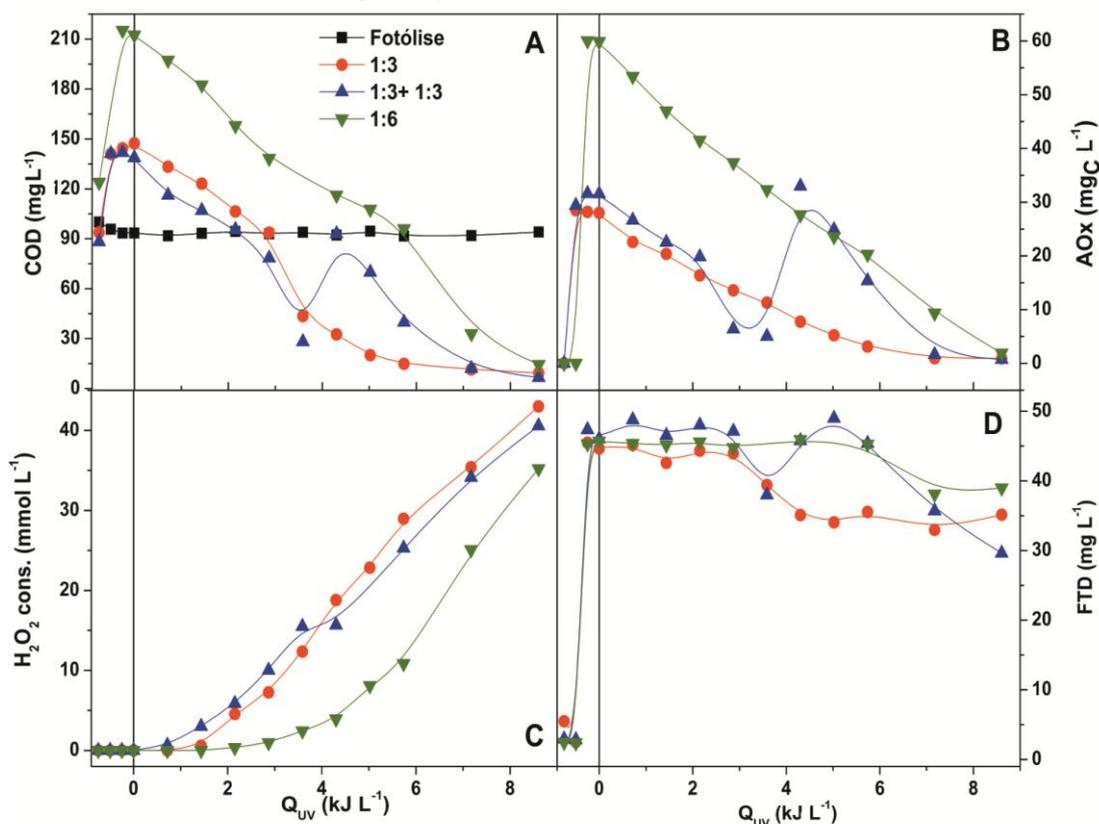
Após escolhida a melhor concentração de Fe^{3+} , foram realizados novos experimentos variando a razão de AOX adicionada na reação com propósito de averiguar se a proporção 1:6 ainda seria a melhor ou se novas proporções exibiriam melhores resultados. Estes resultados são apresentados na Figura 20, página 89.

Observando a Figura 20B pode se verificar a comparação das razões de AOX. Na Figura 20A apresentam-se as curvas referentes à mineralização do COD nas diferentes razões de AOX, mantendo a concentração de Fe^{3+} constante em 40 mg L^{-1} , adotados como concentração considerada ótima no conjunto de experimentos anterior.

Pelas curvas de decaimento do COD pode se observar uma diminuição significativa da carga orgânica atingindo valores próximos de zero após os 8 kJ L^{-1} de energia acumulados que determinam o final da reação.

Para o experimento onde se dividiu a massa de AOX adicionada na razão 1:6 em duas partes iguais, ou seja duas adições de massa de AOX na razão 1:3 (linha azul na Figura 20), não alterando a quantidade de Fe^{3+} para manter a mesma concentração inicial considerada como ótima, é possível observar uma elevação na concentração de COD e AOX referente à segunda parte de massa de AOX adicionada ilustrada nas Figuras 20A e 20B, respectivamente. Como mostrado na Figura 20A, este aumento se dá devido à ressolubilização do AH (visualmente precipitado) pelo AOX, na alíquota retirada no ponto referente à 4 kJ L^{-1} de energia acumulada, correspondente à adição da nova parcela de AOX na proporção 1:3.

Figura 20. Influência da razão de AOx na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,8$ e $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$.



A Tabela 8 apresenta os resultados de COD em função do aumento do pH de trabalho ($\text{pH} = 2,8$) para valores próximos da neutralidade. Este estudo foi realizado para fundamentar a necessidade da adição de carga de AOx relativa a razão 1:6 em duas partes iguais ou adição completa, pois mostra que o precipitado observado visualmente é realmente AH que ressolubiliza-se pelo aumento do pH.

Tabela 8. Valores de COD para o ponto de adição da segunda carga de AOx no experimento tipo foto-Fenton auxiliado AOx 1:3 +1:3

Energia Acumulada ($\text{kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$)	COD (mg L^{-1})	
	pH 2,8	pH neutro
2,9 (ponto anterior à precipitação)	78,39	91,46
4,0 (ponto central)	28,09	73,34
4,3 (ponto seguinte à adição de AOx)	92,96	100,35

Ambos os experimentos utilizando AOx na razão 1:6 – adição total no início ou dividida em duas partes de 1:3 (no início e no meio da reação) –

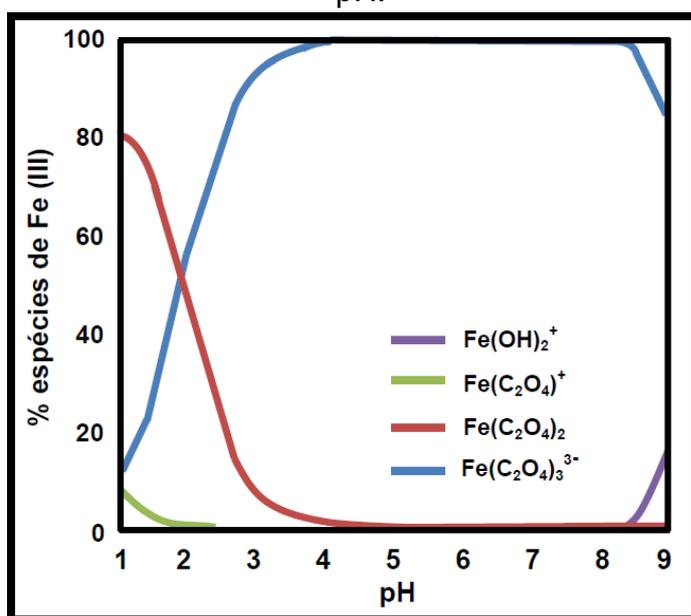
alcançaram resultados semelhantes de mineralização, atingindo cerca de 93% para ambos os experimentos. Por isso, foi adotada a adição direta no início para continuar como constante nos experimentos seguintes, por não ter o contratempo de uma precipitação na metade do experimento que poderia levar à perda de parte do AH na forma de precipitado antes da nova solubilização.

5.1.2.2. Influência do pH

Após a definição da melhor proporção de AOx a ser utilizada nas reações, foram realizados experimentos variando o pH para verificar se o aumento do mesmo seria possível, dado que é sempre melhor trabalhar em um pH próximo da neutralidade para evitar que em futuras aplicações em efluentes reais, o baixo pH de operação não interfira no sistema aquático ou sistema de tratamento biológico posterior onde este efluente poderá ser lançado.

O AOx permite a realização de experimentos em pH mais elevado devido à concentração do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, que é o responsável pela fotogeração de Fe^{2+} para restauração da geração de radicais HO^\bullet por via Fenton, ser maior em uma faixa de pH mais elevada como pode ser visto na Figura 21, ao contrário do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ no foto-Fenton tradicional que é estável no pH 2,8.

Figura 21. Simulação da especiação do Fe^{3+} com a presença de AOx em função do pH.

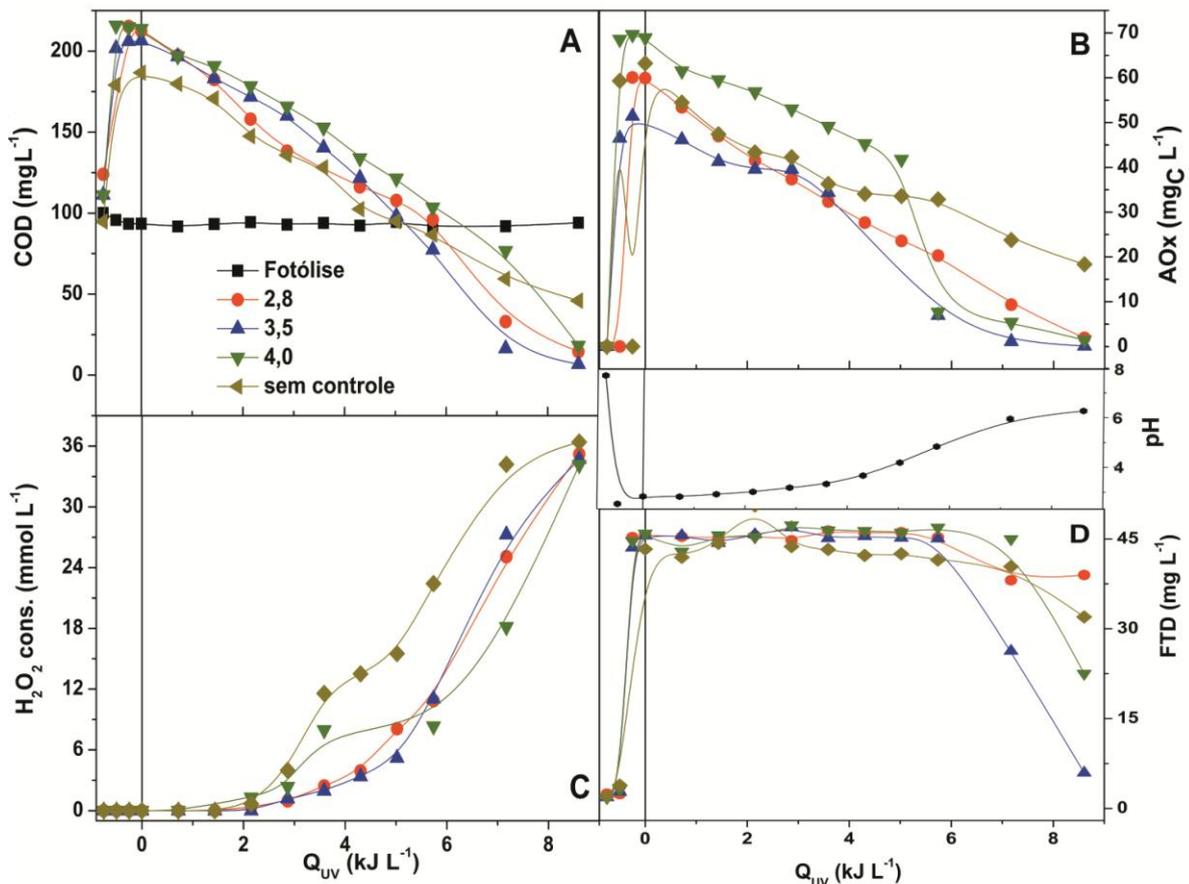


Fonte: adaptado de JEONG & YOON, 2005.

Foram realizados experimentos com os valores de pH controlados em 2,8; 3,5; 4,0, escolhidos por serem intermediários (média) entre o pH ideal para foto-Fenton e o 7,0 (neutro), e um experimento sem o controle do pH que foi iniciado em 2,8, este pH foi alcançado apenas pela adição do Fe^{3+} e do AOx, não havendo a necessidade de adição de ácidos.

A princípio, em uma análise superficial do perfil de COD das curvas presentes na Figura 22A, observa-se que todas as reações possuem a mesma degradação final do AH. Apesar de uma reação sem controle de pH ser mais vantajosa devido ao menor gasto com reagentes para a correção do pH, a total mineralização do AH observada na Figura 22A não é realmente referente à mineralização completa, mas, referente à precipitação do AH observada visualmente e corroborada pela diminuição da concentração de FTD observada na Figura 22D.

Figura 22. Influência do pH na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[\text{AH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$ e $I = 41,3 \text{ W.m}^{-2}$.



Nota-se, também, em relação ao experimento sem controle do pH (representado pela linha amarelo escuro nas Figuras 22 A – D), que a precipitação não se deve à queda da concentração de AOx pois esta se manteve alta, ao contrário das reações com controle de pH apresentado na Figura 22B. Neste caso, observa-se que ocorreu a precipitação do Fe pelo aumento do pH e não precipitação com o AH, que ainda se encontrava em quantidade significativa juntamente ao AOx, excluindo assim esta opção para continuidade dos testes.

Os ensaios envolvendo pH definido (2,8; 3,5 e 4,0) durante todo o experimento possuíam variação mínima de COD final, porém, é possível observar uma pequena diminuição na concentração de Fe (gráfico 22D), indicando precipitação de parte do AH. A variação mais evidente de decaimento do FTD é observada para o pH 3,5 (linha azul do gráfico 22D), onde observa-se a queda dos 45 mg L⁻¹ inicialmente adicionados em solução para 26,29 mg L⁻¹ após acumulados 7,17 kJ L⁻¹ de energia, chegando a 5,95 mg L⁻¹ de FTD quando alcançado o ponto final da reação aos 8 kJ L⁻¹ acumulados, que marca o final do experimento.

Na Tabela 9 é possível verificar que os 18,34 mg L⁻¹ de COD do AOx presentes na alíquota final do experimento sem controle de pH corresponde a cerca de 40% do COD total, mostrando que houve precipitação do FTD pelo aumento do pH, atingindo valor de aproximadamente 7,0.

Tabela 9. Valores de COD para as alíquotas finais dos experimentos sem controle e com pH fixado em 3,5 e 4,0.

	COD (mg L ⁻¹)		AOx (mg _C L ⁻¹)	Remoção de COD (%)
	pH original (± 8,2)	pH neutro		
Sem controle	45,87	-	18,34	74,0
3,5	6,67	12,70	5,95	93,7
4,0	18,17	14,48	1,44	91,6

A precipitação do Fe³⁺ e dificuldades técnicas, como a velocidade de variação do pH, durante os procedimentos foram cruciais para escolha do pH 2,8 como considerado ideal, visto que se mantém melhor o controle do pH com variação de ± 0,1, enquanto que a pH 3,5 e 4,0 a variação passava de ± 0,5, demandando maior quantidade de material para manter a estabilidade do pH durante os testes,

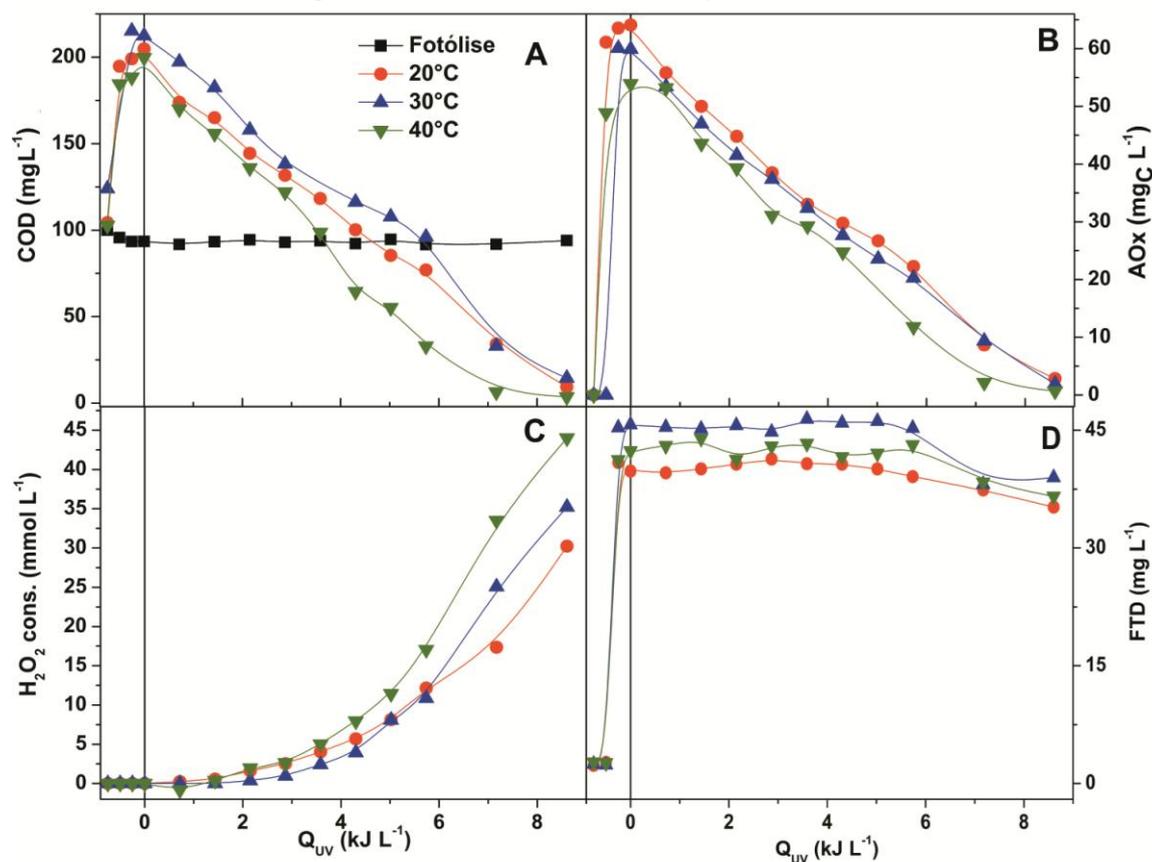
aumentando assim o custo do processo e dificultando a manutenção em escala piloto.

5.1.2.3. Influência da temperatura

Foram realizados testes a 20°C, 30°C e 40°C, a fim de observar as possíveis alterações na velocidade da reação em função da temperatura. Variações significativas na mineralização do AH são esperadas devido à influência da temperatura na reação de Fenton, pelo aumento da geração de radical HO[•] com o aumento da temperatura (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Os experimentos foram realizados até a temperatura de 40°C, a fim de evitar a decomposição do H₂O₂, antes da formação dos radicais HO[•] necessários para degradação do AH.

A Figura 23, página 94, apresenta os resultados correspondentes ao estudo da variação da temperatura em função da quantidade de energia acumulada. Como é possível observar na Figura 23A, onde se verifica o comportamento do COD em relação à temperatura de reação, não houve variação perceptível na primeira metade dos experimentos, o que pode ser atribuído à utilização do AOx como auxiliar na reação, modificando o comportamento esperado e impedindo a alteração com a temperatura. No entanto, a partir de 4 kJ_{UV} L⁻¹ acumulados pode se perceber que a reação em maior temperatura (40°C) se desenvolve de maneira mais rápida.

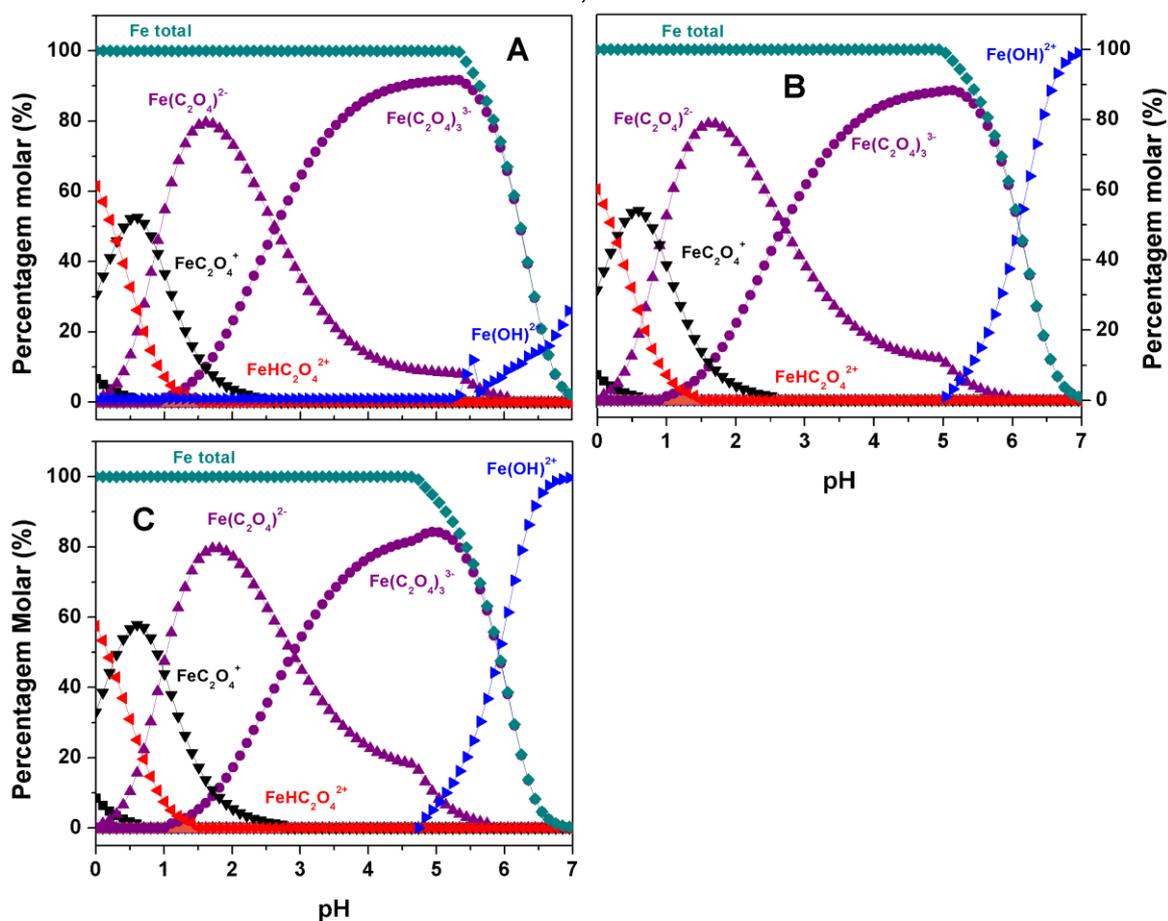
Figura 23. Influência da temperatura na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato $[AH]=100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $pH=2,8$ e $I=41,3 \text{ W m}^{-2}$.



Para melhor compreender a influência do AOx nos experimentos de variação de temperatura foram realizados estudos da especiação do Fe^{3+} utilizando o MineQL+ 4.8, que é um software utilizado para modelagem de equilíbrios químicos que facilita a observação da interação entre os íons presentes em solução em função do pH, nos momentos iniciais e metade do período de reação, dispostos na Figura 24 , página 95.

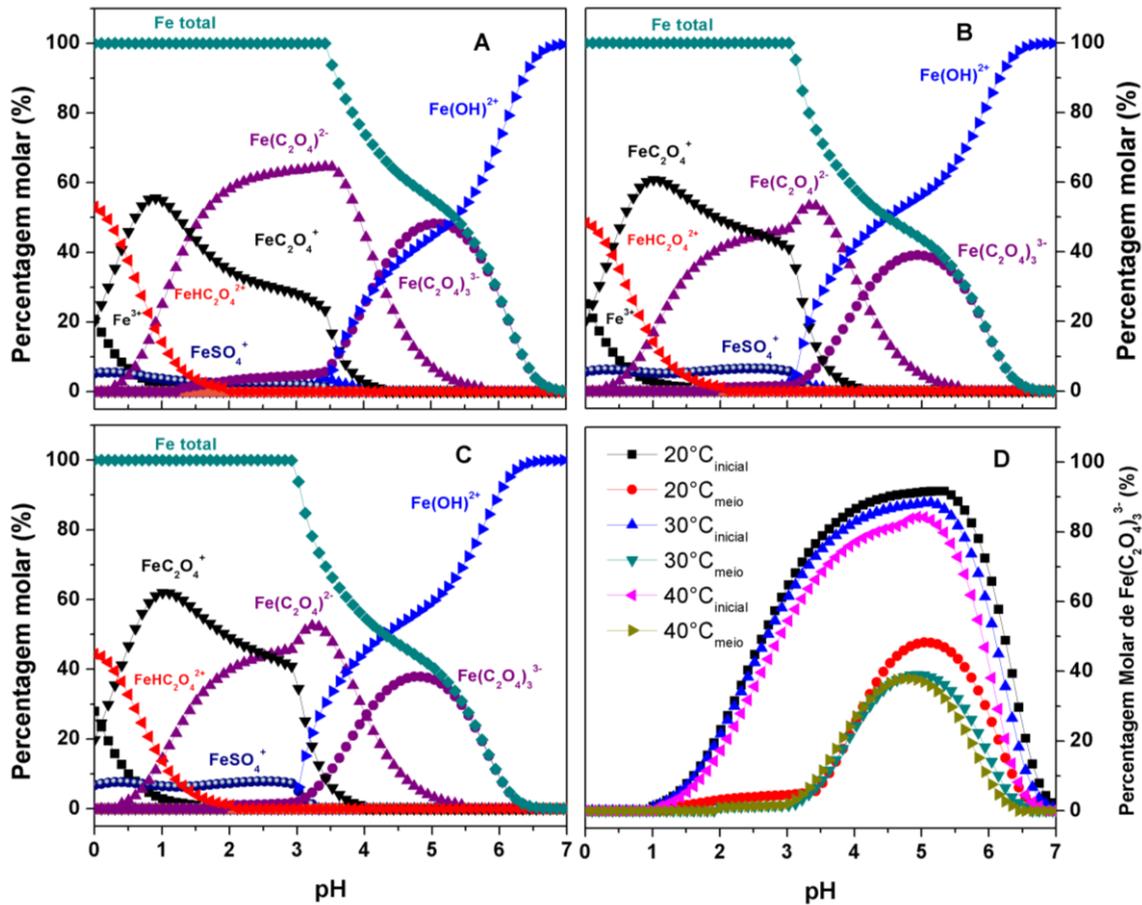
Nas Figuras 24A – C foi possível observar as diversas espécies químicas presentes inicialmente nas reações tipo foto-Fenton nas temperaturas estudadas. Pode-se ver que independentemente da temperatura de trabalho as concentrações do ferrioxalato, que é a espécie predominante e responsável pela eficiência de uma reação foto-Fenton auxiliada por AOx, não apresentaram diferença significativa na sua concentração, explicando o comportamento similar das três curvas na Figura 23A, correspondentes aos experimentos de variação de temperatura em função do COD.

Figura 24. Curvas de especiação do início do experimento $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 20^\circ\text{C}$ (A), 30°C (B) e 40°C (C), $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W.m}^{-2}$.



A partir do ponto de 4 kJ L^{-1} de energia acumulada, referente ao ponto central dos experimentos que também corresponde à metade do tempo determinado de reação, do conjunto de experimentos mostrados na Figura 23, página 94, foram feitos as curvas de especiação das diferentes espécies de ferro que estão apresentados nas Figuras 25 A – C, página 96. Através destes dados foi possível observar uma diminuição da concentração do ferrioxalato para cerca de 5%, para todas as temperaturas em estudo, fazendo com que a influência da presença de ferrioxalato seja minimizada e deixando que a etapa Fenton da reação seja responsável pelas diferenças observadas na figura 23 A – D. A figura 25D reúne as curvas correspondentes à concentração de ferrioxalato para todos os casos, a fim de melhor visualização da diferença entre o início e o meio do experimento em $\text{pH} 2,8$.

Figura 25. Curvas de especiação do meio do experimento $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 20^\circ\text{C}$ (A), 30°C (B) e 40°C (C), $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W.m}^{-2}$.



Devido à interferência no processo pelo AOx e o comportamento semelhante dos experimentos com valor de COD praticamente iguais, optou-se por manter 30°C como temperatura de trabalho, por ser o mais próximo da temperatura ambiente, visto que em escala piloto a temperatura não seriam controlada por um banho termostatizado.

5.1.2.4. Influência da Intensidade de Radiação

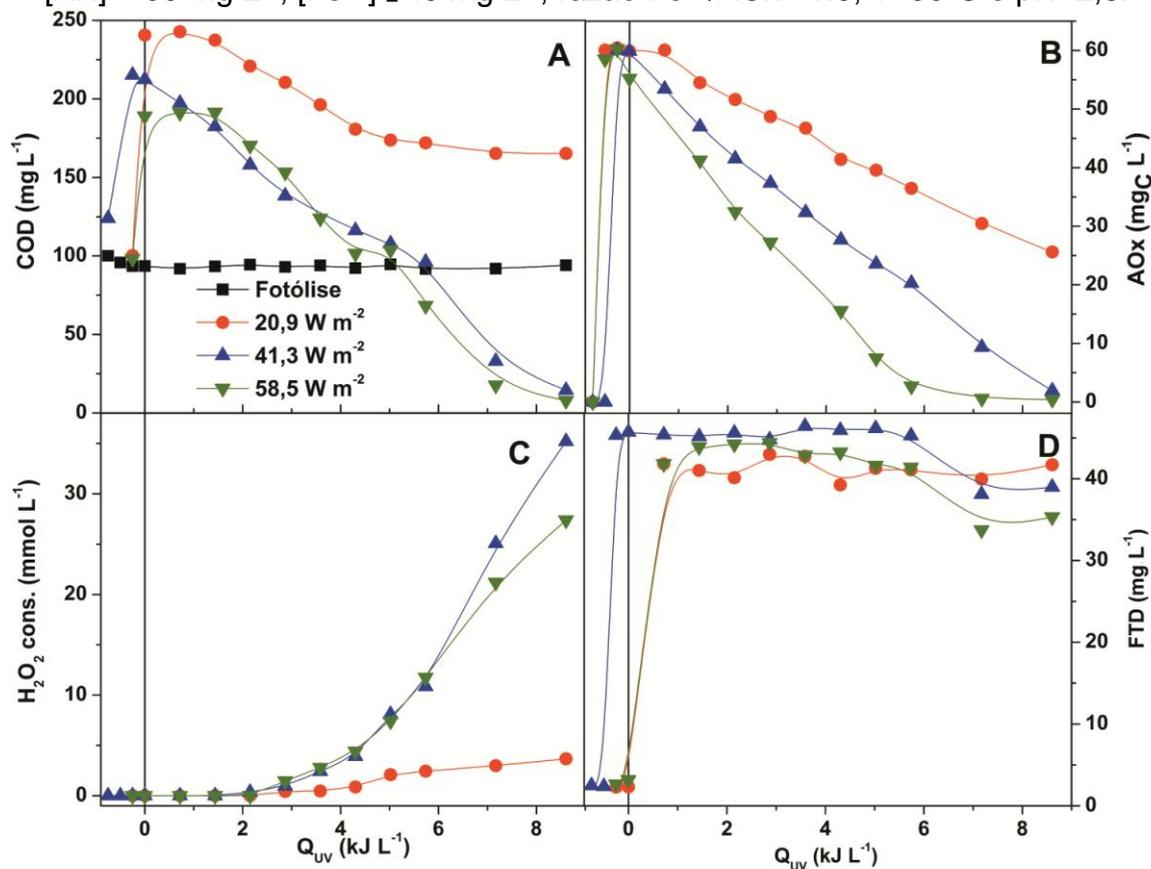
Foram realizados experimentos a fim de observar a eficiência da remoção de AH como função da intensidade de radiação utilizando valores de radiação: $20,9 \text{ W m}^{-2}$, $41,3 \text{ W m}^{-2}$ e $58,5 \text{ W m}^{-2}$, simulando, respectivamente, um dia nublado, um dia de sol e um dia com muito sol e sem nuvens.

Na Figura 26A, página 98, estão apresentadas as curvas de monitoramento de COD relativas aos experimentos realizados em diferentes

intensidades de radiação. É visível a diferença na velocidade de degradação em relação à quantidade de radiação incidida na solução. Quando incidida maior quantidade de radiação tanto o monitoramento do COD quanto o do AOx ilustrados nas Figuras 26A e 26B demonstram o aumento na velocidade de mineralização, observado de forma mais aparente na figura 26B onde é possível acompanhar a mineralização mas rápida do AOx pela diferença na inclinação das curvas referentes a cada experimento, enquanto em 26A observou-se esta diferença na mineralização conforme o aumento da radiação passando de 52,1% para 93,3%, respectivamente quando a radiação foi de $20,9 \text{ W m}^{-2}$ para $41,3 \text{ W m}^{-2}$, respectivamente. A Figura 22D corroborou esta linha de pensamento pois foi possível observar que não houve decaimento na concentração de Fe^{3+} , o que provou que não foi simplesmente efeito da precipitação e sim a remoção real do COD.

Ressaltou-se também que o aumento da radiação incidida de $41,3$ para $58,5 \text{ W m}^{-2}$ diminui a quantidade necessária de H_2O_2 para a eficiência da remoção de COD, como pode ser observado na Figura 22C. A diminuição da quantidade de radiação incidida para $20,9 \text{ W m}^{-2}$ também diminui o consumo de H_2O_2 por redução dos números de fótons que, conseqüentemente, diminuem a velocidade da conversão deste a HO^\cdot inibindo a degradação.

Figura 26. Influência da intensidade de radiação na mineralização de uma solução de AH pela reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato, $[AH]=100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $T=30^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=2,8$.



Foi escolhido trabalhar com a radiação intermediária de $41,3 \text{ W m}^{-2}$ por se assemelhar mais ao esperado para o experimento com radiação natural.

5.1.2.5. Comparação da concentração de ácidos húmicos

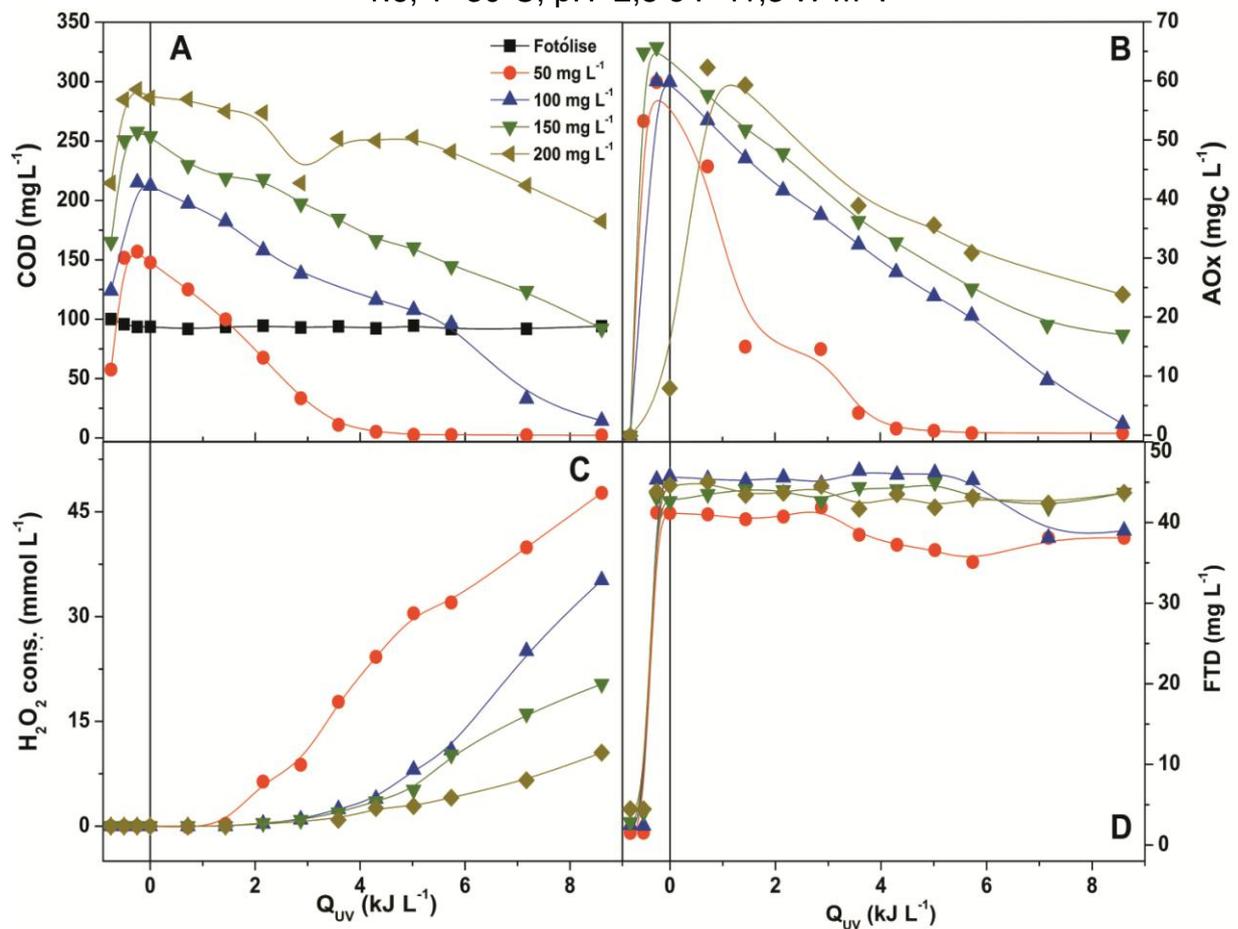
Após a otimização dos parâmetros fundamentais do processo (quantidade de radiação, temperatura, pH, proporções de Fe^{3+} e razão de AOx), foram estudadas diferentes concentrações de AH para verificar se o comportamento da degradação era diretamente proporcional à concentração do mesmo.

Como esperado, é possível verificar através dos resultados apresentados na Figura 27A, página 99, que, aumentando a concentração de AH um decréscimo na taxa de mineralização do COD foi observado. Este fato deu-se devido ao aumento da intensidade de coloração do AH que está diretamente relacionado ao incremento da concentração do mesmo, isto porque as soluções com concentrações maiores que 100 mg L^{-1} apresentam uma coloração cada vez mais escura que,

consequentemente, bloqueia a passagem da radiação para o meio da solução, diminuindo a quantidade de fótons disponíveis no meio reacional, como resultado impediu a etapa rápida de conversão de Fe^{3+} a Fe^{2+} característica fundamental da reação de foto-Fenton e etapa principal na degradação dos AH.

A falta da passagem de luz na solução também diminui a taxa de degradação do AOX, como pode ser visto na Figura 27B. Adicionalmente, este fator também influencia no consumo de H_2O_2 , como pode ser visto na Figura 27C sendo que quanto mais clara a solução maior o consumo de H_2O_2 por maior quantidade de fótons disponíveis no centro da solução, pois maior a quantidade de radicais HO^\cdot gerados pela reação Fenton catalisada por luz.

Figura 27. Mineralização de AH em diferentes concentrações pela reação de foto-Fenton mediada por complexo ferrioxalato, $[\text{Fe}^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $\text{Fe}^{3+}/\text{AOx} = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$.

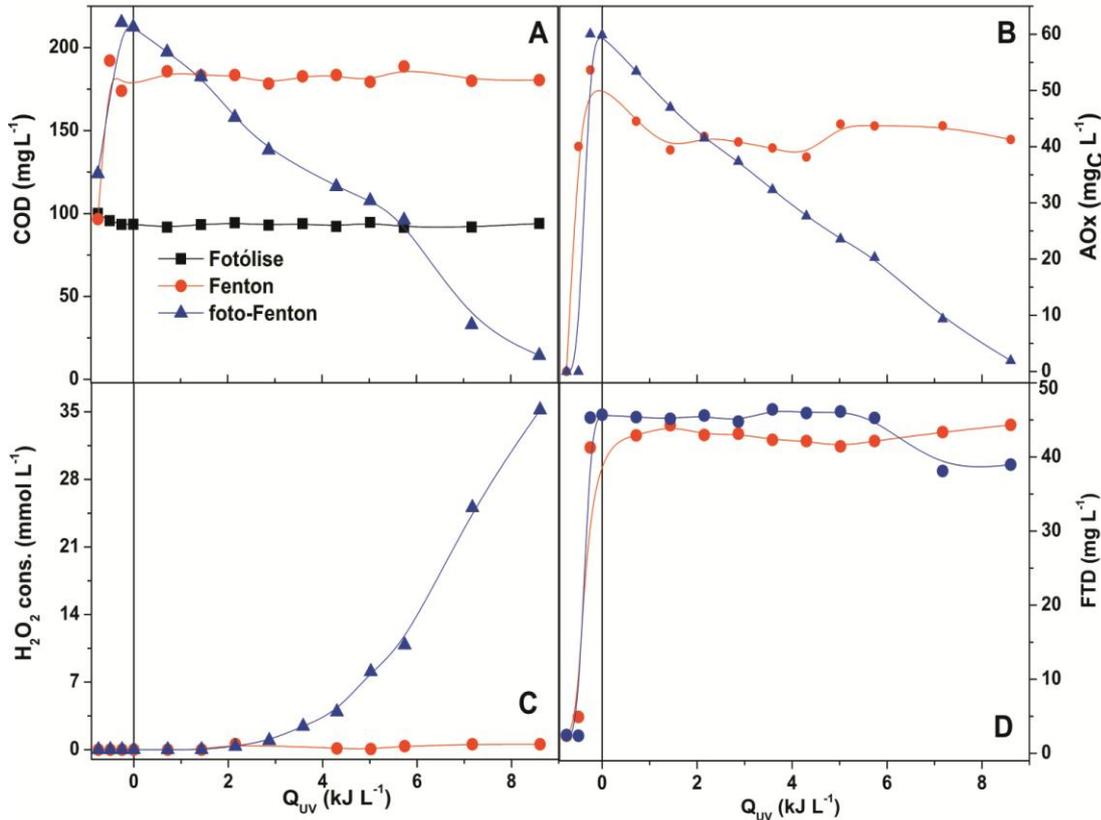


5.1.2.6. Comparação dos métodos tipo Fenton e tipo foto-Fenton

A fim de verificar a influência da utilização de radiação (foto-Fenton) foi realizado um experimento de Fenton modificado, que nada mais é do que realizar o experimento nas melhores condições encontradas por este trabalho ($[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$) sem a influência da luz no processo. Como não existia a influência da radiação no experimento tipo Fenton, utilizou-se o mesmo período de tempo empregado nos experimentos tipo foto-Fenton e os mesmos intervalos de coleta.

Como pode ser visto na Figura 28A, somente com a reação de Fenton nenhuma remoção de COD foi obtida e o consumo da concentração de AOx se manteve constante em todo o período no experimento tipo Fenton (Figura 28B). O experimento teve comportamento similar à fotólise, concluindo então que a combinação do reagente de tipo Fenton ($[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + H_2O_2$) e luz é de extrema importância no tratamento do AH, isto porque a geração de HO^\cdot Pela união de $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ e H_2O_2 só se realiza através da fotólise do complexo.

Figura 28. Comparação dos métodos tipo Fenton e tipo foto-Fenton com $[AH] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$



5.1.3. Ensaio em escala piloto e radiação solar natural

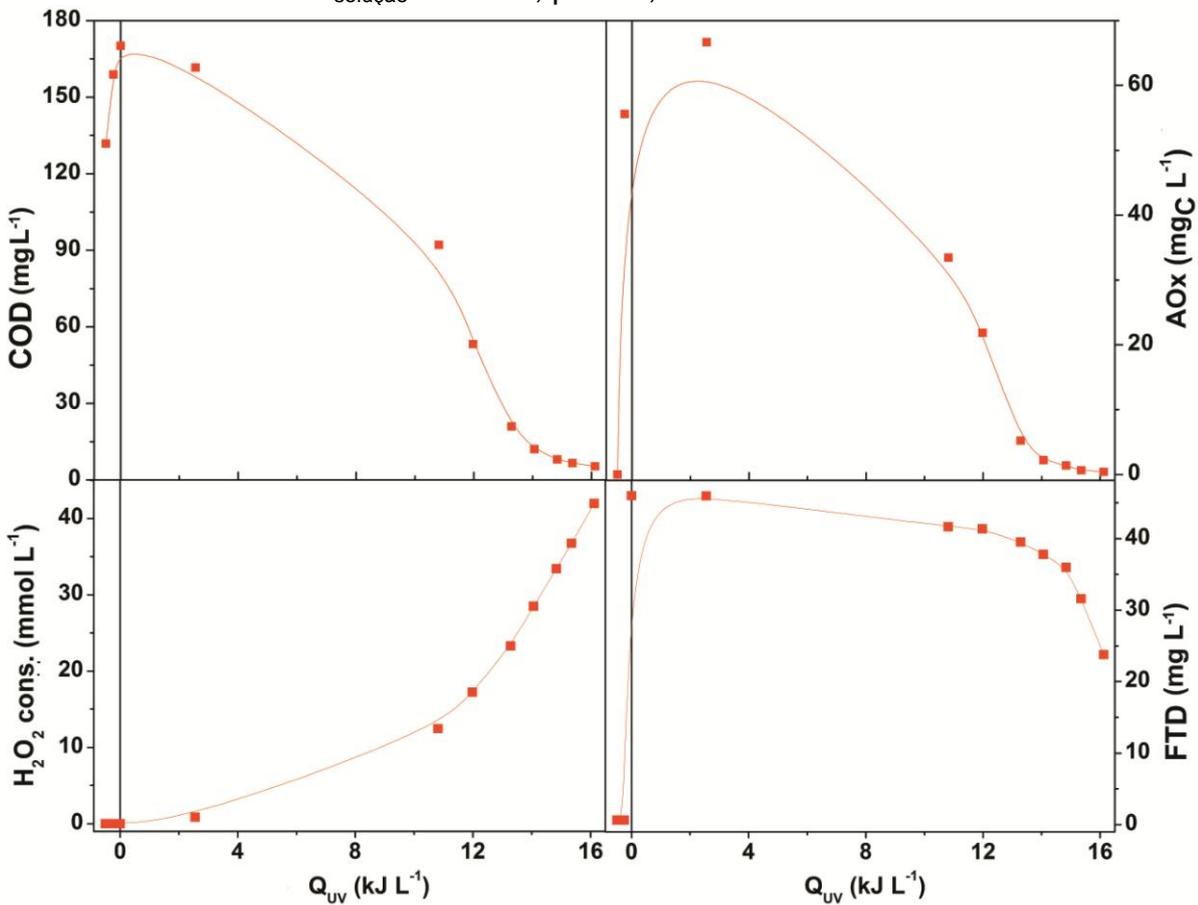
O ensaio com radiação natural foi realizado durante o horário de sol mais intenso em um dia ensolarado e sem nuvens do verão português (mês de julho), no período entre as 11:00 e as 14:00 horas.

Foram utilizados os parâmetros otimizados nos experimentos realizados no simulador solar ($[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $Fe^{3+}:AOx = 1:6$, $pH = 2,8$), levando em conta ser impossível controlar quantidade de radiação e temperatura devido à dependência do Sol no dia escolhido, e os resultados foram dispostos na Figura 29, página 102.

Devido à alta incidência solar no dia do experimento, aproximadamente 48 W m^{-2} de intensidade, o consumo de H_2O_2 foi muito rápido e pode ser visto na Figura 29C. Durante cerca de 1:30 h de experimento a reação foi lenta e a coleta de alíquotas muito espaçada. A partir deste tempo, quando a radiação acumulada já se encontrava por volta de 11 kJ L^{-1} os pontos de coleta de alíquota para análise foram coletadas em tempos mais curtos de acordo com a contagem de H_2O_2 consumido ($\pm 150 \text{ mg L}^{-1}$), o que não comprometeu o estudo. Esta mudança de velocidade observada no experimento deve-se à descoloração da solução de AH, facilitando a penetração da radiação no centro dos tubos do reator.

O perfil da reação, apesar de indicar maior velocidade na taxa de remoção de COD atingindo de 99% de remoção como observado na Figura 29A, seguiu o comportamento semelhante ao observado nos experimentos em escala de bancada utilizando o simulador solar (92% de remoção). A solução apresentou precipitado que foi visualizado no final da reação, porém, com o aumento do pH necessário para a solubilização de eventual AH precipitado, não se notou diferença significativa nos valores de COD. Este fato confirma que trata-se de lama de Fe precipitada visualizado nos resultados que compõe a Figura 29D correspondente ao FTD.

Figura 29. Ensaio tipo foto-Fenton em planta piloto com uso de radiação solar com $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $T_{\text{ambiente}} = 30^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{solução}} = \pm 40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I \approx 48 \text{ W m}^{-2}$



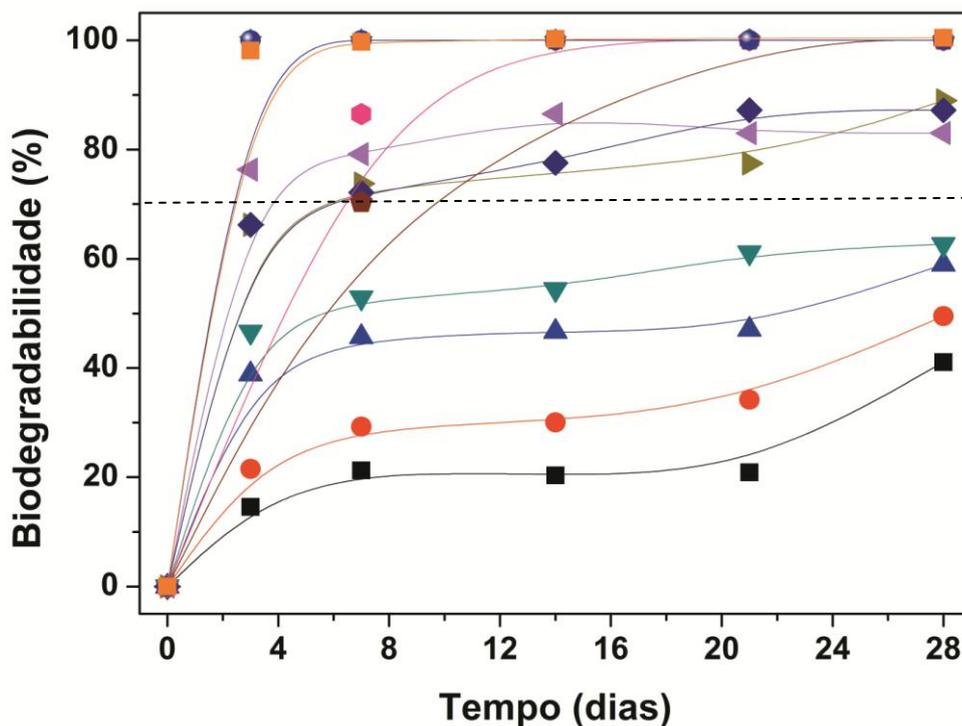
5.1.3.1. Ensaio de biodegradabilidade

O método de Zahn-Wellens foi escolhido para testar a biodegradabilidade da solução após o tratamento, a fim de verificar quanto tempo de incidência solar seria necessária, nas condições estudadas, para que a solução de trabalho se encontrasse na faixa de porcentagem considerada biodegradável (>70%). Este teste é uma diretriz da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (Environment Protection Agency – EPA) para determinação da biodegradabilidade em diversos laboratórios de análises físico-químicas ao redor do mundo. É um teste relativamente fácil e isento do uso de organismos de maior complexidade.

As primeiras amostras (não tratada, com adição de AOx , com adição de Fe e após ajuste de pH) apresentaram taxa de biodegradabilidade menor que os 70% requeridos para serem considerados biodegradáveis. Logo após o consumo de

14 mmol L⁻¹ de H₂O₂ já se obtém taxas de degradação acima dos 84%, que está ilustrado na Figura 30.

Figura 30. Teste de biodegradabilidade para o experimento tipo foto-Fenton em planta piloto com uso de radiação solar: controle (—■—), inicial (—■—), adição de AOx (—●—) adição de Fe³⁺ e ajuste do pH (—▲—), 1 (—▼—), 14 (—◄—), 18 (—►—), 24 (—◆—), 28 (—◆—), 32 (—◆—), 34 (—★—) e 38 (—◆—) mmol.L⁻¹ de H₂O₂ consumidos.



As taxas de biodegradabilidade obtidas demonstraram que pouco tempo de exposição à radiação solar (densidade de potência média de 48,46 W m⁻² e energia acumulada de 10,81 kJ L⁻¹) em um dia ensolarado e sem nuvens, no período entre as 10 e as 15 horas, basta para deixar o material biodegradável o suficiente para que seja tratado com métodos convencionais de tratamento de águas. Inicialmente, a amostras apresentavam 92 mg L⁻¹ de COD com energia acumulada de 10,81 kJ L⁻¹, ao passo que a energia acumulada foi para 11,98 kJ foram consumidos 18 mmol L⁻¹ de H₂O₂, e o valor de COD cai para 53 mg L⁻¹ e consequentemente com esta redução de COD a taxa de biodegradabilidade subiu para 86,64%. Isto foi obtido com apenas cerca de ± 10,8% de aumento de energia. Isto é uma vantagem extremamente importante do processo, visto que os custos são extremamente reduzidos por utilizar uma fonte de radiação gratuita e renovável.

5.2. Estudo com Lixiviado de Aterro Sanitário

Os estudos realizados com o AH foram etapas preliminares para a compreensão de como um efluente sintético padrão, feito para se assemelhar ao lixiviado real, se comportaria sob condições pré-determinadas a fim de escolher um ponto de partida para a fotodegradação de um efluente real. O aumento da biodegradabilidade e redução de compostos persistentes nocivos é o foco deste trabalho, sendo assim, escolheu-se o AH que além de ser o composto responsável pela coloração intensa do lixiviado, é também um composto altamente refratário e não biodegradável. Apesar dos estudos iniciais serem extremamente importantes para o entendimento de como o lixiviado pode se comportar, a complexidade da matriz na amostra real é um fator que tem grande influência na determinação das variáveis mais propícias para o tratamento avançado do efluente real e deve ser levado em consideração. Deste modo, estudos realizados em amostras de efluentes reais de lixiviado derivado de aterro sanitário são de suma importância.

5.2.1. Caracterização do lixiviado

Foi realizada a coleta do efluente bruto semi-estabilizado, ou seja, parte do efluente que permanece na lagoa de estocagem, com a parte que chega diariamente através das caixas de transferência, antes do mesmo ser enviado para a ETE Los Angeles, localizada em Campo Grande – MS, que funciona sob a direção da concessionária Águas Gariroba. Após a coleta foram realizadas as caracterizações físico-químicas descritas no item 4.2.1.1. Os resultados estão apresentados na Tabela 10, página 105.

Tabela 10. Resultados de caracterização físico-química do lixiviado bruto.

Características físico-químicas		
pH		8,36
Condutividade (mS cm ⁻¹)		16,8
Turbidez (NTU)		254
Cloreto (mg Cl ⁻ L ⁻¹)		2395,8
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)		1470
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)		28,0
Nitrogênio total (mg L ⁻¹)		2900
Sólidos totais (mg L ⁻¹)		10860
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹)		10090
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)		44,0
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)		3488,94
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)		1909,58
DBO ₅ /DQO		0,5
COD (mg C L ⁻¹)		3268,5
	L.D. (mg L⁻¹)	
Al (mg L ⁻¹)	0,03882	1,62
Ba (mg L ⁻¹)	1,00	1,67
Ca (mg L ⁻¹)	5,00	238,48
Zn (mg L ⁻¹)	0,01458	0,434
Mn (mg L ⁻¹)	0,100	0,396
Ni (mg L ⁻¹)	0,100	0,158
Hg (mg L ⁻¹)	0,00007	–
Cr (mg L ⁻¹)	0,01038	–
Cd (mg L ⁻¹)	0,00039	–
Pb (mg L ⁻¹)	0,01804	–

A implementação do Aterro Sanitário pela SOLURB iniciou-se três anos atrás, o que levou ao pensamento inicial de que se trata de um aterro com características novas, como as características apresentadas na Tabela 11, página 106.

Tabela 11. Classificação do lixiviado de aterro sanitário de acordo com as variações na composição.

Tipo de Lixiviado	Novo	Intermediário	Estabilizado
Idade (anos)	<5	5 – 10	>10
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DQO (mg L ⁻¹)	>10000	4000 – 10000	<4000
DBO ₅ /DQO	0,5 – 1,0	0,1 – 0,5	<0,1
Componentes Orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5 – 30% AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)	<400	-	>400
COD/DQO	<0,3	0,3 – 0,5	>0,5
Metais pesados (mg L ⁻¹)	Baixo a médio	Baixo	Baixo
Biodegradabilidade	Significativa	Média	Baixa

Fonte: Adaptado de Foo & Hameed, 2009.

Lembrando que o aterro municipal de Campo Grande foi implementado no local de um lixão, conseqüentemente existe uma mistura do lixiviado derivado do lixo “velho” ao lixiviado “novo”, derivado do lixo coletado diariamente nos bairros de Campo Grande. Esta mistura proporciona ao lixiviado parcialmente estabilizado nas lagoas de chorume, características Novas, Intermediárias e Maduras simultaneamente (Tabela 11), levando à impossibilidade de inserção do material de estudo em apenas uma destas categorias.

De acordo com as características apresentadas na Tabela 11, foi possível concluir que o lixiviado semi-estabilizado não se adequam a nenhuma das divisões de idade possíveis, apresentando características que combinam as três divisões possíveis (novo, intermediário e maduro). Enquanto a idade de 3 anos de operação do aterro caracteriza o lixiviado como novo (<5 anos), seu pH é característico de um lixiviado maduro (>10 anos). Outro ponto relevante é a DQO ser característica de um aterro maduro, porém, a razão de biodegradabilidade DBO₅/DQO encontrada caracteriza este como um aterro novo. Estes resultados de caracterização que conferem ao lixiviado aspectos de classificação como novo, intermediário e maduro pode ser explicado pelo fato do aterro sanitário ter sido implementado na mesma área onde se encontrava um lixão a céu aberto. Com isso, o lixiviado gerado do lixo

novo aterrado corretamente e do lixo proveniente do antigo lixão são misturados na mesma lagoa de estabilização onde foi realizada a coleta do material de estudo, provendo dados que impedem a classificação do lixiviado estudado em uma destas categorias isoladas.

5.2.2. Estudo da coagulação do lixiviado por diferentes agentes coagulantes

Foi realizado um estudo utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como coagulante, para determinar qual seria considerado ideal para remoção da carga orgânica com menor quantidade possível de coagulante. Após a escolha das concentrações do coagulante foram realizados os experimentos de fotodegradação de bancada a fim de estabelecer o melhor coagulante para ser aplicado no reator solar piloto.

5.2.2.1. Ensaio Jar-Test

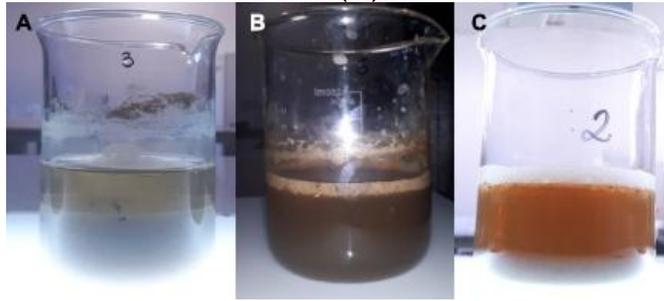
Para aplicação dos coagulantes com fonte de Fe(III) o pH foi ajustado para valores menores (pH = 3,0 e 6,0) do que o original do lixiviado bruto (pH = $8,2 \pm 0,1$). Com isso, foi possível observar que cerca de 50% da MO (matéria orgânica) inicial (2558 mg L^{-1}) foi precipitada devido ao abaixamento do pH prévio à coagulação para ambos os pH nos testes com Fe(III).

Este fenômeno pode ser explicado pela presença dos ácidos húmicos, estudados previamente na seção 5.1 que precipitam quando expostos à um pH muito baixo. Isto é visível a olho nu, pois a coloração do lixiviado passa de um castanho escuro para um marrom acobreado.

Após o ajuste do pH para a coagulação utilizando cloreto férrico, foi realizada a coagulação. Para os demais coagulantes foi utilizado o pH original do lixiviado.

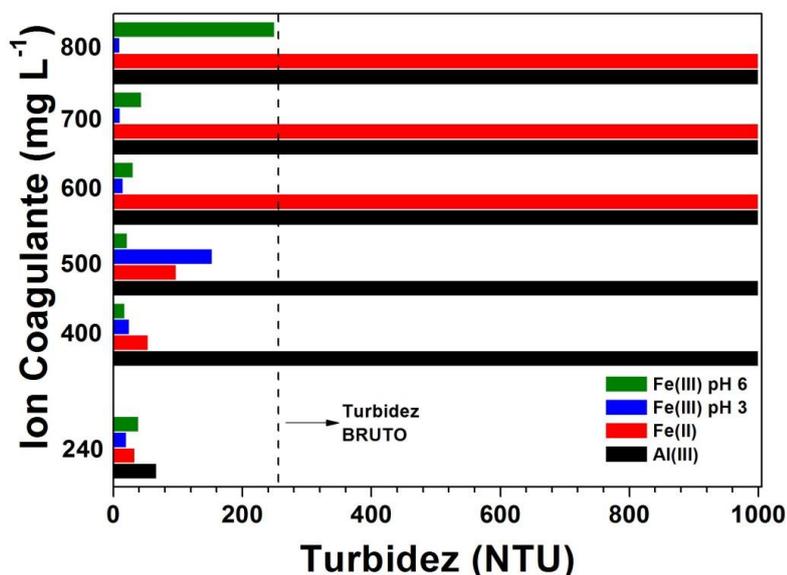
Pelos resultados obtidos que estão apresentados na Figura 31A – C (página 108) verificou-se que a maior remoção de coloração foi utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

Figura 31. Efluente tratado com os coagulantes: (A) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e (C) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Entretanto houve um aumento na turbidez da solução utilizando sulfato de alumínio e sulfato ferroso como coagulante, mostrado no gráfico da Figura 32. Este comportamento foi observado no trabalho de SILVA et al (2016), onde os autores concluíram que o excesso de ferro tende a competir com a MO pelos radicais $\text{HO}\cdot$. A subdosagem de coagulantes resulta em metal residual na água tratada e pode causar um aumento na turbidez (MATILAINEN, LINDQVIST & TUHKANEN, 2005), isto é válido para ambos Fe^{2+} e Al^{3+} .

Figura 32. Gráfico da turbidez nos experimentos com coagulantes em relação à concentração do íon coagulante.

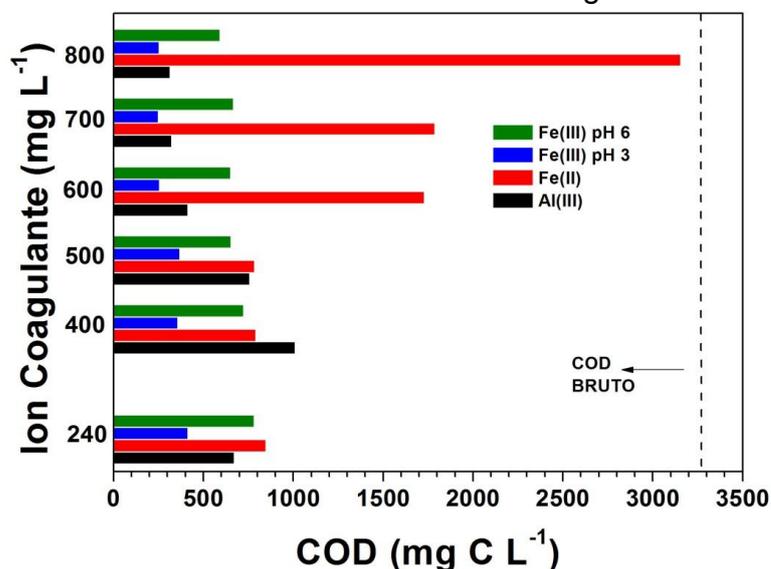


A Figura 33, página 109, mostra o comportamento do COD em função das diferentes concentrações dos íons coagulantes estudados. Pode se verificar que o COD diminuiu consideravelmente como esperado em todos os coagulantes, com destaque para o cloreto férrico e sulfato de alumínio. Para ambos coagulantes observou-se que o COD diminuía com o aumento da concentração. Utilizando

sulfato ferroso como coagulante, não se observou uma remoção significativa do COD com o aumento da concentração, provavelmente devido ao pH não estar alcalino o suficiente ($\text{pH} > 10$) para a formação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, responsável pelo efeito coagulante, que ocorre quando o Fe^{2+} precipita como hidróxido de ferro, capaz de absorver ânions devido à presença de cargas elétricas em sua superfície. Entretanto, para pH mais próximos ou menores que 7,0 as espécies predominantes são Fe^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})^+$, que não possuem a mesma característica coagulante que o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (RODRIGUES, MADEIRA & BOAVENTURA, 2013). Como o pH usado foi o mais baixo na faixa de concentração de trabalho, que é descrita do trabalho de AMOR e colaboradores (2015) como variando entre 8,0 a 11,0, a presença do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é reduzida em comparação com pH mais elevados.

No trabalho de AMOR e colaboradores (2015) que também aborda o tratamento de lixiviados de aterro sanitário com coagulação combinada com tratamento foto-Fenton, os resultados obtidos nos levaram a crer que os ensaios com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em pH 6 deveriam ter atingido bons resultados de remoção com carga de 800 mg L^{-1} de Fe^{3+} , o que não foi observado nos experimentos conduzidos. Possivelmente as diferenças na formação do lixiviado de ambos os trabalhos seja responsável pela diferença de porcentagem de remoção observada. No mesmo trabalho os pesquisadores também concluíram que os sais de Fe^{3+} e Al^{3+} são mais eficientes pra remoção de COD para lixiviados de aterro sanitário, o que condiz com os nossos resultados obtidos.

Figura 33. Gráfico em barras das concentrações de COD obtidas na coagulação do efluente bruto com diversos íons coagulantes.



A Figura 34, página 111, mostra o comportamento da DQO em função das diferentes concentrações dos íons coagulantes estudados. Ao contrário do observado pela análise do COD, neste caso houve uma baixa remoção da DQO dissolvida.

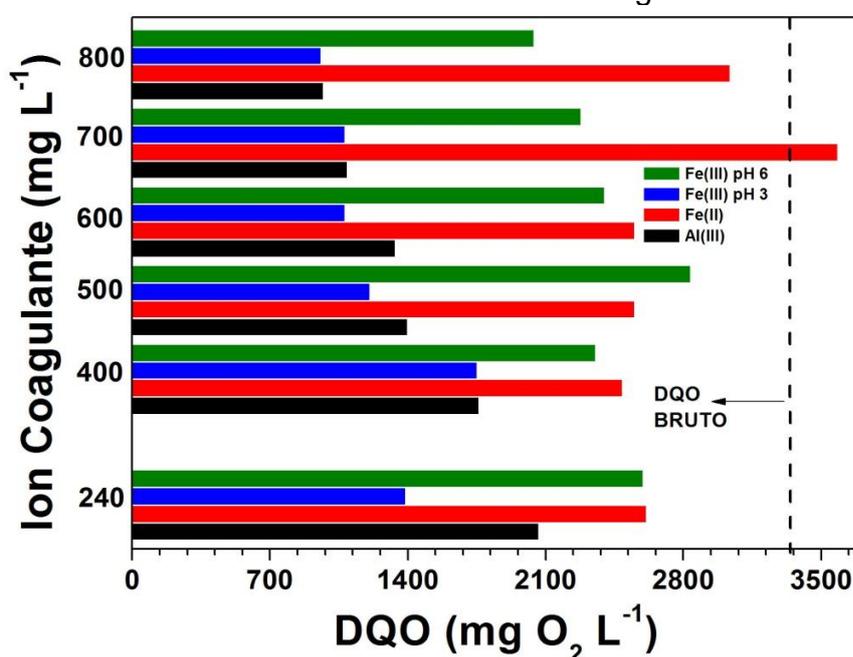
Para uma análise mais detalhada deste comportamento foi analisado o número médio de oxidação de carbono (NMOC), que é a relação COD/DQO (carbono orgânico dissolvido dividido pela demanda química de oxigênio). Esta relação foi utilizada para avaliar com mais precisão a remoção da MO. Uma baixa razão COD/DQO, geralmente, indica baixa concentração de carbono orgânico. A presença de heteroátomos tende a aumentar a polaridade de compostos orgânicos o que pode aumentar o número de oxidação média do carbono, e conseqüentemente aumenta a relação COD/DQO. A regra geral diz que quanto maior o número de insaturações ou presença de heteroátomos maior será o NMOC o que tende a baixar o valor da DQO (AQUINO, SILVA & CHERNICHARO, 2006). A alta remoção de COD e baixa remoção da DQO pode ser consequência da presença de substâncias inorgânicas que são oxidadas também pelo dicromato de potássio juntamente com a MO, visto que o COD não visualiza este tipo de oxidação.

Vale destacar que, utilizando a concentração de 700 mg L^{-1} de sulfato de alumínio, obteve-se a maior remoção de DQO, atingindo cerca de 71% de remoção (barra apresentado de cor preta no gráfico da Figura 34). Em contrapartida, utilizando sulfato ferroso observou-se um aumento gradativo da concentração da DQO conforme o aumento da concentração do íon coagulante que pode ser explicado pelo aumento da matéria inorgânica (sulfato ferroso) passível de oxidação por dicromato de potássio. Espécies inorgânicas reduzidas como íons Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} são oxidadas também durante o teste de DQO (APHA, 1999) o que pode explicar o aumento visto na Figura 34, uma vez que a concentração de íons metálicos permanece em solução.

Utilizando cloreto férrico em pH ajustado para 3,0 foi possível observar uma diminuição na DQO conforme aumento da concentração do íon coagulante. Estes resultados estão proporcionais aos valores encontrados para o comportamento em relação ao COD observado na Figura 34. A remoção da turbidez é menos eficiente na região de pH alcalino para sais férricos, onde os colóides orgânicos são mais favoravelmente flocoados em pH 4 – 4,5 (AMOKRANE, COMEL & VERON, 1997), como os colóides orgânicos não são flocoados, e esta é a carga

orgânica removida durante a coagulação, o pH também influencia na remoção de COD e DQO. A influência do pH na coagulação química pode ser considerado o balanço entre duas forças competitivas: (i) íons H^+ e produtos de hidrólise metálica competindo pela interação com ligantes orgânicos e (ii) íons HO^- e ânions orgânicos competindo pela interação com produtos de hidrólise metálica. Cloreto férrico como coagulante, geralmente, tem sua eficiência melhor em $pH\ 4,0 \pm 0,4$ para a remoção de colóides orgânicos (AZIZ *et al*, 2007).

Figura 34. Gráfico em barras das concentrações de DQO obtidas na coagulação do efluente bruto com diversos íons coagulantes.



Levando em consideração a razão entre a remoção da matéria orgânica e a quantidade de coagulante usado, foram escolhidas $500\ mg\ L^{-1}$ de Al^{3+} , $400\ mg\ L^{-1}$ de Fe^{2+} e $240\ mg\ L^{-1}$ de Fe^{3+} para serem usadas como concentrações ideais coagulantes para o pré-tratamento do lixiviado bruto, antes de serem tratadas pelos POAs.

A tabela 12, página 113, mostra os resultados de caracterização do efluente bruto e após o processo de coagulação, utilizando as concentrações escolhidas. Através dos resultados obtidos é possível observar a alta taxa de remoção de DQO e COD pelo coagulante de Al^{3+} , cerca de 72% e 73%, respectivamente. No entanto, a turbidez aumenta excessivamente quando utilizado este coagulante, atingindo valor acima de 1000 NTU. Outro fato importante é o

decaimento da razão DBO_5/DQO que é um parâmetro de biodegradabilidade. Se o valor da razão DBO_5/DQO for 0,5 ou maior, o efluente pode ser considerado tratável por meios biológicos, porém, se esta razão se encontra abaixo de 0,3 este efluente pode conter componentes tóxicos que impedem a degradação biológica da carga orgânica do efluente (METCALF & EDDY, 2003).

Apesar da razão DBO_5/DQO demonstrar que o lixiviado estudado se encontra na faixa de tratável por meios biológicos, os ensaios de biodegradabilidade anaeróbio e aeróbio, com resultados mostrados nos itens 5.2.3.2.1.1 e 5.2.3.2.1.2, respectivamente, contradiz este valor de biodegradabilidade aparente do efluente bruto. A mistura de características de aterro novo, intermediário e maduro pode ser a causadora desta discrepância de resultados de biodegradabilidade. Mesmo com a remoção de DQO e COD após a coagulação, houve também uma diminuição da DBO_5 , que causou a redução da biodegradabilidade. Esta redução foi mais significativa nos coagulantes que continham sulfatos como contra-íon. Devido aos valores de biodegradabilidade encontrados, faz-se necessária a utilização de um tratamento avançado antes do envio para lagoas biológicas, visando o aumento da biodegradabilidade para evitar a morte da população de microrganismos. Portanto, o tratamento preliminar com POAs é de suma importância.

Apesar do coagulante sulfato de alumínio apresentar uma maior remoção de COD e DQO, a biodegradabilidade foi extremamente baixa ($DBO_5/DQO = 0,05$). Em relação aos coagulantes baseados em íon de Fe, a utilização de cloreto férrico como coagulante se destaca em relação ao sulfato ferroso, comprovado pela alta remoção de COD, DQO e DBO_5 (66%, 54% e 78%, respectivamente) o que fez com que a razão DBO_5/DQO , que foi de 0,26, apesar de não ser uma razão considerada de amostra biodegradável, fosse um resultado melhor do que os outros coagulantes.

Outro fator relevante para a escolha do cloreto férrico como coagulante foi a remoção da turbidez do efluente passando de 254 NTU para 70 NTU (Figura 32), o que melhora as condições para a realização da reação de foto-Fenton ao contrário ao sulfato de alumínio, que foi observado um grande aumento da turbidez, variando do inicial de 254 NTU do lixiviado bruto para >1000 NTU.

Tabela 12. Condições físico-químicas do lixiviado bruto e coagulado com 240 mg L⁻¹ de Fe³⁺, 500 mg L⁻¹ de Al³⁺ e 400 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

Parâmetros	BRUTO	FeCl ₃ 6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	FeSO ₄ .7H ₂ O
<i>DBO₅</i> (mg O ₂ L ⁻¹)	1909,6	404,8	47,6	190,5
<i>DQO</i> (mg O ₂ L ⁻¹)	3488,9	1579,8	972,2	2855,7
<i>Condutividade</i> (mS cm ⁻¹)	16,8	18,8	17,1	16,2
<i>pH</i>	~ 8,5	2,1	7,6	8,3
<i>Turbidez</i> (NTU)	254	70,8	>1000	97,8
<i>COD</i> (mg L ⁻¹)	3268,5	1117,5	1544,4	2246,3
<i>FTD</i> (mg L ⁻¹)	-	~150	-	~ 40
<i>DBO₅/DQO</i>	0,55	0,26	0,05	0,07
<i>% biodegradabilidade DQO</i>	-	52,72	70,90	14,53

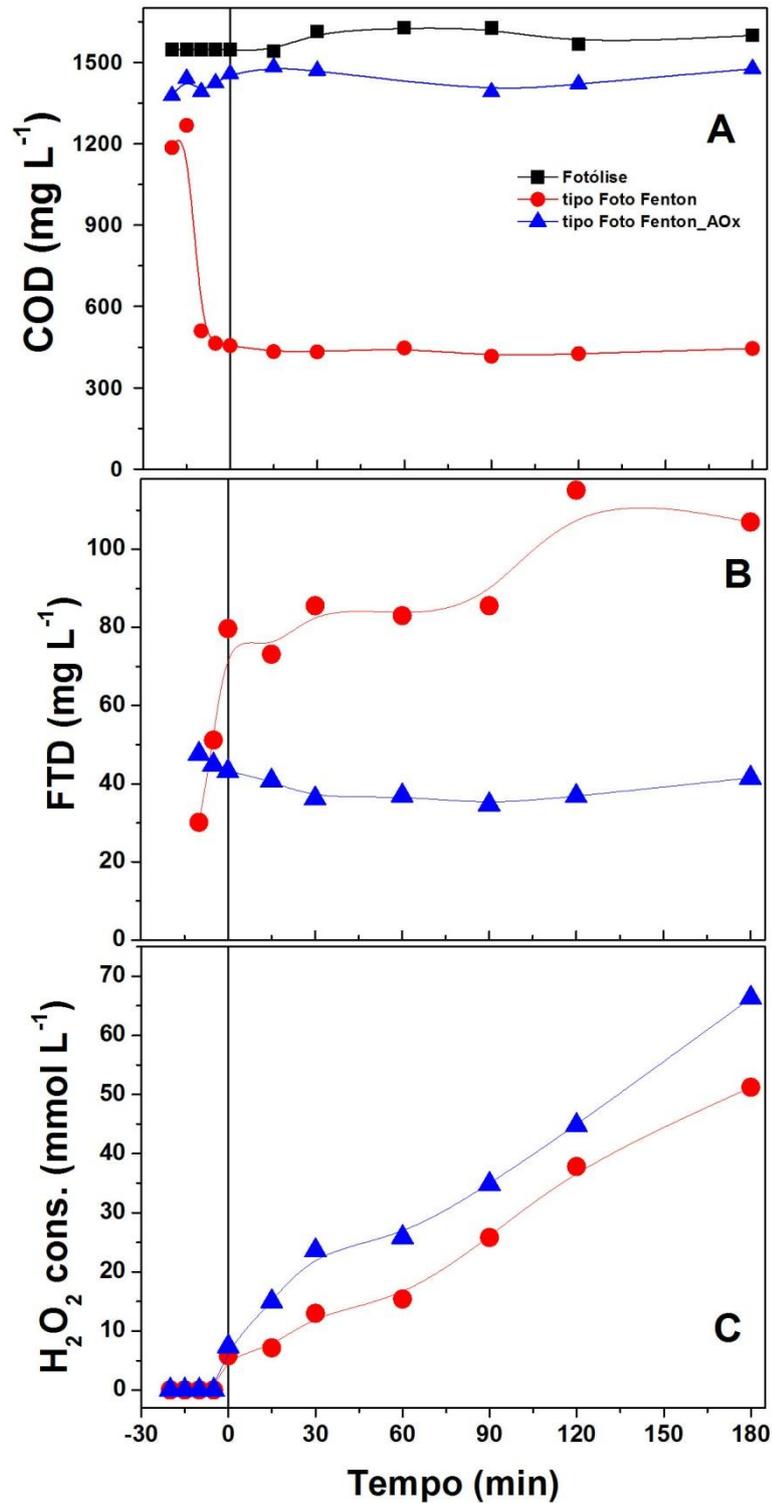
5.2.2.1.1. Estudo da fotodegradação do efluente em escala de bancada após a coagulação.

Inicialmente teve-se como hipótese que o lixiviado tratado com sulfato de alumínio apresentaria uma maior taxa de degradação e mineralização, devido à maior remoção de cor (ver Figura 31A). No entanto, isto não foi observado porque a solução apresentava uma turbidez extremamente alta, inibindo assim a passagem de luz no processo. A Figura 35, página 114, apresenta os resultados referentes aos ensaios do efluente tratado com sulfato de alumínio. Para a fotodegradação utilizando o processo tipo foto-Fenton com e sem auxiliar orgânico, foi utilizado a concentração de 100 mg L⁻¹ de Fe³⁺, H₂O₂ = 50 – 250 mg L⁻¹ e proporção de AOX 1:6, conforme melhores condições obtidas no estudo para o AH (item 5.1.2). O fato de usarmos uma concentração de 100 mg L⁻¹ de FTD é para comparação com a concentração encontrada em solução após a coagulação utilizando Fe (III).

Através dos resultados de COD mostrados na Figura 35A, verifica-se uma drástica queda do COD antes do início do experimento para o processo foto-Fenton. Este fato se deve a precipitação da MO pelo abaixamento do pH (3,0±0,3). No experimento tipo foto-Fenton, em que tem a presença de AOX não ocorreu a precipitação por ser um experimento realizado a um pH próximo do neutro (7,0±0,3).

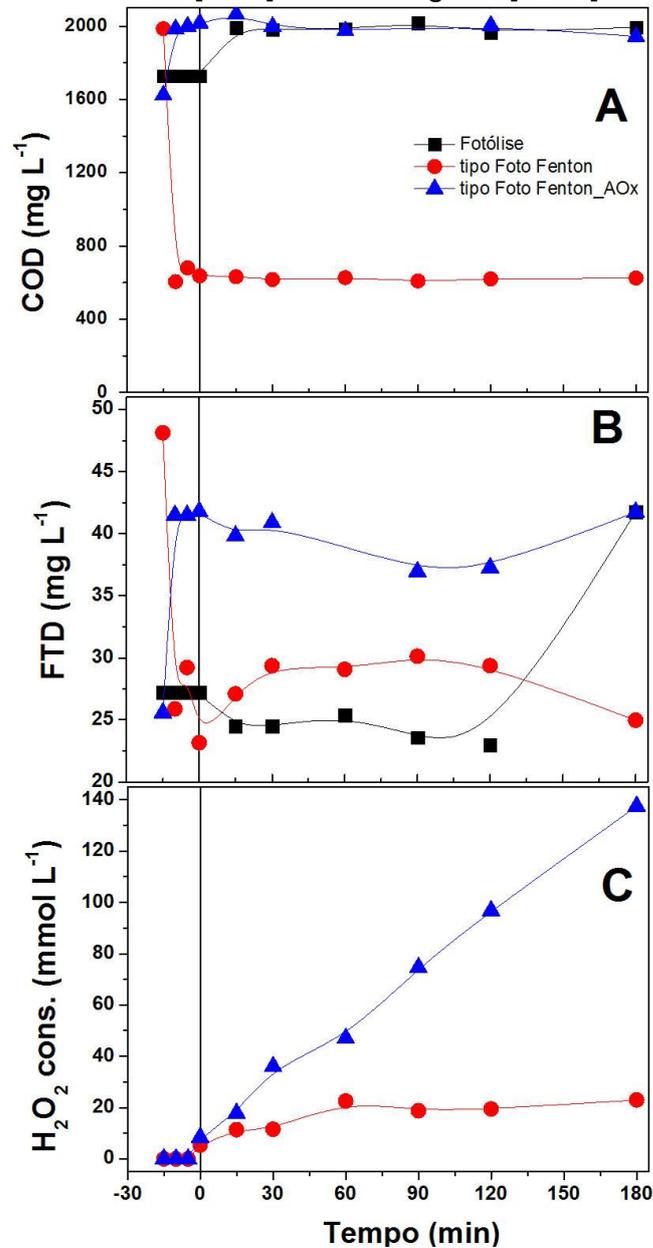
Analisando estes dados, observa-se que não houve redução da MO. A presença do FTD foi monitorada ao longo do experimento (Figura 35C).

Figura 35. Comparativo entre técnicas para o lixiviado coagulado com 500 mg L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. $[\text{FTD}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$.



Na Figura 36, página 116, são apresentados os dados referentes aos ensaios de fotodegradação do efluente coagulado com sulfato ferroso. Observa-se que o tratamento tipo foto-Fenton, em que o pH não foi ajustado mantendo-se em cerca de 7,90, não foi eficiente. Este comportamento pode ser verificado na Figura 36A. Foi possível manter o pH próximo ao pH original do efluente devido à presença do complexante orgânico, que permite trabalhar nesta faixa de pH. Entretanto, a impossibilidade da formação de complexo entre o AOX e Fe^{2+} e a provável formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, necessária para o processo de coagulação, comprometeu o desenvolvimento da reação de foto-Fenton, ou seja, não houve redução significativa do COD. Verifica-se através dos resultados descritos na Figura 36C que o consumo de H_2O_2 na reação tipo foto-Fenton foi muito maior que o consumo na reação foto-Fenton, mesmo não removendo a carga orgânica presente. Isto indica que houve a recombinação dos radicais HO^\cdot , como demonstrado pelas equações 15-17 na página 82, item 5.1.2.1. A presença de íons sulfato diminui a fotoconversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} principalmente a pH 3,0 que é o pH de trabalho da reação foto-Fenton, devido à sua complexação com ambos os cátions formando FeSO_4 e FeSO_4^- , respectivamente. As concentrações de sulfato não precisam ser necessariamente altas para que ocorra a inibição da etapa fotoquímica da reação de foto-Fenton. Os sulfatos, em pH 3,0, também agem como sequestrantes do radical HO^\cdot , que contribui para inibição da reação de foto-Fenton (MACHULEK *et al*, 2009). A soma da concentração de sulfatos presente em solução pela adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para utilização como coagulante com a concentração de H_2SO_4 que foi adicionada para o ajuste do pH inicial da amostra até pH $3,0 \pm 0,3$, necessário para que ocorresse o processo foto-Fenton, agiu como uma cooperação entre fatores que contribuiu para a baixa mineralização da MO do efluente após o tratamento.

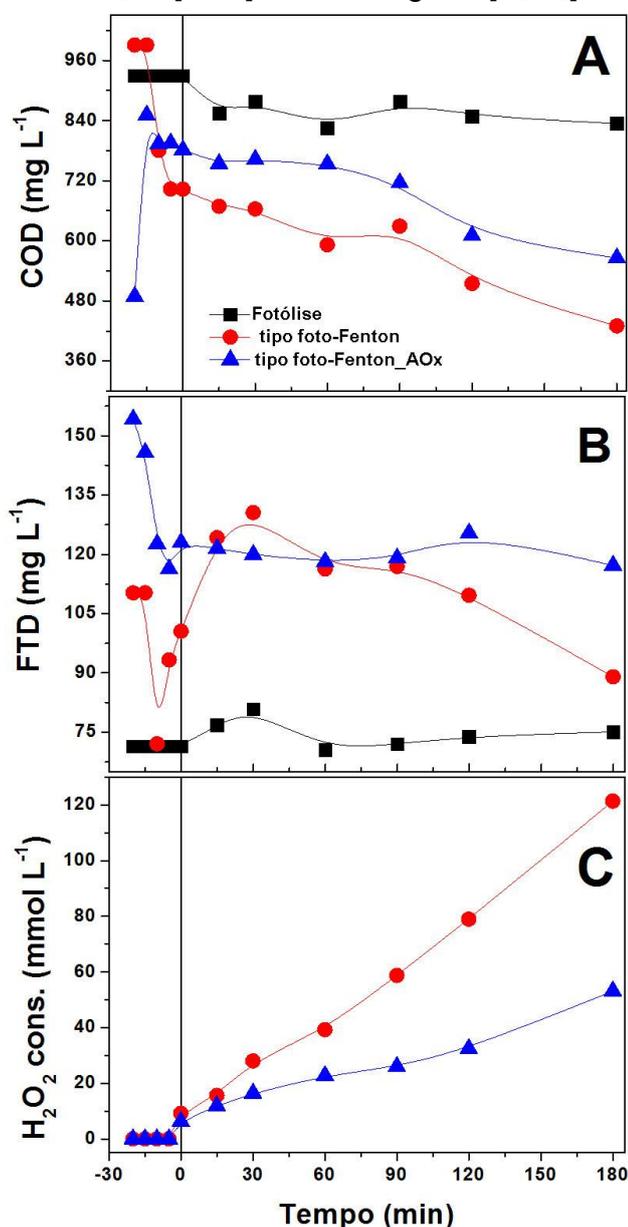
Figura 36. Comparação dos métodos para tratamento do lixiviado coagulado com 400 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. $[\text{FTD}] = \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$.



Na Figura 37, página 117, são apresentados os resultados de tratamento do efluente coagulado com cloreto férrico. A Figura 37A mostra o decaimento do COD. É válido ressaltar que o comportamento de redução de COD é similar ao observado nos experimentos realizados com amostra de AH preparados em H₂O destilada, mostrado no item 5.1.2. Na Figura 37A é possível observar um aumento na carga orgânica na reação de tipo foto-Fenton e isto se deve à adição do complexante AOx. Para a reação de foto-Fenton verifica-se uma queda inicial do COD devido à precipitação inicial da matéria orgânica presente com o Fe(III). Esta precipitação ocorreu pelo fato da mudança do pH que inicialmente se encontrava a

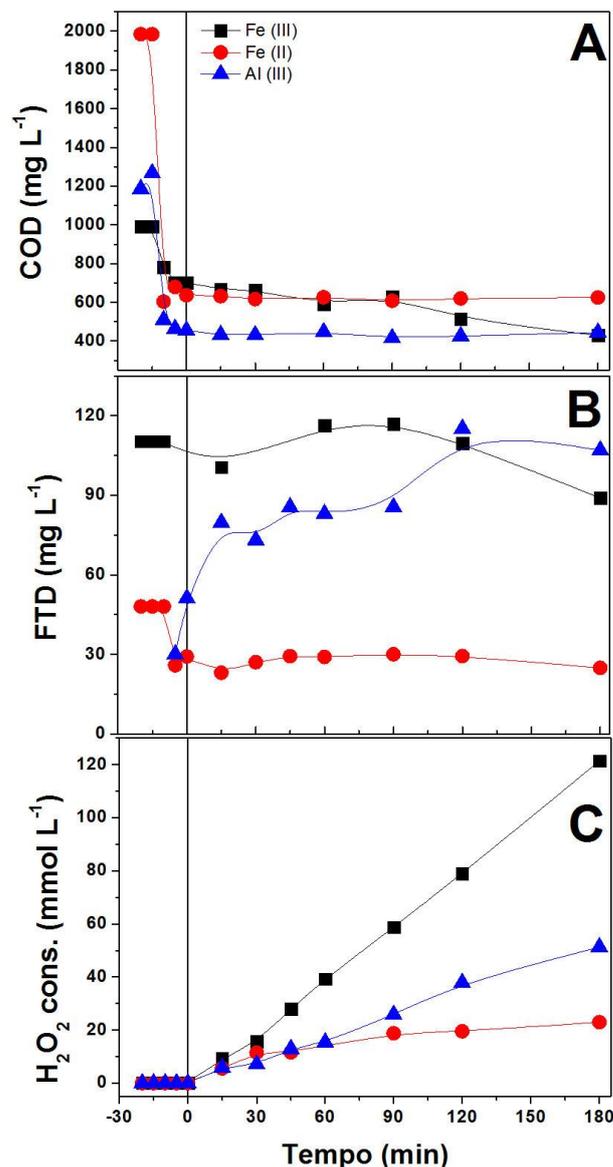
2,4 devido à coagulação e foi ajustado para $3,0 \pm 0,2$ para início da reação. Após adição do H_2O_2 houve novamente uma pequena redução do COD, cerca de 10%. No final do processo obteve-se cerca de 56% de remoção de COD. O consumo de H_2O_2 foi maior na reação tipo foto-Fenton em comparação a reação tipo foto-Fenton auxiliada por AOx(Figura 37C), devido a maior quantidade de radicais HO^\bullet que levaram a uma maior remoção de COD, como verificado na Figura 37A. Isto é uma vantagem para o processo, pois não necessita de um auxiliar orgânico que aumenta a MO e os custos do processo.

Figura 37. Comparação dos métodos para o tratamento do lixiviado coagulado com 240 mg L^{-1} de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. $[FTD] = \pm 150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$.



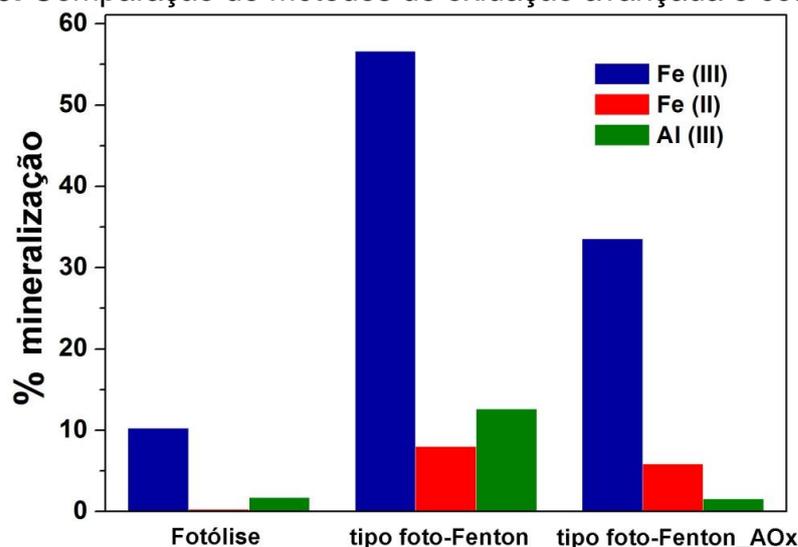
A Figura 38, mostra uma comparação entre os métodos que foram mais eficientes para a degradação do lixiviado pré-tratado com os diferentes coagulantes estudados. Analisando os resultados, observou-se que utilizando Fe(II) e Al(III) como coagulantes, uma queda brusca do COD foi encontrada antes do início da fotodegradação. Após o início da reação de foto-Fenton, onde houve adição de Fe(III), como fonte de ferro da reação tipo foto-Fenton, para o lixiviado tratado com Al(III), não foi observada remoção do COD. A única redução que se observou foi referente ao COD precipitado pela ação da diminuição do pH, podendo levar a uma interpretação errônea dos resultados.

Figura 38. Comparação normalizada da mineralização do efluente gerado pela coagulação do lixiviado bruto com diferentes coagulantes, tratado por foto Fenton. $[H_2O_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$; $I = 54 \text{ W m}^{-2}$



Para melhor visualização da comparação entre os métodos foi construído um gráfico de barras dos três coagulantes e seus três métodos de pós-tratamento, que está demonstrado pela Figura 39. É possível observar que a porcentagem de mineralização do lixiviado foi realmente maior utilizando a metodologia foto-Fenton somada à coagulação prévia com 240 mg L^{-1} de Fe(III) proveniente de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

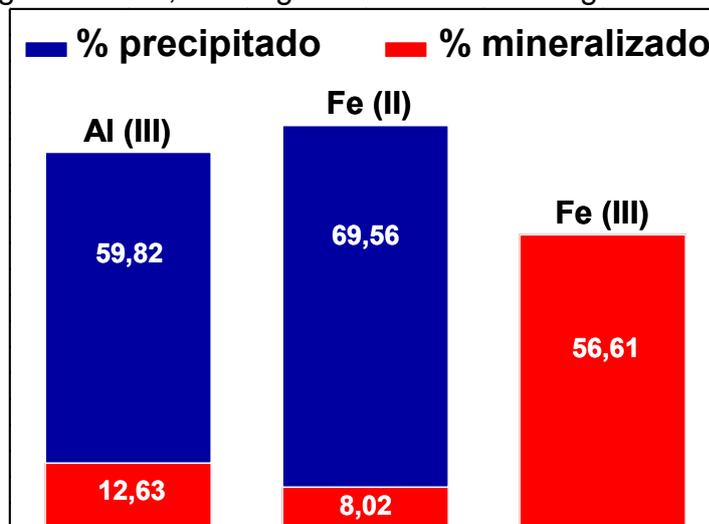
Figura 39. Comparação de métodos de oxidação avançada e coagulantes.



A Figura 40, página 120, indica a taxa de mineralização real em comparação com a precipitação do material orgânico que ocorreu durante o tratamento foto-Fenton e tipo foto-Fenton nas amostras pré-tratadas com Al(III) e Fe(II). O Fe(III) não foi considerado nesta comparação, pois já se encontrava a pH baixo desde sua coagulação.

Analisando o gráfico da Figura 38A verifica-se que a utilização de cloreto férrico foi a mais vantajosa em relação aos demais coagulantes, pois se observa uma redução de COD após o início da reação foto-Fenton, que foi gradativa durante todo o tempo reacional. Isto demonstra que a MO foi mineralizada e não precipitada como nos casos anteriores. Este comportamento fica mais claro na Figura 40 que compara a mineralização da MO e a precipitação da mesma por influência do pH. Analisando esta figura observa-se que aproximadamente 70% da MO foi mineralizada utilizando como íon coagulante o Fe(III), em contrapartida utilizando os demais íons coagulantes, Fe(II) e Al(III), a mineralização foi inferior a 15%, ou seja, quase 1/5 da mineralização obtida com cloreto férrico o qual foi utilizado em uma quantidade menor do que os demais coagulantes.

Figura 40. Comparação entre a remoção de matéria orgânica por precipitação ou mineralização no estudo da reação foto-Fenton com lixiviado pré-tratado com 500 mg L⁻¹ de Al³⁺, 400 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 240 mg L⁻¹ de Fe³⁺



5.2.3. Estudo utilizando reator solar em escala piloto

Após escolhido o coagulante com melhor resposta de remoção de COD, foram realizados experimentos em escala piloto com radiação solar. Os experimentos foram realizados no final do mês de setembro e início de outubro de 2016, sendo estes realizados em três dias diferentes com condições climáticas semelhantes, dias sem nuvens e no mesmo horário, entre 11:00 horas e 15:00 horas, com período de reação total de 180 min.

Os experimentos realizados foram: (i) com o lixiviado bruto pelo processo tipo foto-Fenton (TFF_B); (ii) com o lixiviado bruto pelo processo tipo foto-Fenton com AOx como complexante (TFFAOx_B); e (iii) com o lixiviado previamente coagulado com 240 mg L⁻¹ de Fe³⁺ proveniente do cloreto férrico, tratado pelo processo tipo foto-Fenton (TFF_C).

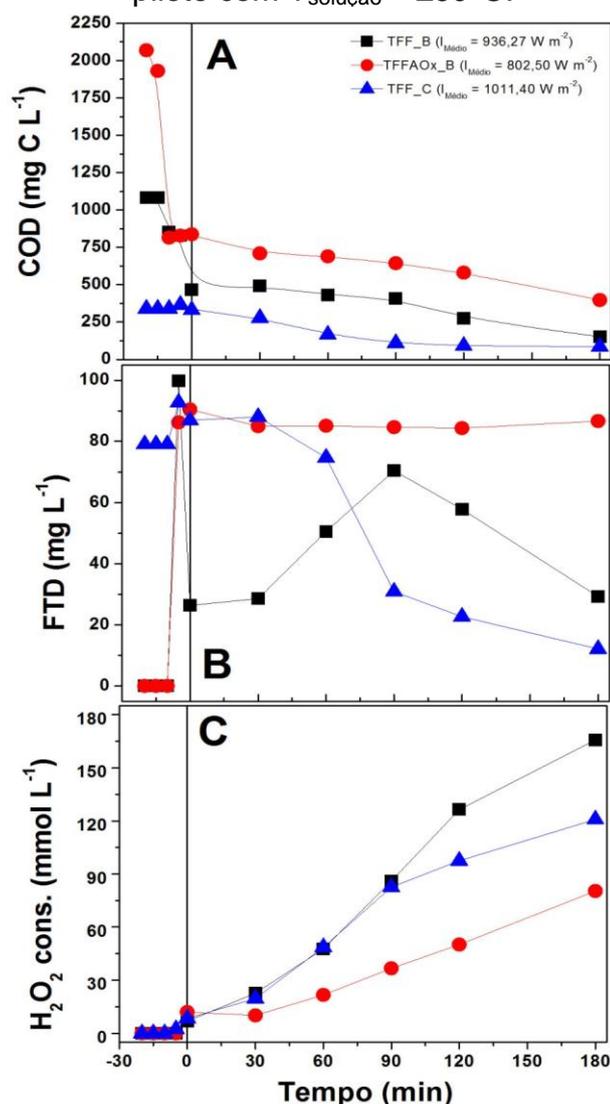
A Figura 41A, página 121, mostra a remoção de COD dos diferentes experimentos em relação ao tempo, com as respectivas intensidades de radiação média, coletadas ao longo dos experimentos, mostradas nas respectivas legendas. Observa-se que a variação de radiação média obtida se deve ao fato da radiação solar natural que variar nos diferentes dias, mesmo que as condições sejam as mais próximas possíveis.

Como observado nos experimentos em escala de bancada o ajuste do pH para início da reação tipo foto-Fenton é responsável pela remoção de parte da MO,

este mesmo comportamento foi observado nos experimentos TFF_B e TFFAOx_B. Já para o experimento TFF_C a precipitação da MO não foi observada, pois o lixiviado pré-tratado se encontrava em pH baixo ($3,0 \pm 0,3$).

Analisando os resultados da Figura 41 A e C verifica-se que as reações do tipo foto-Fenton tanto no lixiviado bruto (TFF_B) como no lixiviado após o pré-tratamento com coagulante (TFF_C), a remoção de COD foi semelhante, inclusive no consumo de H_2O_2 . Para fins de comparação, nos experimentos com efluente bruto utilizou-se 100 mg L^{-1} de Fe(III), pois esta foi a concentração média que permaneceu em solução após a coagulação do lixiviado com 240 mg L^{-1} de Fe(III) proveniente do cloreto férrico.

Figura 41. Comparação entre resultados dos experimentos em reator de escala piloto com $T_{\text{solução}} = \pm 60^\circ\text{C}$.



Comparando os processos, verifica-se que no final do experimento a remoção de MO para o processo TFF_B e TFF_C foi praticamente igual. Deste modo, não é necessária a etapa preliminar de coagulação, que elimina gastos energéticos e de materiais. Comparando as técnicas de degradação aplicadas ao efluente bruto, observou-se que com a utilização de AOx não teve uma melhora no desempenho do processo, através dos resultados apresentados na Figura 41B, encontrou-se que a remoção de COD no final foi de 80% menor até do que o experimento realizado sem o auxiliar orgânico, que obteve 86% de remoção total de COD.

Por estes fatores, o processo TFF_B foi considerado como o melhor tratamento, além de utilizar menor quantidade de reagentes possui também um menor número de etapas. Deste modo, este processo é considerado viável para um tratamento preliminar do lixiviado, pois utiliza pouca quantidade de reagentes e radiação solar como fonte de luz, diminuindo os custos energéticos, por esta ser uma fonte renovável e gratuita de energia.

5.2.3.1. Testes biológicos

5.2.3.1.1. Testes de biodegradabilidade anaeróbio e aeróbio

5.2.3.1.1.1. Teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)

A Tabela 13, página 123, mostra as diluições feitas e a quantidade de inóculo calculada para cada teste.

Esta quantidade de inóculo foi baseada em estudos de BERTOLINO e colaboradores (2008) e AQUINO e colaboradores (2007). O cálculo leva em consideração a DQO e a quantidade de sólidos voláteis totais (SVT) por grama do lodo. Para isto, foi determinada a quantidade de sólidos por grama do lodo, encontrando um valor de 0,030 g SVT g⁻¹_{lodo}. Depois de encontrado o valor de massa de SVT foi utilizada a equação 18 pra calcular a massa de inóculo necessária pra cada experimento.

$$m_{inóculo} = \frac{(lodo: DQO \times V(L) \times DQO_{amostra})/1000}{SVT} \times F.D \quad (18)$$

Esta equação relaciona a razão escolhida de lodo/DQO (2:1), o volume de amostra, a DQO inicial da amostra, o valor de SVT e o fator de diluição (FD) utilizado no experimento.

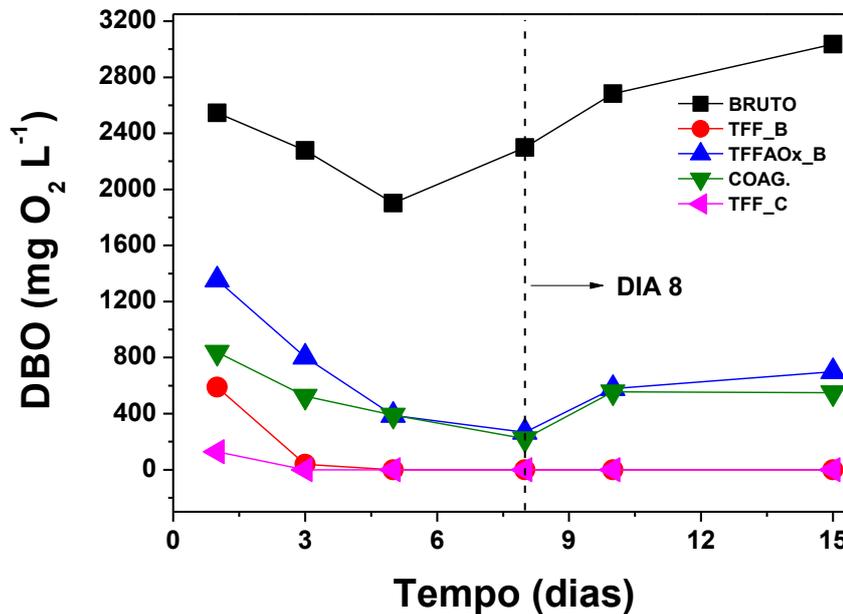
Tabela 13. DQO e diluição das amostras e massa de lodo adicionada para o teste AME.

Amostra	DQO (mg O₂ L⁻¹)	Fator de diluição	m_{lodo} (g)
BRUTO	2833,95	10	3,78
TFF_B	265,68	1	3,54
TFFAOx-B	1239,85	5	3,30
COAG	531,37	2	3,54
TFF_C	531,37	2	3,54

O resultado da Atividade Metanogênica Específica (AME) pode ser analisado de duas maneiras: (i) a geração de metano pela matéria digerida pelo lodo e (ii) a remoção de DQO do efluente inicial resultante da digestão da MO biodegradável pelo lodo. Neste trabalho a remoção de DQO foi o resultado a ser acompanhado, pois o foco do trabalho foi analisar a remoção da MO e o aumento da biodegradabilidade.

A Figura 42, página 124, apresenta os resultados dos ensaios de AME relativos à DQO. Analisando os dados obtidos verifica-se que os efluentes tratados por foto-Fenton (TFF_B e TFF_C) tiveram a remoção total da DQO, enquanto os outros obtiveram apenas remoção parcial (TFFAOx_B = 48,25% e COAG = 34,37%). No oitavo dia de tratamento para as amostras tratadas verificou-se o pico de remoção máxima de DQO e após isso o aumento gradativo da DQO com o passar dos dias, causado provavelmente pela inativação do lodo por contato com os efluentes. Para o efluente bruto a remoção foi muito baixa e também houve a inativação da população metanogênica, que iniciou-se no quinto dia também acompanhada de aumento na DQO, comprovando a necessidade do tratamento prévio do lixiviado antes do envio para as lagoas de tratamento biológicos anaeróbicos.

Figura 42. Comparação da biodegradabilidade final do efluente tratado por diversas metodologias por teste de Atividade Metanogênica Específica.

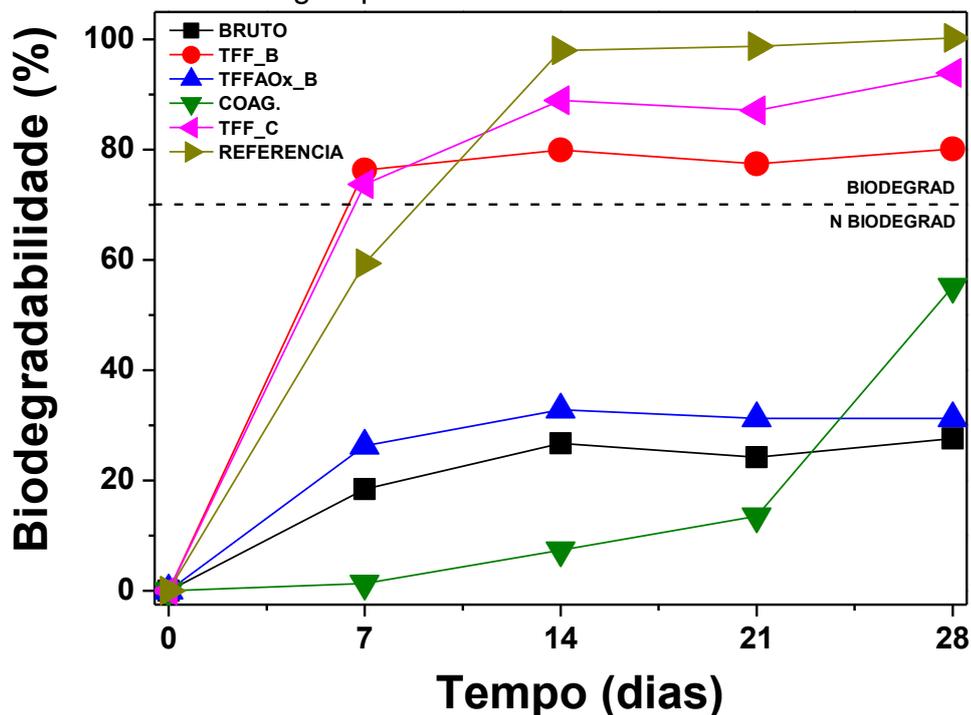


5.2.3.1.1.2. Teste de Zahn Wellens

Através do ensaio de Zahn Wellens, amostras com resultados acima de 70% são consideradas biodegradáveis. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Figura 43.

Na Figura 43, página 125, a linha pontilhada indica o patamar de separação entre biodegradável e não-biodegradável. Analisando estes dados observa-se que apenas as amostras tratadas com foto-Fenton (TFF_B e TFF_C) e o padrão de referência se encontram acima da linha pontilhada. Isto demonstra que o método foto-Fenton é o mais viável para o tratamento aeróbio, tanto para o efluente bruto, como para o pré-tratado por coagulação.

Figura 43. Comparação da biodegradabilidade final do efluente tratado por diversas metodologias por teste aeróbio Zahn Wellens.

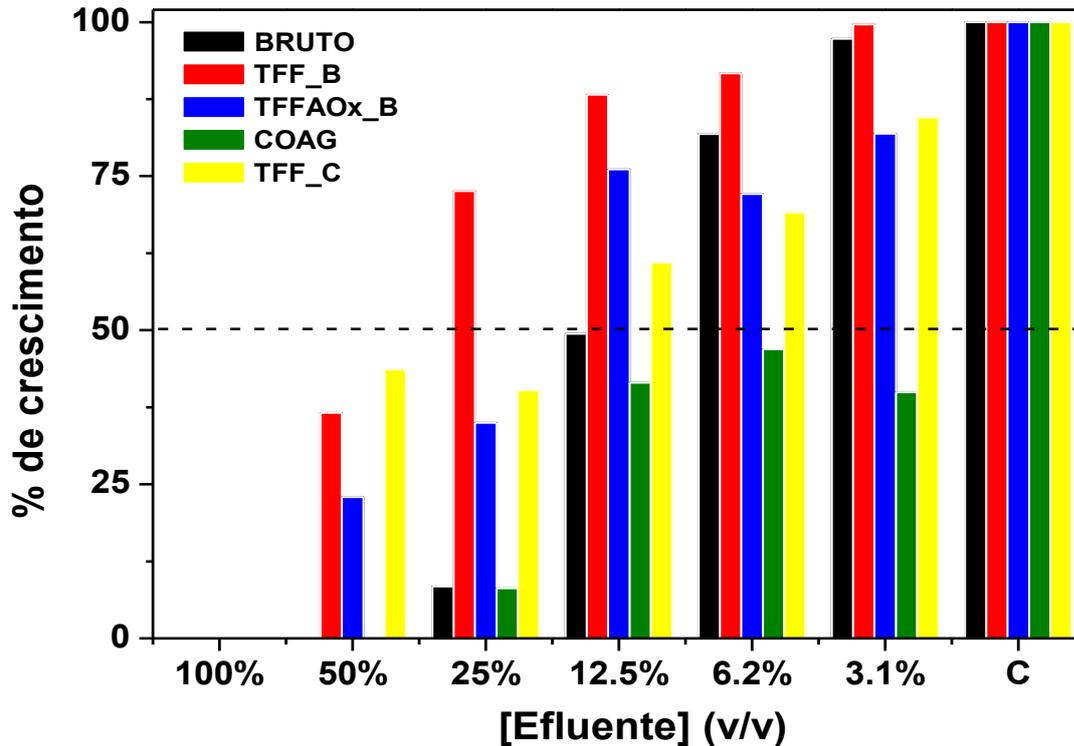


5.2.3.1.2. Ecotoxicidade aguda

5.2.3.1.2.1. Teste com *Lactuca Sativa*

Estes ensaios foram realizados com lixiviado bruto e após os diversos tratamentos estudados. A partir do tratamento dos dados referentes às medições das radículas e caulículas foram gerados os gráficos para cada processo e estão apresentados na Figura 44, página 126. O parâmetro analisado foi o IC_{50} , ou seja, concentração inibitória do crescimento médio dos indivíduos de amostragem. Para melhor comparação dos resultados em relação à concentração e tipo de tratamento realizado, os resultados foram plotados em porcentagem de crescimento por concentração de efluente final. A linha pontilhada na Figura 44 corresponde à linha média do controle a partir de onde pode-se verificar a supressão ou não do crescimento da *L. sativa*.

Figura 44. Porcentagem de crescimento da *Lactuca sativa* nos diversos tratamentos de acordo com a concentração do efluente.



Na parte da Figura 44 correspondente à concentração de 100% (v/v), ou seja, o efluente sem qualquer diluição verificou-se que não ocorreu germinação das sementes, independente do processo de tratamento analisado. Foi possível observar também que até a concentração de 50% todos os efluente suprimiram o crescimento da *L. sativa*, que só ultrapassou a linha média do controle quando as diluições do efluente passaram para 25%, e mesmo assim, apenas o tratamento tipo foto-Fenton em efluente bruto (TFF_B) produziu resultados acima da linha pontilhada.

Observou-se que a menor taxa de germinação/crescimento foi obtida para os processos onde o efluente foi somente coagulado (COAG), onde em nenhuma das concentrações testadas os resultados foram superiores à média do controle, o que indica supressão do crescimento em todos os casos.

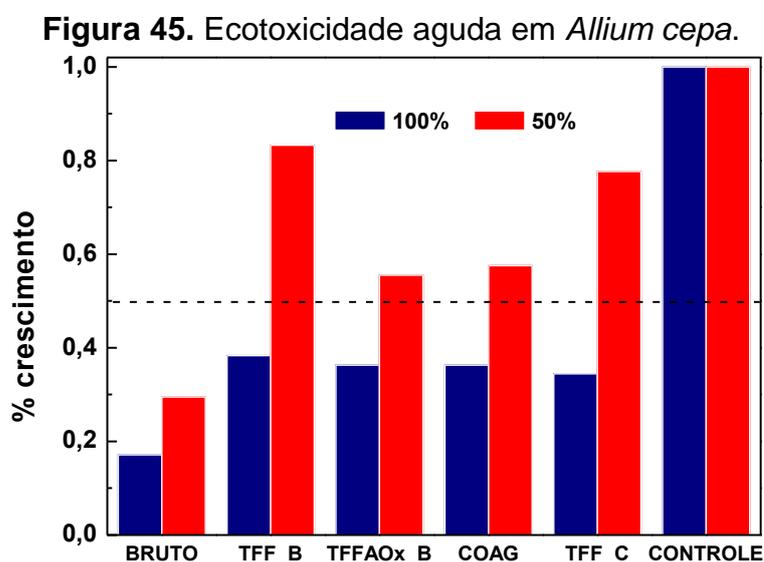
Após o tratamento do efluente pelo processo tipo foto-Fenton com cloreto férrico como coagulante (TFF_B), a porcentagem de crescimento foi significativamente maior, pois houve germinação das sementes das amostras diluídas em 50% e em baixas concentrações atingiu resultados de crescimento muito semelhantes ao controle, ou seja, que de certa forma o efluente teve uma influência positiva no crescimento da *Lactuca Sativa*.

Já na comparação do efluente bruto tratado com o processo tipo foto-Fenton (TFF_B) e tipo foto-Fenton com AOx (TFFAOx_B) foi observado uma melhora na porcentagem de crescimento dos brotos de alface em relação ao efluente bruto em ambos os tratamentos. Ao comparar os dois tratamentos pode-se observar que o tratamento tipo foto-Fenton sem auxiliar orgânico apresentou uma menor inibição do crescimento das sementes de alface em comparação ao tipo foto-Fenton com AOx em que nas concentrações de 50 e 25% ficaram abaixo da linha média do controle, caracterizando uma maior toxicidade da amostras nestas concentrações.

Os resultados do efluente bruto tratado com o processo tipo foto-Fenton com AOx (TFFAOx_B) e do efluente coagulado tratado com tipo foto-Fenton(TFF_C) foram semelhantes, porém quando comparou-se ambos os processos tipo foto-Fenton (TFF_B e TFF_C) notou-se que a pré-coagulação do efluente não era uma etapa necessária, pois o tratamento direto do efluente bruto por processo tipo foto-Fenton gerou resultados melhores de crescimento.

5.2.3.1.2.2. Teste com *Allium cepa*

Inicialmente realizou-se apenas o teste com a *A. cepa* com os efluentes finais concentrados, porém os resultados gerados não foram interessantes para a comparação da toxicidade aguda dos processos estudados. Ensaio com efluentes diluídos para concentração 50% (v/v) foram realizados e a partir dos resultados, mostrados na figura 45, pode-se compara a toxicidade aguda dos efluentes para a *A. cepa*.



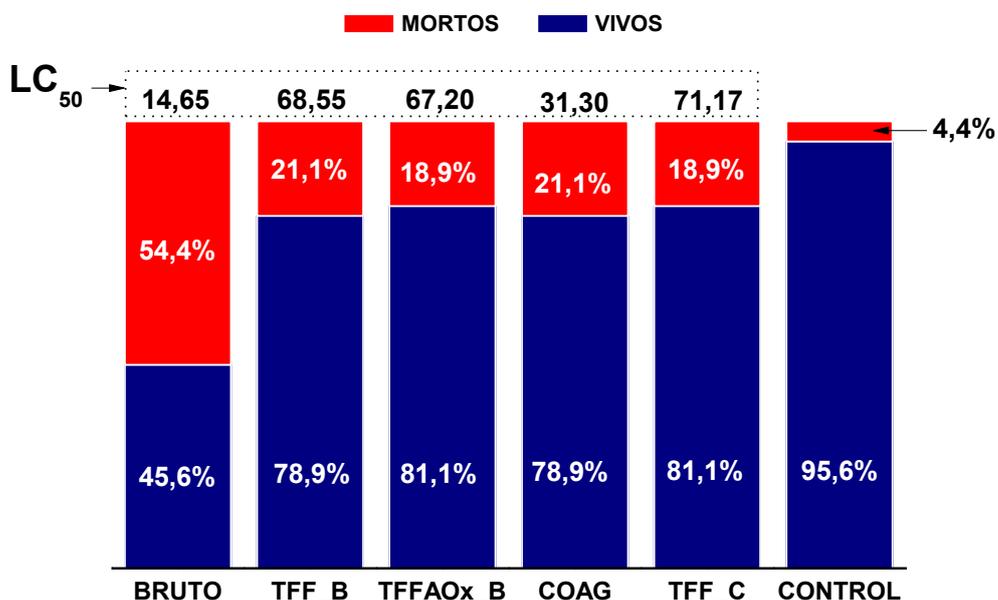
Na Figura 45, página 127, foi possível observar que apenas o efluente bruto inibiu o crescimento das raízes de *A. cepa*. A inibição do crescimento foi novamente demonstrada pela linha pontilhada em 50, correspondente à media do controle. Foi possível observar a total inibição com efluente concentrado, que levou aos testes em 50%. Os tratamentos por processo tipo foto-Fenton, tanto bruto quanto coagulado, foram os que se sobressaíram em relação à porcentagem de crescimento, atingindo, respectivamente, 83 e 78% de crescimento.

5.2.3.1.2.3. Teste com *Artemia salina*

A leitura dos resultados gerados nos testes de *Artemia salina* foi exposta de duas maneiras: Porcentagem de organismos vivos ou mortos (Figura 46) e porcentagem de mortalidade pela concentração do efluente (Figura 47, página 129).

Na Figura 46, foi possível observar que todos os tratamentos reduziram a porcentagem de indivíduos mortos em relação ao efluente bruto. Apesar da porcentagem de indivíduos mortos para dois conjuntos de experimentos (TFF_B/COAG e TFFAOx_B/TFF_C) serem iguais, foi possível diferenciar os resultados através dos valores de LC_{50} que se mostraram muito diferentes no caso do par TFF_B/COAG, sendo praticamente o dobro, mas não tão diferente em se tratando do par TFFAOx_B/TFF_C.

Figura 46. Ecotoxicidade aguda em *Artemia salina*.

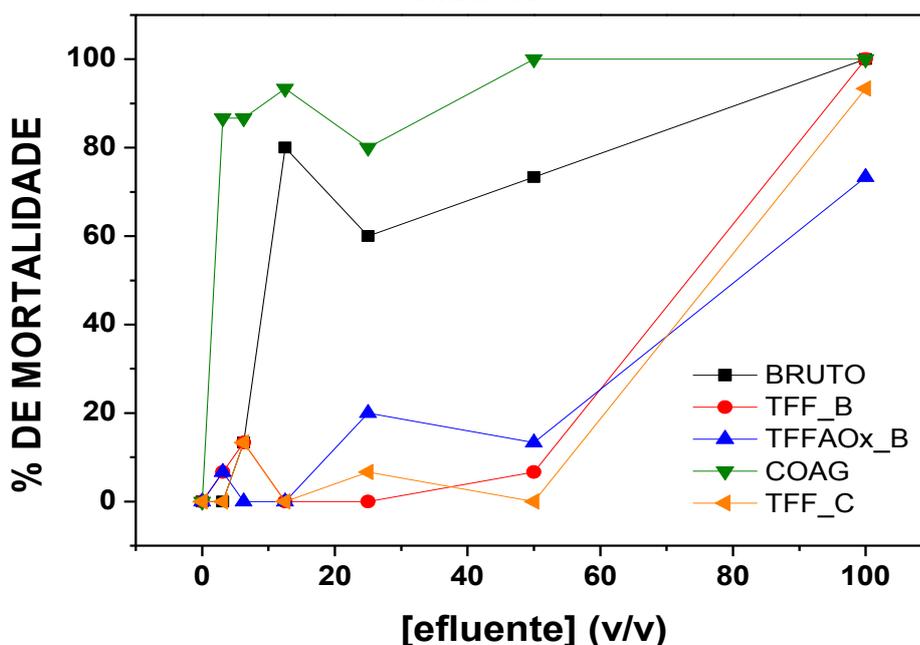


Estes valores possuiram essas discrepâncias devido a Figura 46 ter os dados gerados a partir da soma de todos os indivíduos em todas as concentrações para cada efluente final testado.

A Figura 47 mostra os dados para as diferentes concentrações, onde pode-se observar a diferença significativa no perfil de mortalidade entre os pares TFF_B/COAG (linha vermelha e verde, respectivamente) e TFFAOx_B/TFF_C (linha azul e laranja, respectivamente).

Podemos que toda a semelhança do par TFFAOx_B/TFF_C se manteve na mudança de exposição dos dados, mas o mesmo não se pode dizer do par TFF_B/COAG, que notamos de onde vem os resultados tão diferentes de IC_{50} .

Figura 47. Mortalidade dos organismos conforme aumento da concentração de efluente.



Outra forma de expor os valores de IC_{50} é a utilização das Unidades Tóxicas (UT). Utilizando a equação 19 foi realizada a conversão para UT (PERSOONE, 2003).

$$UT = \left(\frac{1}{IC_{50}} \right) \times 100 \quad (19)$$

A tabela 14 sumariza os valores de UT e a toxicidade aguda correspondente a eles.

Tabela 14. Sistema de classificação de perigo para detritos descartados no ambiente aquático.

UT		Toxicidade
<0,4	Classe I	Sem toxicidade aguda
0,4 < UT < 1	Classe II	Toxicidade ligeiramente aguda
1 < UT < 10	Classe III	Toxicidade aguda
10 < UT < 100	Classe IV	Toxicidade aguda alta
UT > 100	Classe V	Toxicidade aguda muito alta

Fonte: adaptado de PERSOONE *et al*, 2003

Utilizando esta classificação foi possível analisar os resultados mostrados na tabela 15, onde foi possível observar que todos os valores de UT se encontram dentro da faixa de toxicidade aguda, apesar de os valores para os efluentes tratados por tipo foto-Fenton e auxiliado por AOX se encontrarem próximo do limiar entre toxicidade aguda e ligeiramente aguda. Através dos resultados em UT também foi possível notar a grande diferença nos valores de toxicidade de todos os tratamentos em relação ao efluente bruto, notando que a coagulação por si só havia reduzido as UT pela metade, e os tratamentos foram extremamente eficientes, reduzindo os valores de UT para valores próximos dos valores de baixa toxicidade aguda.

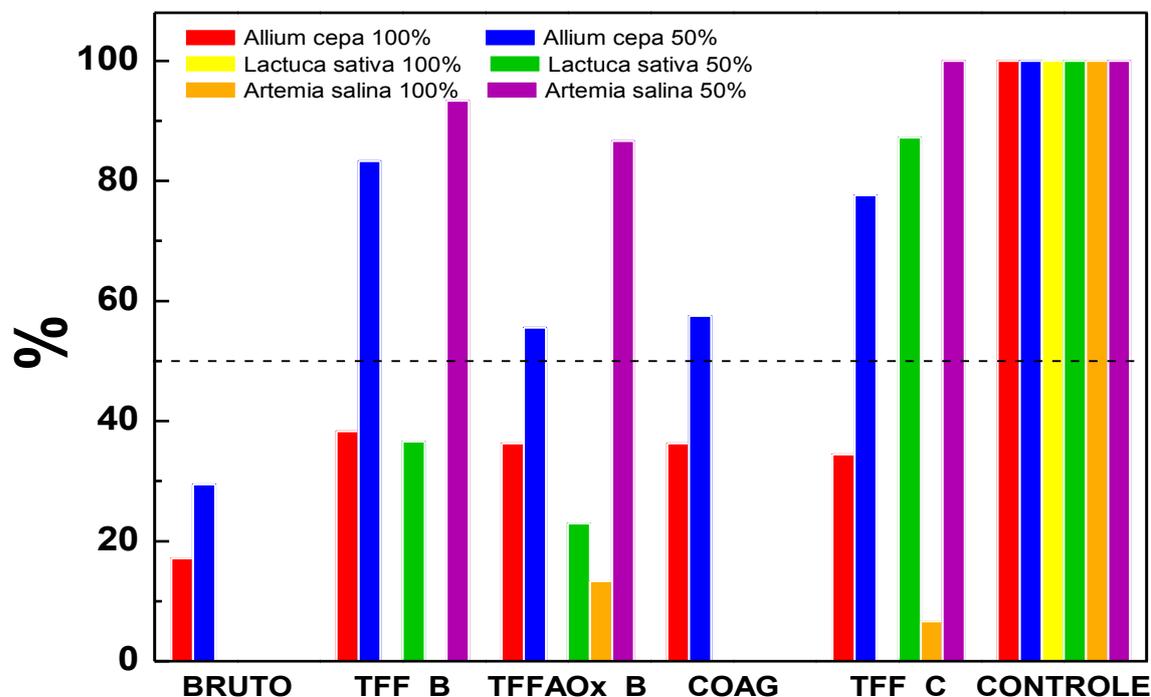
Tabela 15. Valores de IC₅₀ e UT para os efluentes finais.

EFLUENTE	LC ₅₀ (%v/v)	UT
BRUTO	14,65	6,8
TFF_B	68,55	1,5
TFFAOx_B	67,2	1,5
COAG	31,3	3,2
TFF_C	71,17	1,4

A Figura 48, página 131, reúne todos os testes de ecotoxicidade aguda realizados para comparação dos resultados em efluente puro (100%) e 50% (v/v). Nesta figura foi possível observar a maior sensibilidade dos testes com *Lactuca sativa* para o lixiviado. Os testes com a *Artemia salina* também foram bastante sensíveis, porém em concentrações de 50% apresentaram melhores resultados em porcentagem de organismos vivos. O organismo que se provou mais resistente ao lixiviado em todos os casos de tratamento foi a *Allium cepa*, que apresentou resultados, mesmo que de supressão de crescimento, em todas as concentrações

estudadas, coisa que não aconteceu para a *L. sativa*, visto que não houve germinação em nenhum dos casos para os efluentes concentrados.

Figura 48. Comparação entre metodologias de ecotoxicidade aguda.



O conjunto geral dos testes de ecotoxicidade aguda mostrou que os efluentes, bruto ou coagulado, tratados com processos tipo foto-Fenton são os mais eficientes para melhorar a toxicidade do lixiviado derivado de aterro sanitário. Fato corroborado também pelos testes de biodegradabilidade, que também acusaram os efluentes tratados com processos tipo foto-Fenton como biodegradável dentro das especificações requeridas pelos testes.

6. CONCLUSÃO

O AH por ser uma substância com características mais proeminentes dentre as existentes na matriz complexa do lixiviado, foi escolhido como um padrão sintético para estudos prévios à aplicação de metodologias avançadas em um efluente real a fim de obter uma ideia de como seria o comportamento do mesmo. O processo foto-Fenton foi capaz de mineralizar totalmente os AH. As condições ótimas foram: $[AH] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$, razão $Fe^{3+}/AOx = 1:6$, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$ e $I = 41,3 \text{ W m}^{-2}$ para os estudos em escala laboratorial. Ainda durante os testes em laboratório foi possível concluir que uma maior intensidade de radiação é o melhor para um processo mais rápido, que é essencial para implantação em maior escala. A presença de AOx agiu como uma barreira para o estudo das diversas temperaturas, porém, não foi uma desvantagem para o processo. O controle do pH se mostrou necessário e pH mais elevados dificultam o controle e exigem maior gasto de materiais para estabilidade do valor durante o experimento. A cor do AH influencia negativamente os experimentos por barrar a entrada da luz no centro do reator, o que confirma que em amostras reais o tempo de irradiação deverá ser estendido para aumentar a taxa de degradação. A transposição das variáveis tidas como ótimas para os ensaios em laboratório foi bem sucedida chegando a 92% de remoção de COD. No ensaio piloto, tendo pequena variação apenas na forma de coleta das alíquotas. O teste de biodegradabilidade mostrou que em torno de 12 kJ L^{-1} de energia incidida durante o processo, com consumo de 18 mmol L^{-1} de H_2O_2 , foi suficiente para reduzir o COD (53 mg/L) no efluente e levar a biodegradabilidade para aproximadamente 87%, que é um nível conveniente para tratamento biológico posterior. Com estes resultados e mais dados da literatura foi possível realizar a próxima fase do trabalho, que foi o tratamento do lixiviado bruto derivado de aterro sanitário.

Estudos com lixiviados são foco de várias pesquisas, porém, a diversidade de características entre um local e outro faz com que o estudo do lixiviado gerado por um aterro local seja interessante do ponto de vista acadêmico e industrial. Não foi possível encaixar em apenas uma característica o lixiviado do Aterro Sanitário Municipal de Campo Grande – MS devido à mistura do lixiviado novo com o lixiviado maduro proveniente do antigo lixão. Os estudos de coagulação

realizados para remoção de cor, COD e DQO foram realizados com três coagulantes: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pH 3,0 e 6,0) em diversas concentrações onde foram escolhidas a partir das porcentagens de remoção de COD de 52,7%, 31% e 65,8% para as concentrações de 500, 400 e 240 mg L^{-1} (pH = 3,0), respectivamente para os ensaios fotoquímicos de bancada. As condições consideradas melhores de tratamento foram: $[\text{Fe(III)}] = 240 \text{ mg L}^{-1}$ de coagulante, que gerava uma concentração de FTD = $\pm 100 \text{ mg L}^{-1}$, com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 - 250 \text{ mg L}^{-1}$ e $I = 54 \text{ W m}^{-2}$, sem controle de temperatura e pH mantido a $3,0 \pm 0,3$, em que o coagulante com íon Fe^{3+} com concentração de 240 mg L^{-1} foi escolhido como ideal. Os ensaios com lixiviado no reator solar em escala piloto seguiram o perfil de reação das amostras de efluente sintético e foram realizados com o efluente em estado bruto e após o pré-tratamento por coagulação. As condições consideradas ótimas foram: $[\text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 2,8 e $I = 936,27 \text{ W.m}^{-2}$ (irradiação global e não somente UV). Os testes de biodegradabilidade mostraram que o tratamento por método tipo foto-Fenton foi efetivo tanto no efluente tratado quanto no efluente coagulado com Fe(III), atingindo 100% de remoção de COD e DQO por ensaios anaeróbios (AME) e aeróbios (Zahn Wellens) o que infere 100% de biodegradabilidade para estas amostras. Os testes de ecotoxicidade aguda também mostraram que quando tratados com método tipo foto-Fenton ambos os efluentes (bruto e coagulado) tem uma redução significativa na toxicidade final. Os resultados semelhantes dos efluentes tratados com e sem o processo de coagulação mostrou que a etapa de coagulação do efluente é um passo que pode ser evitado, embutindo assim menor custo e gasto energético no processo, que pode ser tratado apenas com o processo fotoquímico e este pode ser considerado uma boa alternativa para o pré-tratamento do lixiviado que é enviado para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico comum.

Através dos dados obtidos, mostra que a implantação de tratamento de um sistema em escala semi-industrial é promissora, sendo necessários estudos complementares a fim de avaliar o custo econômico. Pesquisas realizadas em países como Portugal e Espanha já mostram que é possível a utilização de metodologias avançadas para o tratamento de águas, inclusive para o reuso, como é o caso de Barcelona e Alicante, onde se utiliza fotocatalise com ozônio no tratamento de água destinada ao consumo da população geral.

7. REFERÊNCIAS

ABINEE. Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica. Energia Fotovoltaica – Abinee. Mapa da radiação Solar no Brasil. Disponível em: http://gsfotovoltaico.com.br/?page_id=70. Acesso em: 27 fevereiro 2016.

ADAMS, C.D.; SPITZER, S.; COWAN, R.M. Biodegradation of non-ionic surfactants and effects of oxidative pre-treatment. (1996) *Journal of Environmental Engineering*, 122, 477–83.

ALVARENGA, P.; PALMA, P.; GONÇALVES, A.P.; FERNANDES, R.M.; CUNHA-QUEDA, A.C.; DUARTE, E.; VALLINI, G. (2007) Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land. *Environment International* 33, 505–513.

AMOKRANE, A.; COMEL C.; VERON, J. (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation . *Water Research*, 31, 11, 2775 – 2782

AMOR,C.; TORRES-SOCÍAS, E.; PERRES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO,S.; LUCAS, M. S.(2015) Mature Landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar foto-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* 286, 261 – 268.

ANFRUNS, A.; GABARRÓ, J.; GONZALEZ-OLMOS, R.; PUIG, S.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J. (2013) Coupling anammox and advanced oxidation-based technologies for mature landfill leachate treatment. *Journal of Hazardous Materials* 258–259, 27–34.

APHA (1999) Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environmental Federation, 21th ed. Washington.

AQUINO, SILVA & CHERNICHARO, (2006) Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios. *Engenharia sanitária ambiental*, 11, 4, 295-304.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; DOS SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L.O. (2007) Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em lodos anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 12, 2, 192-201.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. (2016) Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Rev. Ambiente & Água*, 11, 2, 387 – 401.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ASSARI, F.; ADLAN, M. N. (2007) The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. *Waste Manag Res* 25, 556 – 565

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557–572.

BAIRD, C. *Química Ambiental* (2002) 2ª edição. Porto Alegre: Bookman. 622 p.

BARBUSÍNSKI, K. (2009) Henry John Horstman Fenton – Short Biography and brief history of Fenton reagent discovery. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 14, 1-2, 101–105.

BERTOLINO, S.M.; CARVALHO, C. F.; AQUINO, S. F. (2008) Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13, 3, 271-277.

BIS, M.; MONTUSIEWICZ, A.; OZONEK, J.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. (2015) Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry* 26, 378-387.

BODENSTEIN, W. J. (1988) Water treatment system for swimming pools and potable water. US Pat. 4.752.401, 21 jun. 1988, 19p.

BOWERS, A.R.; GADDIPATI P.; ECKENFELDER JR,W.W.; MONSEN R.M. Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide.(1989) *Water Science Technology*, 21, 477–86.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Política Nacional de resíduos sólidos (2012) Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, Série Legislação, 81, 2ª edição, 73 p.

BRENNAN, R. B.; HEALY, M. G.; MORRISON, L.; HYNES, S.; NORTON, D.; CLIFFORD, E. (2015) Management of landfill leachate: The legacy of European Union Directives *Waste Management* 55, 355-363.

BRIGANTE, M.; ZANINI, G.; AVENA, M. (2009) Effect of pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 347, 180–186.

BUDI,S.; SULIASIH,B. A.; OTHMAN, M. S.; HENG, L. Y.; SURIF, S. (2016) Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. *Waste Management* 55, 231–237.

BUSSAB, W.Q. *Estatística básica*. 5ª edição, São Paulo: Saraiva, 2004.

CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C. OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. (2011) Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal* 172, 250–257.

CAVALCANTE, R.P.; DANTAS, R.F.; WENDER, H.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. ;MACHULEK, A. (2015) Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 176-177, 173-182,

CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem. CEMPRE Review 2015: Um panorama da reciclagem no Brasil. 35 p. Disponível em: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>. Acesso em: 19 março 2016.

CLARKE, B. O.; ANUMOL, T.; BARLAZ, M.; SNYDER, S. A. (2015) Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. *Chemosphere* 127, 269–275.

COMNINELLIS C, KAPALKA A, MALATO S, PARSONS SA, POULIOS I, MANTZAVINOS D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. (2008) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83,769–76.

DA COSTA, F.M. ; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V. ; BILA, D. M.(2015) Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. *Revista Ambiente & Água* 10, 1, 107 – 116.

DANTAS, R.F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA,A. K.R.; SIMÕES, A.S.M.; DA SILVA, V.L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution (2010) *Chemical Engineering Journal*, 158, 143–147.

DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2013) Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B-Environmental*, 130-131, 249–256.

DEL MORO, G.; MANCINI, A.; MASCOLO, G.; DI IACONI, C. (2013) Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates *Chemical Engineering Journal* 218, 133-137.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. (2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research* 40, 3683– 3694.

DE TORRES-SOCÍAS, E.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; ZAPATA, A.; FERNÁNDEZ-CALDERERO, I.; OLLER, I.; MALATO, S. (2015) Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. *Chemical Engineering Journal* 261, 60-66.

DRISCOLL, W. (1996) Robustness of the ANOVA and Tukey-Kramer Statistical Tests. *Computers & Industrial Engineering*, 31, ½, 265 – 268.

EEC (1991) Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste. *Official Journal of the European Union* 377, 0020–0027.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency, Prevention Pesticides and Toxic Substances (7101). Fates; Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.3200 Zahn–Wellens/EMPA Test, in, EPA 712-C-96-084 (1998). Washington, DC.

FENTON, H.J.H., (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*, 65, 899-910.

FERRAZ, F. M.; POVINELLI, J.; POZZI, E.; VIEIRA, E. M.; TROFINO, J. C. (2014) Co -treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter. *Journal of Environmental Management* 141, 9 – 15.

FOO, H. Y.; HAMEED, B. H. (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 17, 1-3, 54-60.

FREITAS, A.R.; VIDOTTI, G.J.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. (2005) Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 425-432.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; CLARK, S. B. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment. In: Humic and Fulvic Acids – Isolation, Structure and Environmental Role (1996). Washington, DC, USA, American Chemical Society, 2 – 16.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; ERICK, R.; GELOVER, S. (2001) Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte In: BLESA, M. A. Ed., Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, La Plata, Argentina por Gráfica, 51-76.

GARCÍA, M.T.; RIBOSA, I.; GUINDULAIN, T.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; VIVES-REGO, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment (2001) Environmental Pollution, 111, 169–75.

GEORGI, A.; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J.; KOPINKE, F. D. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range (2007) Applied Catalysis B: Environmental, 72, 26–36.

GROVER, R.; CESNA, A. J. (Eds.) (1991) Environmental Chemistry of Herbicides, CRC Press, Boca Raton, FL.

GU, L.; ZHU, N.; WANG, L.; BING, X.; CHEN, X. Combined humic acid adsorption and enhanced Fenton processes for the treatment of naphthalene dye intermediate wastewater (2011) Journal of Hazardous Materials, v. 198, p. 232–240.

GULSHAN, F.; YANAGIDA, S.; KAMESHIMA, Y.; ISOBE, T.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution (2010) Water research, 44, 9, 2876–84.

HE, R.; TIAN, B.-H.; ZHANG, Q.-Q.; BING, X.; CHEN, X. (2011) Combined humic acid adsorption and enhanced Fenton processes for the treatment of naphthalene dye intermediate wastewater. Journal of Hazardous Material, 198, 232 – 240.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment (1993) *Waste Management*, 13, p.361-377.

ISO 6332:1988, *Water Quality – Determination of Iron – Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline* (1988).

JEONG, J.; YOON, J. (2005) pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Research*, 39, 2893–2900

KLAUCK, C.R.; RODRIGUES, M.A.S.; SILVA, L.B. (2015) Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. *Brazilian Journal of Biology*, 75, 2, S57-S62.

KLEISER, G., FRIMMEL, F.H. (2000) Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) – differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Science of the Total Environment*, 256, 1–9.

KWAN, C.Y.; CHU, W. (2003) Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems *Water Research*, 37, 4405-4412.

KWASNIEWSKA, J.; NALECZ-JAWECKI, G.; SKRZYPCZAK, A.; PLAZA, G. A.; MATEJCZYK, M. (2012) An assessment of the genotoxic effects of landfill leachates using bacterial and plant tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 75, 55–62.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; DE MELO JÚNIOR, W. R. (2006) Tratamento de lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária Ambiental* 11, 2, 175-183.

LAPERTOT, M.; PULGARÍN, C.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. (2006) Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40, 1086–94,

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. (1993) Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698.

LIBRALATO, G.; PRATO, E.; MIGLIORE, L.; CICERO, A. M.; MANFRA, L. (2016) A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. *Ecological Indicators* 69, 35–49.

LIU, S.; LIM, M.; FABRIS, R.; CHOW, C.; CHIANG, K.; DRIKAS, M.; AMAL, R. (2008) Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process--fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere*, 72, 2, 263–71.

LIU, X.; XU, D.; WU, F.; LIAO, Z.; LIU, J.; DENG, N. Preliminary study on the photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with Aldrich humic acid, algae and Fe(III) under high-pressure mercury lamp irradiation (2004) *Photochemistry and photobiology*, 79, 3, 259–64.

MACHULEK JR., A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F.H.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. A.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D.D.; DA ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; DE CASTRO, D.C. AND NOGUEIRA, J. A. (2013) Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, Prof. M.Nageeb Rashed (Ed.), ISBN: 978-953-51-0948-8, InTech, DOI: 10.5772/53188. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/application-of-different-advanced-oxidation-processes-for-the-degradation-of-organic-pollutants>.

MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C. AND MORAES, J. E. F. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), ISBN: 978-953-307-917-2, InTech, DOI: 10.5772/30995. Available from: <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm->

convention-environmental-and-analytical-update/fundamental-mechanistic-studies-of-the-photo-fenton-reaction-for-the-degradation-of-organic-pollutant

MACHULEK JR.,A.; J. MORAES, J. E. F.; OKANO, L. T.; SILVÉRIO, C. A.; QUINA, F.H. (2009) Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 985–991.

MAIA, I. S.; RESTREPO, J. J. B.; DE CASTILHOS JUNIOR, A. B.; FRANCO, D. (2015) Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil. *Engenharia Sanitária Ambiental* 20,.4, 665-675.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P AND GERNJAK, W. (2006) Photocatalytic Detoxification of Water with Solar Energy, *ADVANCES IN SOLAR ENERGY: An Annual Review of Research and Development*, D. Yogi Goswami (Ed.), ISBN: 1844073149, London : Earthscan.

MANTZAVINOS D, PSILLAKIS E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment (2004) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79: 431–54.

MATILAINEN , A.; LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T. (2005) Comparison of the Efficiency of Aluminium and Ferric Sulphate in the Removal of Natural Organic Matter During Drinking Water Treatment Process, *Environmental Technology*, 26:8, 867-876.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ ,M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes (2010) *Chemosphere*, 80, 351–365.

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

MELO, B.A.G.; MOTTA, F.L.; SANTANA, M.H.A. (2016) Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*, 62, 967–974.

METCALF & EDDY INC. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4^o edição. McGraw-Hill Companies Inc., 2003.

MIGLIORE, L.; CIVITAREALE, C.; BRAMBILLA, G.; DI DELUPIS, G. D.(1997) Toxicity of several important agricultural antibiotics to *Artemia*. *Water Research*, 31, 7, 1801-1806.

MISHRA, B.; KHUSHALANI, D. (2013) Nanomaterials Based Photocatalysts. In: POLSHETTIWAR, V.; ASEFA, T. (org) *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE L. C. (2013) Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management* 33, 89–101.

MOREIRA, F. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. (2014) Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, 492–505

MOROZESK, M.; BONOMO, M. M.; SOUZA, I. C.; ROCHA, L. D.; DUARTE, I. D.; MARTINS, I. O.; DOBBSS, L. B.; WEITZEL, M. T.; LIMA, D. C.; FERNANDES, M. N.; MATSUMOTO, S. T. (2017) Effects of humic acids from landfill leachate on plants: An integrated approach using chemical, biochemical and cytogenetic analysis. *Chemosphere* 184, 309-317.

MÜLLER, G.T.; GIACOBBO, A CHIARAMONTE, E. A. S.; RODRIGUES, M. A. S.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M. (2015) The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. *Waste Management* 36, 177–183.

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. (2004) Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, 54, 1017–1023.

NAPOLEÃO, D. A. .S.; CÉZAR, F. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; GUIMARÃES, O. L. C. (2016) Treatment of Leachate by Oxidative Process via Fenton and Modeling of the Process by Neural Networks. *Environmental Sciences* 4, 1, 1 - 13.

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

NIVYA, T. K.; MINIMOL PIEUS, T. (2016) Comparison of Photo ElectroFenton Process(PEF) and combination of PEF Process and Membrane Bioreactor in the treatment of Landfill Leachate. *Procedia Technology* 24, 224 – 231.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODE, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process (2002) *Chemosphere*, 48, 4, 385–91.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. (2005) Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, 66, 86–91.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F.D.; GUILHERMINO, L. M.; VAN STAPPEN, G. (2006) Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. *Environmental Pollution*, 144, 453 – 462.

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

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

PALMER, F. L.; EGGINS, B. R.; COLEMAN, H. M. (2002) The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 137–143.

PATSIOS, S.I.; SARASIDIS, V.C.; KARABELAS, A.J. (2013) A hybrid photocatalysis–ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. *Separation and Purification Technology*, 104, 333–341.

PEREIRA, J.H.O.S.; VILAR, V.J.P.; BORGES, M.T.; GONZÁLEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R.A.R. (2011) Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO_2 under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy* 85: 2732–2740.

PERSOONE, G.; MARSALEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADZIANAS, L.; NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA, N.; TOTHOVA, L.; KOLAR, B. (2003) A Practical and User-Friendly Toxicity Classification System with Microbiotests for Natural Waters and Wastewaters. *Environmental Toxicology* 18, 6, 395–402.

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

POBLETE, R.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; LUNA, Y.; CORTES, E. (2017) Cost estimation of COD and color removal from landfill leachate using combined coffee-waste based activated carbon with advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 114–121.

POBLETE, R.; OTAL, E.; VILCHES, L.F.; VALE, J.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. (2011) Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO_2 and Fe. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 172–179.

PORTAL ACTION (2017) Teste de Tukey (TSD - Tukey Significant Difference) <http://www.portalaction.com.br/anova/31-teste-de-tukey> Visto em: 18 de maio de 2017.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA. Determinação da turbidez pelo método nefelométrico, 2017. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/determinacao-da-turbidez/> Acesso em 19 de maio de 2017.

PRIAC, A.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. (2017) Treated wastewater phytotoxicity assesment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. *Comptes Rendus Biologies*, 340, 188 – 194.

PULGARÍN, C.; KIWI, J. (1996) Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticide. *Chimia*, 50, 50–5.

RADIĆ, S.; STIPANIČEV, D.; VUJČIĆ, V.; RAJČIĆ, M. M.; ŠIRAC, S.; PEVALEK-KOZLINA, B. (2010) The evaluation of surface and wastewater genotoxicity using the *Allium cepa* test. *Science of the Total Environment* 408, 1228–1233.

REDE, D; SANTOS,L.H.M.L.M.; RAMOS, S.; OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C.; SOUSA, S.R.; DELERUE-MATOS,C. (2016) Ecological impacto f two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. *Chemosphere*, 159, 193 – 198.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150, 468–493.

RIZZO,L. (2011) Bioassay as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Resarch*, 45, 4311 – 4340.

ROCHA, N. H.; PEREIRA, R. O. ; SANTOS, A. S. P. ; FERNANDES, T. A. ; AMORIM, C. C. ; LEO, M. M. D. ; BOTTREL, S. E. C. . Landfill Leachate Treatment by Fenton Process: Effect of Variable Fe^{2+} e H_2O_2 . In: VII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2015, Belo Horizonte. VII Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2015.

ROCHA, E.M.R.; VILAR, V.L.P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. (2011) Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, 85, 1, 46 – 56.

RODRIGUES, C.S.D; MADEIRA, L.M; BOAVENTURA, R.A.R (2013) Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environmental Technology*, 34, 6, 719–729.

ROJVIROON, O.; ROJVIROON, T.; SIRIVITHAYAPAKORN, S. (2015) Removal of Color and Chemical Oxygen Demand from Landfill Leachate by Photocatalytic Process with AC/TiO₂. *Energy Procedia* 79, 536 – 541.

RYAN, C. C.; TAN, D. T.; ARNOLD, W. A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent (2010) *Water Research*, 45, 3, 1280–1286.

SCHULTEN, H. -R., SCHNITZER, M. (1995) Three-Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter. *Naturwissenschaften*, 82, 11, 487-498.

SCHULTEN, H.; SCHNITZER, M. (1993) A State of the Art Structural Concept for Humic Substances Identification of the Sex Pheromone of an Ant. *Naturwissenschaften*, 30, 29–30.

SHAALA, N.M.A.; ZULKIFLI, S. Z.; ISMAIL, A.; AZMAI, M. N. A.; MOHAMAT-YUSUFF, F. (2015) Lethal concentration 50 (LC50) and effects of Diuron on morphology of brine shrimp *Artemia salina* (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 279 – 284.

SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. (2016) Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 27,12, 2264-2272.

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. (2015) Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. *Journal of Environmental Management* 164, 32 – 40.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. (2004) Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55, 207-214

SILVA, T.F.C.V.; SILVA, M.E.F.; CUNHA-QUEDA, A.C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. (2013) Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. *Chemical Engineering Journal*, 228, 850–866.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z TACHIEV, G. (2013) Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors. *Waste Management* 33, 2116-2122.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, P.A.; SILVA, T.F.C.V.; CUNHA-QUEDA, A.C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. (2014) Insights into real cottontextile dyeing wastewater treatment using solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre industrial scale. *Chemical Engineering Journal*, 228, 850 – 866.

SPASIANO, D.; MAROTTA,R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; DI SOMMA, I. (2015) Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, 90–123.

STEVENSON, F. J. (1982) Humus chemistry: genesis, composition, reactions, New York: John Wiley & Sons, 443 p, ISBN: 0-471-09299-1.

TEODORO, A.; BONCZ, M. A.; MACHULEK JUNIOR, A.; PAULO, P. L. (2014) Disinfection of greywater pre-treated by constructed wetlands using photo-Fenton: Influence of pH on the decay of *Pseudomonas aeruginosa*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 958–962.

TONG, H.; YIN, K.; GE, L.; GIANNIS, A.; CHUAN, V.W.L.; WANG, J.-H. (2015) Monitoring transitory profiles of leachate humic substances in landfill aeration reactors in mesophilic and thermophilic conditions. Journal of Hazardous Materials 287, 342–348.

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. (2005) Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. Química Nova, 28, 5, 847-851.

TRYBA, B.; BROŽEK, P.; PISZCZ, M.; MORAWSKI, A. W. (2011) New photocatalyst for decomposition of humic acids in photocatalysis and photo-Fenton processes, Polish Journal of Chemical Technology, 13, 4, 08 — 14.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, B. A.; IBANEZ, J. G. (2012) Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials 205–206, 208–215.

VILAR, V. J. P.; CAPELO, S. M. S.; SILVA, T. F. C. V.; BOAVENTURA R. A. R. (2011) Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. Catalysis Today 161,228–234

WANG, X., SUN, C., GAO, S., WANG, L.; SHUOKUI, H. (2001). Validation of germination rate and root elongation as indicator to assess phytotoxicity with *Cucumis sativus*. Chemosphere 44, 8, 1711-1721.

WILKE, B.-M.; RIEPERT, F.; KOCH, C.; KÜHNE, T. (2008) Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70, 283–293.

WOJCIECHOWSKA, E. (2017) Potential and limits of landfill leachate treatment in a multi-stage subsurface flow constructed wetland – evaluation of organics and nitrogen removal. *Bioresource Technology* 236, 146-154.

YAO, P. (2017) Perspectives on technology for landfill leachate treatment. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S2567–S2574.

YE, Z.; ZHANG, H.; YANG, L.; WU, L.; QIAN, W.; GENG, J.; CHENG, M. (2016) Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 319, 51-60.

YUAN, Q.; JIA, H.; POVEDA, M. (2016) Study on the effect of landfill leachate on nutrient removal from 2 municipal wastewater. *Journal of Environmental Sciences* 43, 153-158.

Figura 50. Tabela F (5% de significância)

v1 \ v2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	25	30
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	242,98	243,90	245,95	248,02	249,05	249,26	250,10
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,46
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,70	8,66	8,64	8,63	8,62
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,86	5,80	5,77	5,77	5,75
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,62	4,56	4,53	4,52	4,50
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,94	3,87	3,84	3,83	3,81
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,51	3,44	3,41	3,40	3,38
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,22	3,15	3,12	3,11	3,08
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,01	2,94	2,90	2,89	2,86
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,85	2,77	2,74	2,73	2,70
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,72	2,65	2,61	2,60	2,57
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,62	2,54	2,51	2,50	2,47
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,53	2,46	2,42	2,41	2,38
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,46	2,39	2,35	2,34	2,31
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,40	2,33	2,29	2,28	2,25
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,35	2,28	2,24	2,23	2,19
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,31	2,23	2,19	2,18	2,15
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,27	2,19	2,15	2,14	2,11
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,23	2,16	2,11	2,11	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,20	2,12	2,08	2,07	2,04
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,18	2,10	2,05	2,05	2,01
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,15	2,07	2,03	2,02	1,98
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,24	2,20	2,13	2,05	2,01	2,00	1,96
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,22	2,18	2,11	2,03	1,98	1,97	1,94
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,09	2,01	1,96	1,96	1,92
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,07	1,99	1,95	1,94	1,90
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,06	1,97	1,93	1,92	1,88
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,04	1,96	1,91	1,91	1,87
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,03	1,94	1,90	1,89	1,85
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,01	1,93	1,89	1,88	1,84
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11	2,07	2,04	1,96	1,88	1,83	1,82	1,79
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,92	1,84	1,79	1,78	1,74

Tabela 16. Tabela teste de tukey (5% de significância)

GLRes	Número de grupos no tratamento								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	3,64	4,6	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,8	6,99
6	3,46	4,34	4,9	5,3	5,63	5,9	6,12	6,32	6,49
7	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6	6,16
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,4	5,6	5,77	5,92
9	3,2	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,3	5,46	5,6
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,2	5,35	5,49
12	3,08	3,77	4,2	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
14	3,03	3,7	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,2
16	3	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,9	5,03	5,15
17	2,98	3,63	4,02	4,3	4,52	4,7	4,86	4,99	5,11
18	2,97	3,61	4	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,9	5,01
24	2,92	3,53	3,9	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
30	2,89	3,49	3,85	4,1	4,3	4,46	4,6	4,72	4,82
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
120	2,8	3,36	3,68	3,92	4,1	4,24	4,36	4,47	4,56
>120	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
	3,64	4,12	4,4	4,6	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16