



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

MARIANA MEDEIROS BATISTA

**EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR EM UM FOTORREATOR
PILOTO NO PÓS-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO
METROPOLITANO DE JOÃO PESSOA**

João Pessoa – Paraíba
Março – 2016

MARIANA MEDEIROS BATISTA

**EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR EM UM FOTORREATOR
PILOTO NO PÓS-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO
METROPOLITANO DE JOÃO PESSOA**

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

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

João Pessoa – Paraíba
Março – 2016

B326e Batista, Mariana Medeiros.
Eficiência do processo foto-Fenton solar em um fotorreator
piloto no pós-tratamento do lixiviado do aterro sanitário
metropolitano de João Pessoa / Mariana Medeiros Batista.-
João Pessoa, 2016.
106f. : il.
Orientadora: Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
1. Engenharia civil e ambiental. 2. Foto-Feton solar.
3. Lixiviado - aterro sanitário. 4. Recalcitrância. 5. Fitotoxicidade.

UFPB/BC

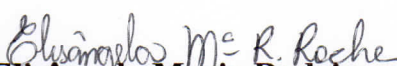
CDU: 624:504(043)

**“EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR EM UM
FOTORREATOR PILOTO NO POS-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO
ATERRO SANITARIO METROPOLITANO DE JOÃO PESSOA”**

MARIANA MEDEIROS BATISTA

**Dissertação aprovada em 31 de março de 2016
Período Letivo: 2015.2**

BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. Rênio Félix de Sena
Examinador Interno


Prof.^a Dr.^a Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora Externa


Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador Externo

**João Pessoa/PB
2016**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, saúde e por estar sempre presente, me protegendo, me guiando e me dando forças para vencer os obstáculos do dia-a-dia.

Aos meus pais, Reginaldo e Socorro, que nunca mediram esforços para me ajudar nessa jornada e que sempre me rodearam com muito amor e palavras de otimismo.

Ao meu irmão e amigo, Thiago, sempre presente nos bastidores dessa caminhada, me incentivando e proporcionando momentos de alegria.

A Guilherme, meu namorado e confidente, pelo amor, carinho, paciência, conselhos e por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Em especial à minha orientadora Elisângela Rocha, pela confiança e por todos os ensinamentos transmitidos.

Aos professores Rênio Félix, Cláudia Cunha e Valderi Duarte por terem prontamente aceitado o convite para participar da banca examinadora.

Ao professor Gilson Athayde, pela disponibilidade e esclarecimentos fornecidos.

À professora Carmem Lúcia e aos técnicos do LABSAN, Romildo, Elson, Dorivaldo e Fabiana, pela ajuda constante e colaboração no laboratório.

Às professoras Cláudia Cunha e Ilda Toscano, por terem aberto as portas do Laboratório de Estudos em Química Ambiental, pelo empréstimo de materiais e equipamentos e pela colaboração.

A todos os “pupilos” da professora Elisângela: Arthur, Beth, Camila(s), Erika, Larissa, Marcella, Mari e Rômulo, pelo apoio e ajuda grandiosa nas análises.

Às companheiras de mestrado Luara e Raquel, pela amizade e vivência nesses dois anos. E, em especial, à Mariana Moreira, minha amiga, companheira de curso e xará, que sempre esteve presente em todos os momentos dessa caminhada.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O processo foto-Fenton solar surge como uma alternativa atrativa no pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários capaz de atuar na redução da carga orgânica recalcitrante desses efluentes e, ao mesmo tempo, possibilitar a minimização dos custos energéticos do tratamento pela utilização de uma fonte limpa, renovável e gratuita de energia. Dessa forma, a presente pesquisa objetivou avaliar a eficiência do processo foto-Fenton solar na qualidade físico-química e toxicológica final do lixiviado proveniente do sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP) usando um fotorreator em escala piloto. Inicialmente, foram investigadas as condições operacionais (vazão, tempo de reação e ajuste do pH) para o processo foto-Fenton solar, em escala piloto. Para isso, foram realizados três testes com vazões diferenciadas (teste1=65L.min⁻¹; teste2=48L.min⁻¹; teste3=35L.min⁻¹). Foi realizado ainda o teste 4, onde o tempo de reação (60, 120 e 180 minutos) foi investigado, bem como verificou-se a influência do ajuste de pH (pH8) nas amostras após o tratamento. Sob as condições definidas, a eficiência do processo foto-Fenton solar foi avaliada em termos de parâmetros físicos, químicos e toxicológicos (teste 5). A influência da fotólise solar no tratamento também foi verificada. Como resultados, pôde-se observar que a vazão não interferiu diretamente na remoção de DQO das amostras, adotou-se então a vazão mínima estudada (35L.min⁻¹). Observou-se ainda que em 60 minutos de reação já foi possível obter elevados percentuais de remoção de DQO (76,1%) e cor (93,45%), sendo portanto o tempo escolhido para o tratamento. O procedimento de ajuste de pH foi adotado para padronização das amostras fototratadas, visto que ele elevou a remoção de DQO em torno de 4%. Em geral, não se verificou alteração nas características físico-químicas do lixiviado após a fotólise solar. O processo foto-Fenton solar proporcionou elevadas eficiências de remoção de cor (87,5%), DQO (81,7%) e recalcitrância, em termos de DBO₅/DQO (que aumentou de 0,12 para 0,32) e redução de compostos aromáticos (A₂₅₄: 87,1% e A₂₈₀: 87,74%). Além de que, reduziu em 76% a elevada fitotoxicidade do lixiviado sobre a espécie *Lactuca sativa* (alface), em termos de CE₅₀. Assim, pode-se concluir que o processo foto-Fenton solar foi eficiente quando aplicado em escala piloto sendo uma alternativa de pós-tratamento interessante na redução de DQO, cor, recalcitrância e toxicidade do lixiviado.

Palavras-chave: Foto-Fenton solar. Lixiviado. Recalcitrância. Fitotoxicidade.

ABSTRACT

The solar photo-Fenton process appears as an attractive alternative to post-treatment of landfill leachate to reduce the recalcitrant organic load of these effluents and, at the same time, to reduce energy costs of treatment by the use of a clean, renewable and free energy source. In this way, the present study aimed to evaluate the efficiency of the solar photo-Fenton process in the final physicochemical and toxicological quality of the biologically pretreated leachate from the landfill of João Pessoa city using a pilot-scale photoreactor. Initially, the operating conditions were investigated (flow, reaction time and pH adjustment) for the solar photo-Fenton process in pilot-scale. For this, three tests were performed with different flow rates (test1=65L.min⁻¹, test2 = 48L.min⁻¹, test3 = 35L.min⁻¹). Then, the test 4 was carried to evaluate the reaction time process (60, 120 and 180 minutes) and the influence of pH adjustment (pH8) in the samples after the process. Under defined conditions, the efficiency of the solar photo-Fenton process was evaluated in terms of physicochemical and toxicological parameters (test 5). The influence of solar photolysis treatment was also observed. As a result, it was verified that the flow does not interfere directly in the removal of COD; then the minimum flow (35L.min⁻¹) was adopted. In 60 minutes of reaction, it was possible to obtain high COD (76.1%) and color (93.45%) removals, so, this time was chosen for the process. The pH adjustment procedure was adopted to standardize the phototreated samples, since it increased the COD removal around 4%. In general, there was no change in the physicochemical characteristics of the leachate after the solar photolysis process. The solar photo-Fenton process provided high removals of color (87.5%), COD (81.7%) and recalcitrance, in terms of BOD₅/COD (which increased from 0.12 to 0.32) and aromatic compounds (A₂₅₄: 87,1% and A₂₈₀: 87,74%). In addition, the solar photo-Fenton process reduced 76% of the leachate phytotoxicity on the lettuce plant (*Lactuca sativa*), in terms of EC₅₀. In that way, it can be concluded that the solar photo-Fenton process was efficient when applied in pilot-scale, acting as an interesting post-treatment alternative for reduction of COD, color, recalcitrance and toxicity from landfill leachate.

Keywords: Solar photo-Fenton. Landfill leachate. Recalcitrance. Phytotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mecanismo de reação foto-Fenton.....	29
Figura 2 - Complexos de Fe (III) em função do pH. $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.5 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$	32
Figura 3 - Espectros de absorção no UV-visível dos complexos de Fe(III) em soluções aquosas. Fe^{3+} corresponde ao hexa-aquo complexo (íon férrico), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ é o tetra-aquo-hidroxi complexo, e FeOH^{2+} é o penta-aquo-monohidroxi complexo.	32
Figura 4 - Publicações de estudos sobre os processos foto-Fenton e foto-Fenton solar entre os anos de 2000 e 2015.	34
Figura 5 - Publicações de estudos envolvendo toxicidade em POAs.....	38
Figura 6 - Esquema de plântula de <i>L. sativa</i>	42
Figura 7 - Sistema de tratamento de lixiviado do ASMJP com destaque para ponto de coleta do lixiviado na segunda lagoa facultativa.....	45
Figura 8 - Sistema piloto de tratamento: fotorreator solar.....	46
Figura 9 - Vista do coletor parabólico composto com detalhe dos tubos coletores.	46
Figura 10 - Registro de ajuste da vazão localizado na tubulação de sucção.	49
Figura 11 - Etapas do teste de fitotoxicidade com sementes de alface expostas às amostras do lixiviado inicial e tratado por 60 minutos de processo foto-Fenton solar.	55
Figura 12 - Etapas da análise estatística realizada para os dados de fitotoxicidade.	57
Figura 13 - Eficiência de remoção de DQO para os testes de foto-Fenton solar: teste 1 ($65\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), teste 2 ($48\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) e teste 3 ($35\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) nos respectivos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.	60
Figura 14 - Tubos coletores preenchidos durante o processo foto-Fenton solar (teste 3).	62
Figura 15 - Decaimento da DQO e cor ao longo do processo foto-Fenton solar (teste 4).	64
Figura 16 - Aspecto visual do lixiviado inicial (LI) e das amostras (sobrenadante) fototratadas ($\text{FF}_{60}=60$ minutos; $\text{FF}_{120}=120$ minutos e $\text{FF}_{180}=180$ minutos)	64
Figura 17 - Percentuais de remoção de DQO para as amostras tratadas por foto-Fenton solar com e sem ajuste do pH nos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.	66
Figura 18 - Percentuais de remoção de cor para as amostras tratadas por foto-Fenton solar com e sem ajuste do pH nos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.	66
Figura 19 - Fotólise solar no fotorreator.....	68
Figura 20 - Aspecto visual da amostra do efluente após a fotólise solar (FF_{60}).....	68
Figura 21 - Aspecto visual das amostras LI e FF_{60} . Detalhe para a amostra FF_{60} (a) sem ajuste do pH e (b) após o ajuste do pH.	70
Figura 22 - Espectro de absorção (UV-vis) do lixiviado inicial (LI) e do efluente tratado (FF_{60}) após 60 minutos de processo foto-Fenton solar (diluição 1:25).	72
Figura 23 - Crescimento das plântulas expostas (a) ao lixiviado inicial (LI) e (b) fototratado (FF_{60}) em diferentes percentuais de amostra.	75
Figura 24 - Percentual de inibição do crescimento relativo da plântula (%ICRP) ao longo das diluições empregadas para as amostras de lixiviado inicial (LI) e efluente tratado (FF_{60}).	76
Figura 25 - Resultados da regressão linear simples para as amostras do lixiviado inicial (LI), tendo como variável dependente o %ICRP.	106
Figura 26 - Resultados da regressão linear simples para as amostras do efluente tratado (FF_{60}), tendo como variável dependente o %ICRP.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos lixiviados de aterros sanitários de diferentes países e do Brasil. .	19
Tabela 2 - Classificação do lixiviado de acordo com as variações em sua composição.	21
Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.	27
Tabela 4 - Tipos de efluentes e compostos tratados por processo foto-Fenton.	28
Tabela 5 - Considerações sobre fotorreatores solares empregando processo foto-Fenton.	36
Tabela 6 - Eficiência de remoção da DQO e biodegradabilidade do processo foto-Fenton aplicado a lixiviados de aterros sanitários.	37
Tabela 7 - Tipos de organismos-testes utilizados em ensaios de toxicidade.	39
Tabela 8 - Características técnicas do fotorreator solar.	47
Tabela 9 - Condições operacionais dos testes foto-Fenton solar.	48
Tabela 10 - Condições definidas para o processo foto-Fenton solar e utilizadas na Fotólise. .	51
Tabela 11 - Descrição das amostras analisadas nos testes de foto-Fenton solar.	52
Tabela 12 - Métodos de análises e referências utilizadas para determinação dos parâmetros. .	53
Tabela 13 - Condições do ensaio de fitotoxicidade com <i>L. sativa</i> para o lixiviado inicial e efluente final do processo foto-Fenton solar após 60 minutos de reação.	56
Tabela 14 - Caracterização físico-química das amostras do lixiviado inicial de cada teste realizado no fotorreator, proveniente do sistema de tratamento biológico do ASMJP.	59
Tabela 15 - Valores de V_i/V_t , tempo de iluminação (T_i) e tempo total de iluminação (T_t) para os testes 1, 2 e 3.	61
Tabela 16 - Vazões adotadas em estudos realizados com reatores em escala piloto (tipo CPC) aplicando processo foto-Fenton solar	63
Tabela 17 - Caracterização do lixiviado inicial da fotólise ($LI_{fotólise}$) e do efluente tratado por fotólise solar após 60 minutos de reação (FT_{60}).	67
Tabela 18 - Caracterização do lixiviado inicial (LI) e do efluente tratado por foto-Fenton solar após 60 minutos de reação (FF_{60}).	69
Tabela 19 - Crescimento médio das plântulas expostas a diferentes percentuais de amostra do lixiviado inicial (LI) e do efluente do processo foto-Fenton solar após 60 minutos de reação (FF_{60}), com seus desvios padrão, e os resultados (p-valor) para o teste não-paramétrico <i>Mann-Whitney</i> de comparação entre grupos ao nível de 5% de significância.	74
Tabela 20 - Valores de CE_{50} (concentração, em termos de percentual de amostra, em que se observa 50% de inibição do crescimento relativo das plântulas) para o lixiviado inicial (LI) e o efluente tratado (FF_{60}), com seus respectivos intervalos de confiança (95%).	77
Tabela 21 - Dados de radiação solar global.	99
Tabela 22 - Cálculo utilizado para definir a concentração de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em cada teste.	100
Tabela 23 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra controle e demais parâmetros calculados.	101
Tabela 24 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra LI e demais parâmetros calculados.	102
Tabela 25 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra FF_{60} e demais parâmetros calculados.	103
Tabela 26 - Resultados do Teste de Normalidade das amostras (Teste de Shapiro-Wilk).	104

Tabela 27 - Resultados do teste de comparação (Mann-Whitney) entre a amostra controle e as demais amostras (LI e FF ₆₀) em diferentes percentuais.	105
Tabela 28 - Resultados do teste de comparação (Mann-Whitney) entre LI e FF ₆₀ no percentual de 18,5%.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ASMJP	Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CE ₅₀	Concentração Efetiva Mediana
CEAR	Centro de Energias Alternativas e Renováveis
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPC	Coletor Parabólico Composto
CV	Coeficiente de Variação
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio (5 dias)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HO [•]	Radical hidroxila
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
OECD	<i>Organization for Economic Co-Operation and Development</i>
POA	Processo Oxidativo Avançado
PROSAB	Programa de Saneamento Básico
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{ab}	Comprimento da abertura (m)
FF_{60}	Efluente final em 60 minutos de processo foto-Fenton
FF_{120}	Efluente final em 120 minutos de processo foto-Fenton
FF_{180}	Efluente final em 180 minutos de processo foto-Fenton
FT_{60}	Efluente após 60 min de fotólise
H	Altura do refletor (m)
ICRP	Inibição do Crescimento Relativo das Plântulas (%)
L_T	Comprimento dos tubos (m)
LI	Lixiviado Inicial (efluente da lagoa facultativa do ASMJP)
P_{abs}	Perímetro de cada tubo (m)
Q	Vazão ($L \cdot min^{-1}$)
RC	Razão de concentração
T_i	Tempo de iluminação (s)
T_t	Tempo total de iluminação do efluente (min)
V_i	Volume iluminado (L)
V_t	Volume total (L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	17
3.1.1 Características Gerais	17
3.1.2 Impactos Ambientais.....	21
3.1.3 Tratamento de Lixiviado	22
3.1.4 Legislação.....	24
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
3.2.1 Processo foto-Fenton.....	27
3.2.1.1 Características Gerais	27
3.2.1.2 Foto-Fenton Solar	33
3.2.1.3 Fotorreatores solares.....	35
3.2.1.4 Processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado	37
3.3 TOXICIDADE.....	37
3.3.1 Características Gerais dos Testes de Toxicidade	39
3.3.2 Testes de Toxicidade com <i>Lactuca Sativa</i>	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA.....	44
4.2 COLETA DO LIXIVIADO	44
4.3 INSTALAÇÃO PILOTO: FOTORREATOR SOLAR.....	45
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	47
4.4.1 Estudo as Condições Operacionais do Processo foto-Fenton	48
4.4.1.1 Vazão do sistema	49
4.4.1.2 Tempo de reação.....	50
4.4.1.3 Ajuste do pH das amostras fototratadas	50
4.4.2 Avaliação da Eficiência do Processo foto-Fenton Solar e Fotólise	50
4.4.3 Execução dos Testes no Fotorreator.....	51
4.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	53
4.6 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE	54
4.6.1 Descrição do Teste	54
4.6.2 Análise dos Resultados.....	56
4.6.3 Tratamento Estatístico.....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	58

5.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-FENTON.....	60
5.2.1 Vazão do Sistema	60
5.2.2 Tempo de Reação	63
5.2.3 Ajuste do pH das Amostras Fototratadas	65
5.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA FOTÓLISE SOLAR.....	67
5.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR.....	68
5.4.1 Parâmetros Físico-químicos	68
5.4.1.1 Cor	69
5.4.1.2 DQO.....	70
5.4.1.3 Recalcitrância do lixiviado	71
5.4.2 Fitotoxicidade.....	73
5.4.2.1 Crescimento das plântulas	73
5.4.2.2 Curvas dose-resposta	76
6 CONCLUSÕES.....	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
ANEXO A - Dados de Radiação Solar	99
ANEXO B- Variáveis do Processo	100
APÊNDICE A - Comprimento das Plântulas	101
APÊNDICE B - Análise Estatística.....	104

1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional somado aos hábitos de uma sociedade cada vez mais consumista têm contribuído significativamente para o aumento da produção de resíduos, em especial os resíduos sólidos urbanos. Do total de 64 milhões de toneladas de massa de resíduos coletada em 2014, a maioria, 52,4%, foi disposta em aterros sanitários, 13,1% em aterros controlados, 12,3% em lixões e apenas 3,9% encaminhados para unidades de triagem e de compostagem, restando a parcela de 18,3% sem informação (SNIS, 2016). Os aterros sanitários constituem, portanto, uma forma de disposição final de resíduos bastante utilizada no Brasil, sendo considerada uma tecnologia universal, imprescindível, mesmo nos países onde existem outras técnicas de tratamento (JUCÁ et al., 2014).

Um dos grandes desafios deste tipo de disposição é o gerenciamento ambientalmente adequado do lixiviado. Este líquido escuro e com odor desagradável, produto da decomposição dos resíduos e da percolação da água da chuva, possui um elevado potencial poluidor e tóxico, sendo constituído por altas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos, os quais necessitam ser removidos antes de atingir o meio ambiente (WISZNIOWSKI et al., 2006; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

No Brasil, a forma de tratamento mais comum dos lixiviados em aterros sanitários são os processos biológicos, especialmente por lagoas de estabilização (MARTINS; CASTILHOS JR.; COSTA, 2010). Entretanto, a presença de compostos recalcitrantes e tóxicos aos microrganismos pode acabar comprometendo a eficácia desse tratamento, gerando um efluente que não atende aos padrões de lançamento estabelecidos pelos órgãos ambientais (Castilhos et al., 2009). Nesse sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam como uma alternativa interessante no pós-tratamento desses efluentes, em especial para a redução de cor e matéria orgânica recalcitrante e aumento da biodegradabilidade dos mesmos.

Um dos POAs que tem despertado interesse nos últimos anos é o processo fotocatalítico homogêneo foto-Fenton, capaz de produzir radicais hidroxilas através da combinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons ferrosos (Fe^{2+}), impulsionada pela radiação UV. Esses radicais gerados conseguem transformar diversos compostos orgânicos, inclusive os recalcitrantes, em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos ou em compostos intermediários mais biodegradáveis (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Entretanto, os custos energéticos do processo pode ser um fator limitante para o desenvolvimento dessa tecnologia em escala real. O uso da radiação solar como fonte de energia para as reações catalíticas, em detrimento das lâmpadas UV, torna tais processos mais vantajosos economicamente, além do fato do Sol ser uma fonte limpa e renovável de energia (MARTINS; ABREU; PEREIRA, 2012; NASCIMENTO et al., 2007; ROCHA et al., 2011).

Estudos realizados em fotorreatores solares em escala piloto vêm mostrando que o processo foto-Fenton solar é uma opção viável e eficiente dentre os demais POAs para o tratamento de lixiviado, promovendo elevada remoção de compostos orgânicos, bem como o aumento da biodegradabilidade do efluente (ROCHA et al., 2011; SILVA et al., 2013a; VILAR et al., 2011a).

Todavia, essas pesquisas são ainda incipientes, principalmente no Brasil, onde a aplicação desta tecnologia torna-se favorável devido à elevada e constante incidência da radiação solar.

Vale destacar ainda que, apesar destes processos apresentarem ótimas eficiências de remoção em relação aos parâmetros físico-químicos do efluente, a degradação de complexos orgânicos pelos POAs pode gerar compostos intermediários tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais (RIZZO, 2011). Assim, de forma complementar às análises físicas e químicas, faz-se necessário realizar a avaliação toxicológica desses efluentes, por meio de ensaios ecotoxicológicos, capazes de avaliar o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos. Ensaios envolvendo plantas como organismos-testes, a exemplo da alface (*Lactuca sativa*), vêm sendo bastante utilizados devido à simplicidade e rapidez do teste (SOBREIRO; RONCO, 2004).

Dentro desse contexto, a presente pesquisa baseou-se nas hipóteses: a) utilização do processo foto-Fenton solar para melhoria da qualidade do lixiviado visando aplicação em escala real e b) uso da radiação UV solar como fonte limpa e viável ao processo foto-Fenton.

Sendo assim, buscou-se neste trabalho avaliar a eficiência do processo foto-Fenton em um fotorreator solar piloto na qualidade físico-química e toxicológica final do lixiviado proveniente do sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do processo de fotocatalise homogênea, por foto-Fenton solar, na qualidade físico-química e toxicológica final do lixiviado proveniente do sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP) usando um fotorreator em escala piloto.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Investigar a vazão operacional do fotorreator para o processo foto-Fenton solar, a partir de variáveis otimizadas em laboratório, em termos de DQO;
- ✓ Analisar o tempo de reação do processo e o ajuste de pH nas amostras tratadas por foto-Fenton, em termos de DQO e cor;
- ✓ Avaliar a remoção da matéria orgânica recalcitrante (DQO), cor, biodegradabilidade (DBO_5/DQO) e compostos aromáticos no efluente fototratado;
- ✓ Determinar a fitotoxicidade do lixiviado, antes e após o processo foto-Fenton solar, usando sementes de alface (*Lactuca sativa*).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Lixiviado de Aterro Sanitário

3.1.1 Características Gerais

Os resíduos sólidos acumulados em aterros sanitários, sob influência de agentes ambientais, tais como água de chuva e microrganismos, passam por evoluções complexas provenientes de reações físicas, químicas e biológicas (CASTILHOS JR., 2003). A superposição desses processos conduz à geração de um dos principais poluentes ambientais de um aterro: o lixiviado.

Lixiviado de aterro sanitário, percolado, chorume e sumeiro são termos que muitas vezes podem ser encontrados na literatura como sinônimos. Entretanto, na norma brasileira NBR 8419/1992 (ABNT, 1992) o termo chorume (ou sumeiro) é definido como sendo o “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)”. A referida norma traz ainda o conceito distinto de percolado, como o “líquido que passou através de um meio poroso” e de lixiviação, como o processo de “deslocamento ou arraste, por meio líquido, de certas substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos”.

Lange e Amaral (2009, p.27), por sua vez, referem-se ao termo lixiviado de aterro sanitário e o definem, de forma mais abrangente, como:

Líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos.

A formação desse efluente líquido inicia-se a partir do instante em que a capacidade de campo da massa de resíduos é excedida, a qual, de acordo com O’Leary e Tchobanoglous (2002), corresponde à máxima umidade que é retida no solo (no caso, nos resíduos) sem produzir percolação quando submetida à ação gravitacional.

Diversos são os fatores que determinam a quantidade de lixiviado produzida em um aterro, dentre os quais se destacam: os climatológicos, que afetam a precipitação e as perdas por evaporação; os construtivos, como os sistemas drenagem e de proteção dos aquíferos; e os fatores relativos aos resíduos, como seu teor de umidade e grau de compactação (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

Primo, Rivero e Ortiz (2008) afirmam que o lixiviado é um perigoso efluente, constituindo-se de uma mistura com elevadas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, incluindo ácidos húmicos, amônia, íons e sais inorgânicos, xenobióticos, além de metais traços. Diante da diversidade de compostos que podem ser encontrados no lixiviado, Kjeldsen et al. (2002), classificam-nos em quatro grupos principais: matéria orgânica dissolvida (ácidos voláteis, como os ácidos graxos voláteis, e outros compostos mais recalcitrantes, como compostos húmicos e fúlvicos), macronutrientes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} e HCO_3^{-}), metais traços (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos (presentes em baixas concentrações e incluem uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, compostos fenólicos e alifáticos clorados, pesticidas e plastificantes).

Além dos compostos acima mencionados, também é possível encontrar microrganismos no lixiviado. Estudos microbiológicos realizados comprovam densidades expressivas das populações microbianas, bem como uma grande variedade de bactérias, incluindo as do tipo heterotróficas (psicrófilas e mesófilas), coliformes totais e coliformes fecais, enterobactérias (*Escherichia coli*, Enterococos, *Salmonella*), pseudomonas, além de fungos filamentosos (MATEJCZYK et al., 2011; SILVA; CAMPOS, 2011).

A composição do lixiviado é normalmente representada por parâmetros físicos e químicos. A Tabela 1 apresenta faixas de valores correspondentes aos lixiviados de aterros sanitários de diferentes localidades no mundo e, especificamente, no Brasil. De acordo com a Tabela 1, observa-se que os intervalos de valores para cada parâmetro analisado são amplos, até mesmo para os lixiviados de aterros brasileiros. Isso porque a composição do lixiviado pode sofrer variações temporais e locais, além de que as concentrações de seus constituintes variam em ordem de magnitude.

Além de estar relacionada com a quantidade produzida deste efluente, a composição do lixiviado é também influenciada por vários outros mecanismos. Estes foram agrupados por El-Fadel et al. (2002) em:

- a) *operação e gestão do aterro*: pré-tratamento dos resíduos, irrigação, codisposição dos resíduos líquidos e recirculação;
- b) *características dos resíduos*: idade e composição;
- c) *processos internos*: hidrólise, adsorção, biodegradação, especiação, dissolução, diluição, troca iônica, redução/oxidação, tempo de contato, partição, precipitação, geração e transporte de gás e temperatura.

Tabela 1 - Composição dos lixiviados de aterros sanitários de diferentes países e do Brasil.

Parâmetros físicos e químicos	Aterros mundiais⁽¹⁾	Aterros Brasileiros⁽²⁾
pH	4,5 - 9	5,7 - 8,6
Óleos e Graxas	-	10 - 480
Alcalinidade total	-	750 - 11.400
Dureza	-	95 - 3.100
Condutividade	2.500 - 35.000	2.950 - 25.000
Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO ₅	20 - 57.000	<20 - 30.000
Demanda Química de Oxigênio - DQO	140 - 152.000	190 - 80.000
Carbono Orgânico Total - COT	30 - 29.000	-
Nitrogênio Total Kjeldahl - NTK	-	80 - 3.100
Nitrogênio Orgânico	14 - 2.500	5 - 1.200
Nitrogênio Amoniacal	50 - 2.200	0,4 - 3.000
Nitrito	-	0 - 50
Nitrato	-	0 - 11
Fósforo Total	0,1 - 23	0,1 - 40
Sulfato	8 - 7.750	0 - 5.400
Cloreto	150 - 4.500	500 - 5.200
Sólidos Totais	2.000 - 60.000	3.200 - 21.000
Sólidos Totais Voláteis - STV	-	630 - 20.000
Sólidos Totais Fixos - STF	-	2.100 - 14.500
Sólidos Suspensos Totais - ST	-	5 - 2.800
Fenóis	-	0,9 - 9,9
Ferro	3 - 5.500	0,01 - 260
Manganês	0,03 - 1.400	0,04 - 2,6
Cobre	0,005 - 10	0,005 - 0,6
Níquel	0,015 - 13	0,03 - 1,1
Cromo	0,02 - 1,5	0,003 - 0,8
Cádmio	0,0001 - 0,4	0 - 0,26
Chumbo	0,001 - 5	0,01 - 2,8
Zinco	0,03 - 1000	0,01-8,0

Valores quantificados em mg.L⁻¹, exceto condutividade (μS cm⁻¹) e pH

Fonte: ⁽¹⁾CHRISTENSEN et al. (2001) e ⁽²⁾ SOUTO (2009)

Dentre os fatores mencionados, Renou et al. (2008) ressaltam que a idade do aterro tem grande influência na qualidade do lixiviado. Isso porque ao longo do tempo e, conseqüentemente da fase de decomposição dos resíduos, a suscetibilidade ao carreamento ou arraste de substâncias químicas pelo líquido que escoa se modifica devido as reações bioquímicas que ocorrem no interior da massa de resíduos sólidos (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

Na decomposição dos resíduos em um aterro, os metabolismos biológicos que ocorrem são o aeróbico e anaeróbico. A decomposição aeróbica é relativamente curta e dura aproximadamente um mês ou enquanto ainda restar oxigênio aprisionado no interior da célula

confinada (CASTILHOS JR. et al., 2003). Após essa fase inicial, a degradação da matéria orgânica torna-se predominantemente anaeróbica.

Assim, de forma simplificada, baseando-se apenas nas fases da degradação anaeróbica dos resíduos, Reichert (1999) classifica os aterros sanitários em três tipos:

- a) *aterros jovens*: onde predomina a fase ácida (geração de ácidos graxos voláteis e alta carga orgânica);
- b) *aterros velhos*: onde predomina a fase metanogênica (geração de gás metano, pH levemente alcalino e níveis mais baixos nas concentrações do lixiviado);
- c) *aterros estabilizados*: onde predomina a fase de maturação (as emissões de gás diminuem até valores insignificantes).

Os lixiviados produzidos em aterros jovens são geralmente caracterizados por baixos valores de pH e elevadas concentrações de matéria orgânica (DBO_5 e DQO), nutrientes e metais traços devido às reações de que ocorre na fase ácida da degradação. Diferentemente, o lixiviado proveniente de aterros mais antigos possui um pH mais próximo da neutralidade, além de que já se observa um decréscimo na carga orgânica devido à conversão dos compostos orgânicos à CH_4 e CO_2 na fase metanogênica. Por fim, em aterros estabilizados, o lixiviado apresenta características mais recalcitrantes, com altas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos (O'LEARY; TCHOBANOGLIOUS, 2002). Esses compostos, responsáveis pela coloração escura dos lixiviados, possuem elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida (ROSA, 2001), sendo assim, resistentes à ação biológica.

Na Tabela 2, podem-se observar faixas de valores referentes aos principais parâmetros químicos e características dos lixiviados de acordo com o estágio em que os mesmos se encontram.

Uma das formas de se avaliar a biodegradabilidade de uma amostra, tida como capacidade de uma substância ser degradada pela ação de microrganismos, é através da relação DBO_5/DQO (SARRIA et al., 2003). Pela Tabela 2, observa-se que a relação DBO_5/DQO e, conseqüentemente, a biodegradabilidade do lixiviado são reduzidas ao longo do tempo. Isso ocorre, pois os níveis de matéria orgânica no lixiviado decaem conforme a idade em que o aterro se encontra; entretanto, a DBO_5 , que corresponde apenas à fração biodegradável da matéria orgânica presente no efluente decresce mais rápido, enquanto a DQO permanece no lixiviado devido à matéria orgânica de difícil biodegradação (MANGIERI, 2012).

Tabela 2 - Classificação do lixiviado de acordo com as variações em sua composição.

Tipo de lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO	>10.000	4.000-10.000	<4.000
DBO ₅ /DQO	0,5 - 1	0,1 – 0,5	< 0,1
Compostos Orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5-30% AGV + Ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Nitrogênio amoniacal	<400	-	>400
Metais pesados	Baixa - média	Baixa	Baixa
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa

Fonte: Chian e DeWalle (1976 apud FOO; HAMEED, 2009); Alvarez-Vazquez e Jefferson (2004, apud FOO; HAMEED, 2009) .

3.1.2 Impactos Ambientais

Devido à elevada carga poluente e complexa composição, os lixiviados de aterros sanitários são uma das principais fontes de contaminação ambiental, seja do solo ou das águas superficiais e subterrâneas, podendo comprometer a qualidade e o ecossistema aquático.

Ao percolarem no solo podem atingir o lençol freático e dispersar seus contaminantes. Pesquisas realizadas em diferentes países têm comprovado, por meio de análises físicas, químicas e biológicas, a contaminação de águas subterrâneas nas proximidades aterros sanitários (ABDEL-SALAM; ABU-ZUID, 2014; ATTA; YAACO; JAAFAR, 2015; FATTA; PAPADOPOULOS; LOIZIDOU, 1999; LOPES; BRIGANTE; SCHALCH, 2007; NAGARAJAN; THIRUMALAISAMY; LAKSHUMANAN, 2012). O lixiviado também pode atingir os corpos d'água superficiais e deteriorar a qualidade dos mesmos (DEUSDARÁ, 2011; HOSSAIN, L.; DAS; HOSSAIN, M, 2014).

Além de alterações nos parâmetros físicos e químicos das águas, os inúmeros compostos presentes no lixiviado podem provocar efeitos tóxicos deletérios na biota aquática, conforme apontam resultados de ensaios toxicológicos realizados por Matejczyk et al. (2011). Estudos revisados em Kjeldsen et al., (2002) mostram que a amônia, pH, condutividade, alcalinidade, cloretos, metais pesados e matéria orgânica podem ser responsáveis pela elevada toxicidade deste efluente.

Os lixiviados podem também constituir um problema de saúde pública, devido aos agentes biológicos patogênicos e/ou substâncias químicas presentes em sua constituição. Estudo realizado por Sisino e Moreira (1996) indicou níveis elevados de compostos orgânicos, metais pesados e coliformes totais em áreas próximas (solo e água) ao aterro Morro

do Céu em Niterói/RJ. Apesar da inexistência de evidências consistentes a respeito da exposições populacionais e problemas de saúde (GOUVEIA; PRADO, 2010), pesquisa feita por Santos Filho et al., (2003) evidenciou níveis maiores de compostos organoclorados no sangue de indivíduos residentes perto de aterro a céu aberto.

Assim, diante dos problemas de ordem ambiental e social, Butt et al. (2014) chamam a atenção para a necessidade de se fazer uma análise e gestão de riscos desse efluente em um aterro sanitário. Barros (2014) ainda acrescenta que, além dos procedimentos padrões de qualquer obra de engenharia, um aterro sanitário exige cuidados especiais relacionados com o lixiviado, incluindo o sistema de drenagem, de proteção dos aquíferos e de tratamento deste efluente.

3.1.3 Tratamento de Lixiviado

A seleção do processo de tratamento a ser adotado deve ser motivada por uma análise de critérios técnicos, econômicos e ambientais, dentre os quais, segundo Von Sperling (1996), destacam-se a eficiência, segurança, simplicidade, espaço requerido, custos de construção e operação, formação de lodo e impactos no meio receptor. No caso particular dos lixiviados, é necessário levar ainda em consideração, e principalmente, as suas características (idade e composição, em termos de parâmetros como DBO_5 , DQO, DBO_5/DQO e NH_3-N) e a qualidade requerida pelos padrões legais de lançamento e disposição final no corpo hídrico (ABBAS et al., 2009; RENOU et al., 2008).

Além das técnicas convencionais de tratamento, diversas outras tecnologias ainda estão sendo estudadas, desenvolvidas e aprimoradas. Em geral, os métodos de tratamento de lixiviado podem classificados em três grupos: (a) transferência de lixiviado, (b) métodos biológicos, por processos aeróbicos e anaeróbicos; e (c) métodos físico-químicos (ABBAS et al., 2009; RENOU et al., 2008).

A utilização dos métodos de transferência de lixiviado, que incluem o tratamento combinado com esgoto doméstico e a recirculação no próprio aterro sanitário, apresentam-se como uma das opções de mais baixo custo (FOO; HAMEED, 2009; LANGE; AMARAL, 2009). O tratamento combinado, embora seja largamente utilizado em vários países, tem sido questionado devido a possíveis interferências de compostos do lixiviado nos processos biológicos existentes nas ETEs; já técnica de recirculação, apesar de contribuir para uma redução nos teores de matéria orgânica do lixiviado, exige alguns cuidados, pois elevados volumes de recirculação pode acarretar em problemas de saturação e entupimento, bem como

na inibição da etapa metanogênese da degradação anaeróbica, com predominância das condições ácidas (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; ŠAN; ONAY, 2001).

Os métodos biológicos, devido à sua confiabilidade, simplicidade e elevada relação custo-benefício, têm sido bastante utilizados na remoção de elevadas concentrações de matéria orgânica, na forma de DBO_5 (RENOU et al., 2008). Além de que podem promover a redução de compostos nitrogenados, como a amônia, por meio dos processos de nitrificação/desnitrificação e anammox (GAO et al., 2014).

Contudo, a presença de substâncias tóxicas específicas (hidrocarbonetos poliaromáticos - PAHs, compostos orgânicos halogenados adsorvíveis – AOXs, bisfenilas policloradas -PCBs) e/ou compostos orgânicos recalcitrantes (substâncias húmicas ou surfactantes) presentes no lixiviado podem acabar dificultando os processos biológicos (WISZNIEWSKI et al., 2006). Concentrações não balanceadas de nutrientes no lixiviado, tais como elevados valores de nitrogênio amoniacal e teores relativamente baixos de fósforo e carbono também prejudicam este tipo de tratamento (ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH 2012).

De maneira geral, os processos biológicos têm sido eficientes na remoção das frações nitrogenadas e matéria orgânica presentes nos lixiviados de aterros jovens que contém elevada biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,5$). Entretanto, para lixiviados de aterros mais estabilizados, com uma maior presença de substâncias recalcitrantes, baixa relação DBO_5/DQO e elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, este tipo de tratamento torna-se deficiente (RENOU et al., 2008).

Dentre as técnicas de biodegradação recentemente revisadas por Bove et al. (2015) e Gao et al. (2014), destacam-se: lagoas aeróbicas e anaeróbicas, lodos ativados, reatores operados em batelada sequencial (SBR), *wetlands*, biodiscos, reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), filtros biológicos, bioreatores de membrana e processos anammox.

No Brasil, os sistemas de lagoas, incluindo as lagoas anaeróbicas, facultativas e aeróbica (frequentemente em série), são amplamente utilizados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, principalmente, devido às condições climáticas favoráveis e disponibilidade de área territorial (MARTINS; CASTILHOS JR.; COSTA, 2010). Entretanto, o efluente final desses sistemas apresenta ainda elevada coloração, carga orgânica, especialmente recalcitrante (DQO), além de concentrações elevadas de amônia, com valores geralmente superiores aos exigidos pelos órgãos ambientais (CASTILHOS et al., 2009).

Os métodos físico-químicos são indicados na remoção de matéria orgânica recalcitrante, como os ácidos húmicos e fúlvicos, e compostos indesejáveis, como metais pesados, PCBs, AOX e outros, além de contribuírem para a redução de sólidos suspensos,

partículas em estado coloidal, materiais flutuantes, cor e compostos tóxicos presentes no lixiviado (ABBAS et al., 2009; RENOU et al., 2008). Portanto, são normalmente aplicados juntamente com os métodos biológicos, no pré ou pós-tratamento, para melhorar a eficiência ou torná-los possível quando o processo de biodegradação for prejudicado (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Apresentam, em geral, um custo mais elevado quando comparados aos métodos biológicos (OMAR; ROHANI, 2015). Além dos altos custos envolvidos na implantação do sistema de tratamento, na energia utilizada e nos produtos químicos, os processos físicos, em sua maioria, não degradam os poluentes, havendo apenas a transferência de fase dos mesmos e geração de um volume considerável de lodo (WISZNIOWSKI et al., 2006).

As técnicas de tratamento físico-químicos incluem os processos de adsorção, precipitação/coagulação/floculação, sedimentação/flotação, oxidação química e POAs, evaporação, adsorção por carvão ativado, processos de separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa), troca iônica, processos eletroquímicos, remoção de amônia por injeção de ar (*air stripping*), entre outros (GAO et al., 2014; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).

Dentre as opções mencionadas, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se destacando nos últimos anos como uma alternativa eficiente na mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes do lixiviado (ABBAS et al., 2009). De acordo com estudos revisados por GAO et al. (2014), a combinação dos POAs com os processos biológicos apresenta-se bastante favorável em relação às outras técnicas e combinações existentes, tanto em termos econômicos quanto de eficiência final do tratamento.

3.1.4 Legislação

A atuação de órgãos ambientais na fiscalização e no controle do tratamento e da disposição final deste efluente se torna essencial para minimizar os possíveis impactos ambientais, em especial nos recursos hídricos. Entretanto, ainda não existe na legislação brasileira regulamentação específica que estabeleça padrões de lançamento para lixiviados de aterro sanitário em corpos d'água receptores.

Para este fim, faz-se o uso de legislação mais abrangente, a Resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL, 2011), que alterou e complementou a Resolução CONAMA nº 357/05 e dispõe sobre as condições e padrões para lançamento de efluentes em corpos hídricos. Segundo Art. 16, Inciso II, § 1º da referida Resolução, “Os efluentes oriundos de sistemas de

disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo”.

Dentre as condições de lançamento definidas no Art. 16, Inciso I da Resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL, 2011), estão:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- [...]
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

Em relação aos padrões de lançamento do efluente, estão estabelecidos limites para diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos, em especial ferro dissolvido (15 mg.Fe.L⁻¹) e nitrogênio amoniacal total (20 mg.N.L⁻¹). Entretanto, vale salientar que a referida Resolução não contempla outros importantes parâmetros de qualidade, como é o caso da DQO e da cor.

Outro aspecto de grande relevância considerado no *caput* do Art. 18 da Resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL, 2011) é a avaliação ecotoxicológica do efluente, a qual prevê que “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”; na ausência de critérios de estabelecidos pelo órgão ambiental, as diretrizes contidas no Art.18, Inciso II devem ser obedecidas.

No Estado da Paraíba, a Norma Técnica nº 301/88 (SUDEMA, 1988) dispõe dos critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Entretanto, devido ao fato de não ter passado por atualizações no decorrer do tempo, esta norma apresenta um número restrito de parâmetros de qualidade com padrões estabelecidos; além de não abordar em seu conteúdo aspectos referentes à toxicidade nos efluentes.

3.2 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs se destacam como uma alternativa no tratamento de diversas matrizes ambientais (USEPA, 1998). Estudos mostram a aplicabilidade desses processos no tratamento de solos contaminados (CHENG et al., 2016; GRACIANO et al., 2012), contaminantes em fase gasosa (CANELA; ALBERICI; JARDIM, 1998; LIU et al., 2010, 2014) e compostos presentes em água (FREITAS; SIRTORI; ZAMORA, 2008; MATILAINEN; SILLANPAA,

2010). O uso dos POAs é ainda evidenciado em vários tipos de efluentes industriais e de composição bastante complexa, como lixiviados de aterros sanitários (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; MARCELINO et al., 2013).

São técnicas que envolvem a geração, sob certas condições, de espécies transitórias reativas, em especial os radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), capazes de oxidar a grande maioria dos contaminantes orgânicos, formando CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; LOURES et al., 2013) ou ainda, de transformá-los em compostos intermediários biodegradáveis (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).

De acordo com Machulek Jr. et al. (2013), o objetivo principal dos POAs é a produção de radicais hidroxilas. Estas espécies são altamente oxidantes, com o potencial de redução do radical $\text{HO}^\bullet$ de 2,80 V, maior do que o dos oxidantes comumente utilizados (como cloro e ozônio), ficando abaixo apenas do flúor (3,06 V), conforme Galvez e Rodriguez (2003). A alta capacidade de oxidação somada à baixa seletividade dessas espécies favorece a degradação de vários poluentes orgânicos em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002).

Os POAs apresentam diversas vantagens quando comparados a outros métodos convencionais de tratamento, pois promovem a degradação do poluente e não a sua transferência de fase; transformam quimicamente o contaminante, na maioria das vezes, induzindo a sua oxidação completa (mineralização); têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; podem ser utilizados combinados com outros processos (pré ou pós-tratamento), reduzindo a concentração de compostos formados em etapas anteriores (como produtos halogenados na desinfecção) e/ou transformando contaminantes refratários em produtos biodegradáveis, passíveis de tratamento biológico; servem para tratar contaminantes em concentrações baixas (na ordem de ppb, por exemplo); e possibilitam o tratamento *in situ*. (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Por outro lado, um dos inconvenientes comum desses sistemas é a alta demanda de energia elétrica em seus dispositivos, como ozonizadores e lâmpadas UV (LOPEZ et al., 2004). Além de que, para que seja realizada a mineralização dos poluentes, maiores doses de reagentes (produtos químicos) são exigidas, elevando custos do processo (RENOU et al., 2008).

Os radicais hidroxilas podem ser gerados por diferentes caminhos, sendo produzidos basicamente a partir de fortes oxidantes (O_3 e H_2O_2), combinados ou não com uma fonte de energia (radiação UV, ultrassom, energia elétrica) e catalisadores (íons metálicos ou semi-condutores) (LOURES et al., 2013).

Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos sendo que ambos podem ser conduzidos ou não por uma fonte energética. Diferentemente dos heterogêneos, os sistemas homogêneos não apresentam catalisadores na forma sólida (TEIXEIRA;JARDIM, 2004), estando os mesmos dissolvidos na fase aquosa. A Tabela 3 apresenta os principais processos oxidativos.

Tabela 3 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Processos Oxidativos Avançados					
Processos Homogêneos				Processos Heterogêneos	
Com energia			Sem energia	Com energia	Sem energia
Radiação UV	Ultrassom	Energia Elétrica		Radiação UV	
O ₃ /UV	O ₃ /US	Eletro-Fenton	O ₃ /HO ⁻	O ₂ / Ct/UV	O ₃ /Ct
H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /US	Oxidação Eletroquímica	O ₃ / H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ / Ct/UV	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)			H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	O ₃ / Ct/UV	

Ct: catalisador semiconductor (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂)

Fonte: adaptado Huang, Dong e Tang. (1993); Sharma, Ruparelia e Patel (2011)

Dentre os processos apresentados na Tabela 3, destacam-se os que utilizam a radiação UV (fotoativados), especificamente o foto-Fenton.

3.2.1 Processo foto-Fenton

3.2.1.1 Características Gerais

O processo foto-Fenton vem sendo aplicado no tratamento de diversos tipos de compostos orgânicos presentes em águas contaminadas, efluentes industriais e poluentes específicos, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Consiste em um processo fotoquímico que baseia-se na combinação da reação Fenton (H₂O₂ e Fe²⁺) com a radiação UV-vis visando à geração de radicais hidroxilas (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

A reação Fenton foi inicialmente relatada por H.J.Fenton (1894) que observou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio ácido. Anos depois, Haber e Weiss (1934) revelaram que os principais agentes oxidantes dessa decomposição catalítica eram os radicais hidroxilas (HO[•]). A partir de então, diversas

publicações foram feitas no intuito de descrever o mecanismo do processo Fenton, bem como as reações envolvidas (BOSSMANN et al., 1998; WALLING, 1975).

Tabela 4 - Tipos de efluentes e compostos tratados por processo foto-Fenton.

Matriz	Poluente	Referência
Indústria têxtil	Reativo Preto 5; Direto Amarelo 12; Direto vermelho 28	Bali, Çatalkaya e Şengül (2004)
	Efluente Real	Torrades e García-Montaña (2014)
Indústria de papel	Efluente Real	Torrades et al. (2003)
Indústria petroquímica	Fenol	Luna et al. (2012)
	Diesel	Galvao et al. (2006)
	PNA	Sun et al. (2008)
Indústria farmacêutica	Penicilina	Arslan-Alaton e Dogruel (2004)
	Amoxilina	Ay e Kargi (2011)
	Tetraciclina	Yamal-Turbay (2013)
	Paracetamol	Trovo et al. (2012)
	Sulfametazol	Trovó et al. (2009)
Indústria de beneficiamento de azeite	Efluente Real	Ahmed et al. (2011)
Indústria de agroquímicos	Carbofurano (inseticida)	Lu et al. (2012)
	Alaclor, Atrazina, Diuron e Isoproturon (herbicidas); clorfenvinfos (inseticida)	Lapertot et al.(2007)
Indústria de cortiça	Efluente Real	Pintor, Vilar e Boaventura (2011)
Lixiviado de aterro sanitário	Efluente Real	Primo, Rivero e Ortiz (2008); Hermosilla, Cortijo e Huang (2009); Vilar et al.(2011a)

Fonte: Autora (2016)

A geração de radicais hidroxilas envolve uma sequência complexa de reações em solução aquosa que se inicia com a decomposição do H_2O_2 catalisada pelo íon ferroso (Fe^{2+}), por meio de uma simples reação redox, onde o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido a íon hidróxido e radical hidroxila (HABER; WEISS, 1934; MACHULEK JR. et al., 2012; NEYENS; BAEYENS, 2003), conforme Equação 1.



Vale destacar que, apesar dos radicais hidroxilas serem gerados de forma eficiente nessa reação, uma molécula de Fe^{2+} gera apenas um radical (KIM; VOGELPOHL, 1998),

além de que a reação é cessada quando os íons Fe^{2+} são convertidos, havendo o acúmulo de Fe^{3+} no sistema (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

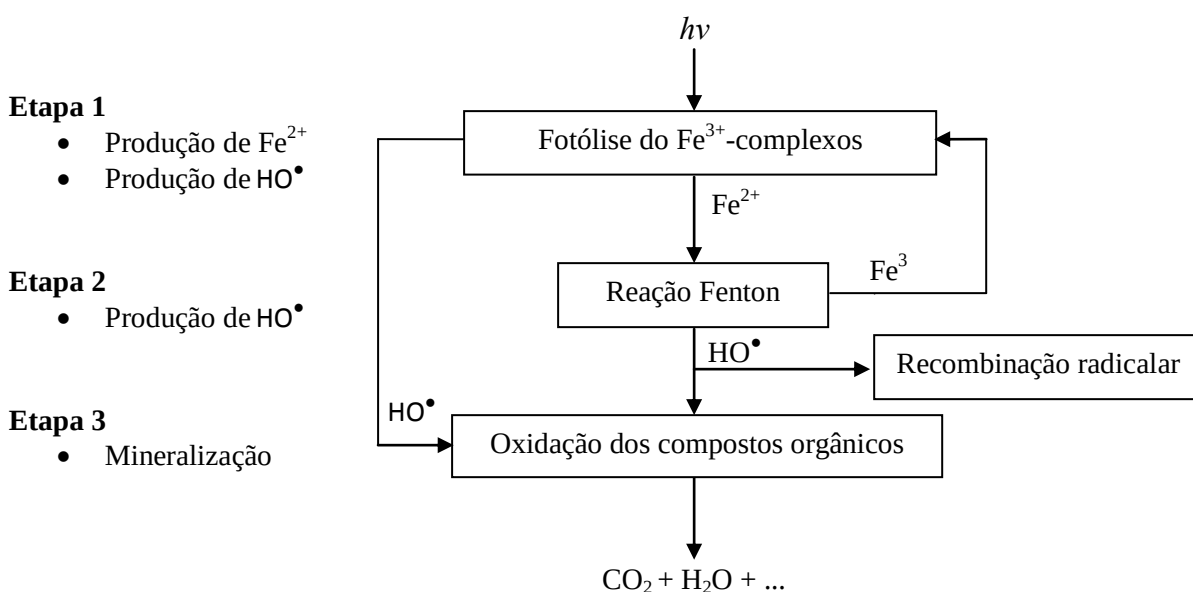
No processo foto-Fenton, a irradiação possibilita a redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , segundo Equação 2 (MACHULEK JR. et al., 2012). Vale destacar que ambos os íons quando estão em solução aquosa encontram-se na forma de aquo-complexos ou complexos orgânicos.



O íon ferroso reage então com o H_2O_2 , dando sequência a reação Fenton (Equação 1) e estabelecendo assim um ciclo, onde o Fe^{2+} é regenerado e um adicional de radical hidroxila é produzido (LOURES et al., 2013; MACHULEK JR. et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2007).

Os radicais hidroxilas gerados no sistema foto-Fenton são altamente reativos e iniciam a oxidação dos compostos presentes em solução. Os radicais orgânicos produzidos continuam reagindo prolongando a reação em cadeia, o que pode levar à mineralização dos compostos (GERNJAK, 2006; MALATO et al., 2009). De uma forma simplificada e sistemática, o mecanismo de reação do processo foto-Fenton ocorre de acordo com as etapas apresentadas na Figura 1.

Figura 1- Mecanismo de reação foto-Fenton.



Fonte: adaptado Gogate e Pandit (2004); Kim e Vogelpohl (1998).

É importante ressaltar ainda que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorbância das espécies presentes (NOGUEIRA et al., 2007). Além das reações mencionadas anteriormente, podem ocorrer, mesmo em um papel menos importante, as reações típicas de sistemas fotoquímicos, tais como: a) a fotólise do H_2O_2 (Equação 3) que gera dois radicais hidroxilas (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993) e b) fotólise dos poluentes (Equações 4 e 5), que envolve a interação da radiação com a molécula do composto alvo favorecendo sua dissociação (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).



Diversos são os fatores que podem influenciar o desempenho do processo foto-Fenton e conseqüentemente a eficiência na degradação do poluente. Em geral, pode-se afirmar que as principais variáveis interferentes no processo são as condições dos reagentes, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$, e as características da reação, como pH, temperatura, radiação e constituintes orgânicos e inorgânicos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b; LOURES et al., 2013; NEYENS; BAEYENS, 2003).

Dos dois reagentes, o H_2O_2 merece atenção especial, pois afeta diretamente na produção de radicais hidroxilas necessários à oxidação do substrato (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Doses iniciais de H_2O_2 podem ser adotadas com base na concentração do poluente. No caso de lixiviados, a razão de massa teórica de H_2O_2 para remoção da DQO é 1.000:470,6, isto é, 1.000 mg/L de H_2O_2 são necessários para oxidar estequiometricamente 470,6 mg/L de DQO (KANG; HWANG, 2000). Contudo, deve-se ter cuidado na definição da dosagem a ser utilizada, pois o H_2O_2 em excesso pode prejudicar a eficiência do processo, atuando como sequestrador de radicais $\text{HO}\cdot$, contribuir para elevar a DQO do efluente e até mesmo ser prejudicial a muitos microrganismos, podendo afetar tratamentos (biológicos) posteriores. (MURUGANANDHAM et al., 2014).

O Fe^{2+} , por sua vez, atua como catalisador da reação. Maiores concentrações de Fe^{2+} no sistema proporcionam taxas de reação mais altas (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a). Entretanto, quantidades elevadas desse íon contribuem para aumentar os sólidos totais dissolvidos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014), prejudicando a qualidade do

efluente final e conseqüentemente o atendimento às exigências legais. A formação de lodo também é outro inconveniente do excesso de ferro no sistema.

Doses ótimas de reagentes são portanto necessárias e envolvem não apenas as concentrações absolutas de cada reagente, mas a relação entre os mesmos (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

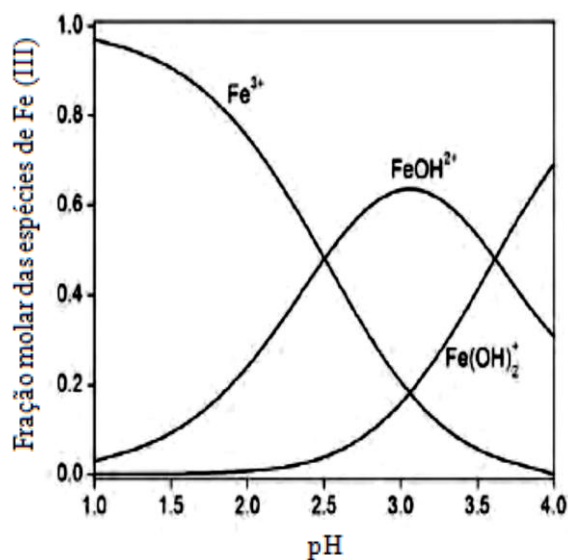
O pH tem um papel crucial na eficiência do processo foto-Fenton, pois atua no controle da atividade do oxidante e do substrato, estabilidade do peróxido de hidrogênio e na especiação do ferro (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). Valores de pH ideais para o processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário situam-se em torno de 3 (KIM; VOGELPOHL, 1998; ZAZOULI et al., 2012), concordando com a maioria dos estudos, que têm utilizado valores de pH que variam entre 2,5 e 3,5 (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A dependência dessa estreita faixa de pH pode ser explicada analisando principalmente a especiação do ferro, em função do pH (Figura 2) e do comprimento de onda absorvido (Figura 3). Nos valores de pH ideal, os íons férricos encontram-se dissolvidos na solução aquosa na forma de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ [ou simplesmente $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$], que absorvem em grande parte da região espectral ultravioleta (MACHULEK JR. et al., 2012), justificando maiores eficiências no processo. Ainda segundo os referidos autores, em valores de pH mais baixos, os aquo-complexos presentes são $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ [ou Fe^{3+}], que absorvem muito pouco a radiação em comprimentos acima de 300 nm. Já para valores de pH mais elevados, ocorre a precipitação dos complexos com os íons férricos, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\text{HO}^\bullet$ (NOGUEIRA et al., 2007).

A radiação no processo foto-Fenton está relacionada à possibilidade de fotoredução do íon Fe^{3+} e seus complexos em Fe^{2+} , resultando na produção de mais $\text{HO}^\bullet$ (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Assim, a eficiência do processo dependerá do comprimento de onda emitido pela fonte luminosa, da capacidade de penetração de luz na solução aquosa e da intensidade da radiação recebida (MALATO et al., 2009).

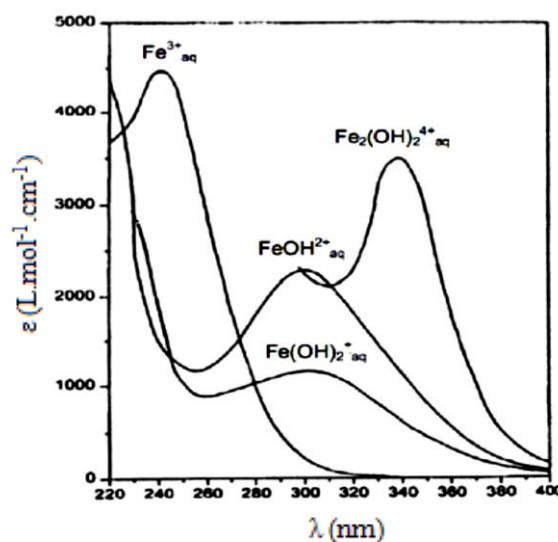
Apesar da temperatura ter um efeito positivo na eficiência do processo, o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica proporcionado pela temperatura é relativamente pequeno quando comparada a outros fatores (TORRADES et al., 2003; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005). Estudo realizado por Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) indicou não haver efeito significativo na remoção de DQO do lixiviado quando a temperatura aumentou de 25°C para 45°C em processo Fenton.

Figura 2 - Complexos de Fe (III) em função do pH. $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.5 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: Machulek Jr. et al. (2012)

Figura 3 - Espectros de absorção no UV-visível dos complexos de Fe(III) em soluções aquosas. Fe^{3+} corresponde ao hexa-aquo complexo (íon férrico), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ é o tetra-aquo-hidroxi complexo, e FeOH^{2+} é o penta-aquo-monohidroxi complexo.



Fonte: Gob (2001 apud Loures et al., 2013)

Além das variáveis acima mencionadas, os íons inorgânicos como os carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, nitratos e outros, quando presentes na solução ou gerados através do processo de degradação, podem influenciar negativamente na taxa de oxidação do processo foto-Fenton (KLAMERTH, 2011; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). A magnitude dos efeitos desses compostos dependerá do íon e de sua concentração na matriz aquosa (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Diante do apresentado, pode-se destacar que o processo foto-Fenton torna-se mais vantajoso em relação Fenton, uma vez que a regeneração do Fe^{2+} (por fotólise do Fe^{3+}) proporciona o uso de uma menor concentração de ferro no processo, bem como uma menor geração de lodo (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). O fato de ser um processo catalítico homogêneo, onde não há limitações de transferência de massa, e de utilizar reagentes de baixo custo e de baixa toxicidade são ainda pontos positivos do processo quando comparados a outros POAs (ANDREOZZI, 1999; LI; ZHOU; HUA, 2010; MURUGANANDHAM et al., 2014).

Por outro lado, o processo apresenta algumas limitações, dentre as quais se destacam: a) a estreita faixa de pH, pois há a necessidade de ajuste e controle de pH para máxima

eficiência do tratamento, além de uma etapa posterior de neutralização e precipitação do ferro antes do descarte do efluente em corpos d'água (NOGUEIRA et al., 2007) ou seu encaminhamento para pós-tratamentos; b) a geração de lodo decorrente da precipitação dos íons férricos (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011), sendo necessária a sua disposição final; e c) os custos associados à energia elétrica requerida pelo uso de lâmpadas UV, o que pode limitar seu uso em aplicações em escala industrial (NASCIMENTO et al., 2007).

A fim de contornar os inconvenientes do processo, diversas pesquisas têm estudado modificações nos processos de foto-Fenton para diminuir os custos envolvidos e viabilizar a aplicação dessa tecnologia em escala industrial. Dentre as linhas de pesquisa, destaca-se a utilização de energia solar como fonte de radiação UV para o processo.

3.2.1.2 Foto-Fenton Solar

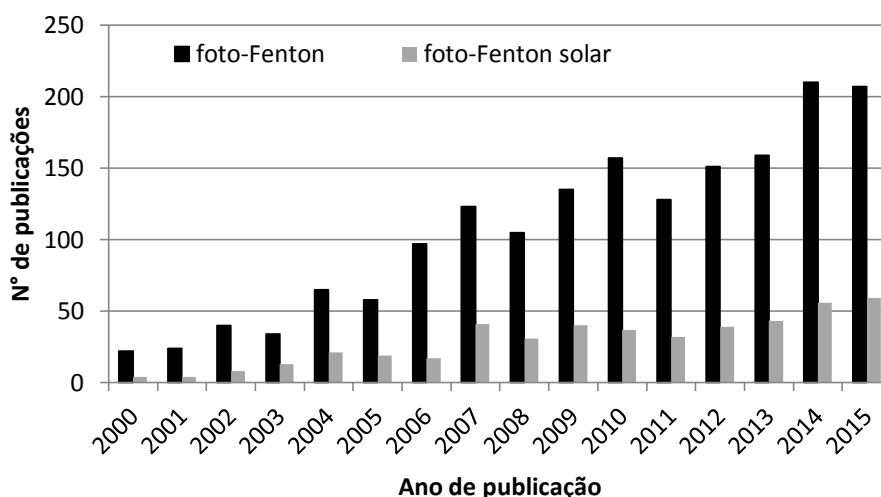
O Sol é uma fonte natural e renovável de radiação eletromagnética que incide sobre a Terra através de uma ampla gama de comprimentos de onda (MARCELINO et al., 2015). De acordo com Galvez e Rodriguez (2003), a radiação solar apresenta comprimentos de onda que vão de 200 nm a 5.000nm. Entretanto, segundo os referidos autores, quando a radiação atinge a superfície terrestre, o espectro solar se reduz para uma faixa entre 300nm e 3.000nm devido à absorção de parte da radiação por diferentes componentes atmosféricos (ozônio, oxigênio, dióxido de carbono, aerossóis, vapores e nuvens).

Especificamente, a radiação ultravioleta tem grande interesse em processos oxidativos avançados. Ela pode ser dividida em três bandas (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003): a) UV-A (315-400 nm); b) UV-B (280-315 nm); e c) UV-C (100-280 nm), sendo que a radiação UV-C e parte da radiação UV-B são absorvidas pela atmosfera.

Ainda assim, a irradiação solar pode ser utilizada como fonte de radiação para o processo foto-Fenton, já que a espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorbância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm (Figura 3) (LOURES et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2007). Ademais, os complexos aquosos e orgânicos solúveis formados com o Fe^{3+} podem absorver até mesmo parte do espectro de luz visível, não apenas a radiação ultravioleta (MALATO et al., 2009).

Com isso, estudos envolvendo processo foto-Fenton solar vêm crescendo nos últimos anos e, especialmente, entre 2000 e 2015 houve um aumento em 15 vezes (de 4 para 59) no número de publicações. Apesar disso, a utilização desta tecnologia ainda é minoritária em estudos de foto-Fenton, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Publicações de estudos sobre os processos foto-Fenton e foto-Fenton solar entre os anos de 2000 e 2015.



Fonte: www.scopus.com; busca refinada por “título, palavras-chave e resumo”, incluindo as palavras “photo-Fenton” e “solar photo-Fenton”; data de acesso: 08.02.2016.

Além de degradar eficientemente diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos, o processo foto-Fenton solar ainda oferece benefícios econômicos e ambientais. O uso da luz natural, em substituição da radiação artificial, promove uma redução drástica nos custos do processo, sendo um passo importante para a aplicações industriais (MALATO et al., 2009). O processo solar diminui também o risco de contaminação por mercúrio, composto tóxico presente em lâmpadas, constituindo um processo mais limpo, com uso racional de recursos naturais (MARCELINO et al., 2015; QUEIROZ et al., 2011).

No Brasil, as condições de irradiação solar são favoráveis à aplicação de tecnologias que tem como fonte de energia a luz solar, conforme dados de irradiação anuais apresentados por Martins, Abreu e Pereira (2012). De acordo com os referidos autores, apesar das diferenças climáticas, a incidência de radiação solar é bastante uniforme ao longo do território brasileiro, variando entre 4,5 e 6,5kWh/m²/dia. As maiores intensidades ocorrem no Nordeste brasileiro (6,5kWh/m²/dia), especialmente no clima semiárido, com baixos índices de precipitação e nebulosidade.

Vale destacar ainda que a média anual de radiação solar global diária em qualquer região do Brasil é maior do que na maioria dos países europeus, onde projetos com aproveitamento da energia solar são bastante disseminados (MARTINS; ABREU; PEREIRA, 2012).

É necessário considerar ainda, além das variações regionais, as variações anuais e a diárias que existem. Estudo realizado por Nogueira, Trovó e Mode (2002), em Araraquara/Brasil, avaliaram a influência da intensidade luminosa ao longo do dia (entre 07h e 17h) e do ano (janeiro a dezembro) na degradação do ácido dicloroacético por foto-Fenton. Os melhores resultados encontrados, em termos de remoção de COT, foram para o mês de janeiro (verão no hemisfério sul), cujos percentuais variaram de 59% as 9h a 98% as 12h. Os percentuais mais baixos foram obtidos no mês de julho, de 20% e 60%, respectivamente, para 9h e 12h.

3.2.1.3 Fotorreatores solares

A aplicação do processo foto-Fenton solar em escala industrial requer o uso de um fotorreator. Este consiste em um dispositivo que difere significativamente dos reatores químicos clássicos, pois a geometria física é de importância fundamental para garantir que a radiação solar seja recolhida de forma eficiente (SPASIANO et al., 2015). O uso da radiação solar em POAs requer, portanto, o desenvolvimento de um mecanismo adequado a fim de capturar e direcionar a radiação UV para ativar o catalisador e/ou o sistema de reação (MARCELINO et al., 2015).

A concepção do reator necessária para aplicações fotoquímicas solares tem muito em comum com a utilizada para aplicações térmicas, pois ambos os fotorreatores objetivam a captura e concentração de fótons solares no sistema (MALATO et al., 2009). Entretanto, os processos térmicos visam à concentração do maior número possível de fótons de qualquer comprimento de onda de modo a atingir uma determinada temperatura. Em contraste, os processos fotocatalíticos usam apenas fótons de baixo comprimento de onda (de 300nm a 400nm, podendo em alguns processos chegar 580nm) e, conseqüentemente, elevada energia de modo a promover reações químicas específicas. (MALATO et al., 2002).

Dependendo da superfície coletora utilizada, Malato et al. (2002, 2007 e 2009) classificam os reatores solares em três tipos: coletor concentrador, coletor não concentrador e coletor parabólico composto.

Os coletores concentradores consistem em superfícies parabólicas refletoras que possuem mecanismo rotacional (radiação a 90°) e concentram a radiação sobre um tubo transparente, localizado ao longo da linha de foco da parábola. Os coletores não concentradores, por sua vez, possuem placas planas estáticas inclinadas sobre as quais o efluente escoar na forma de uma lâmina fina. Já os coletores parabólicos compostos ou CPCs

unem as características dos coletores já mencionados, sendo coletores fixos com uma superfície refletora parabólica em torno de um tubo cilíndrico (SPASIANO et al., 2015).

Os CPCs conseguem então concentrar a energia solar, mantendo-se estáticos e coletar tanto a radiação direta quanto a difusa (RODRÍGUEZ et al., 2004). Vale ainda destacar que a radiação refletida pelo CPC é distribuída em torno do receptor tubular para que assim grande parte da circunferência do tubo possa ser iluminada (MALATO et al., 2002, 2007).

Dentre as vantagens apresentadas por esse tipo de coletor, destacam-se: suportam o fluxo turbulento; têm um sistema fechado, evitando a volatilização de certos compostos; são de baixo custo; são fáceis de manter e operar; possuem elevada eficiência óptica e quântica; possuem capacidade de aproveitar a radiação direta e difusa; e apresentam temperaturas de funcionamento moderadas, o que evita o aquecimento excessivo do fluido (KLAMERTH, 2011; SIERRA, 2011), podendo ser considerados como a melhor opção para a aplicação de processos fotocatalíticos baseados no uso da radiação solar (MALATO et al., 2009).

Vale destacar que alguns requisitos são necessários na escolha dos materiais empregados em um fotorreator solar, bem como para o bom funcionamento do mesmo aplicando processo foto-Fenton solar, conforme descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Considerações sobre fotorreatores solares empregando processo foto-Fenton.

Material refletor	Deve ser de baixo custo, resistente às condições climáticas e ter alta refletividade na faixa UV. O alumínio é o material usualmente utilizado, pois possui elevada refletividade entre 280 e 385nm (~92%), entretanto, a possibilidade de oxidação do alumínio pode prejudicar suas propriedades.
Tubulação	O material deve transparente, permitir a passagem das radiações UV e visível, ser resistente às variações de pH, aos produtos químicos utilizados no reator, bem como às altas temperaturas. Normalmente os materiais utilizados são os polímeros fluorados, quartzo e borossilicato. O borossilicato se destaca dentre os demais, pois possui baixas concentrações de ferro em sua constituição (minimizando a absorção de parte da radiação UV), tem uma boa transmitância (na faixa solar de cerca de 285nm), além de apresentar preços mais baixos quando comparado ao quartzo.
Fluxo	Deve ser garantido um fluxo uniforme ao longo do reator, bem como turbulento o suficiente para possibilitar a mistura homogênea dos reagentes e impedir a sedimentação de sólidos no sistema.
Zonas sem iluminação	Em zonas/regiões não irradiadas do reator, o processo de degradação continua por meio das reações Fenton, favorecido pela temperatura.
Limpeza	Devem ser realizadas limpezas periódicas para evitar a perda de penetração da radiação devido à deposição de óxidos de ferro nas paredes dos tubos absorvedores.

Fonte: Klamerth (2011); Malato et al. (2009); Spasiano et al. (2015); Sierra (2011)

3.2.1.4 Processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado

Quando aplicado no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, o processo foto-Fenton tem proporcionado elevadas eficiências de remoção da matéria orgânica de difícil degradação, em termos de DQO, bem como possibilitado o aumento da biodegradabilidade do efluente, por meio da análise da relação DBO_5/DQO .

A Tabela 6 apresenta resultados de diversos estudos que utilizaram o processo foto-Fenton, solar ou artificial, em lixiviados pré-tratados ou não.

Tabela 6 - Eficiência de remoção da DQO e biodegradabilidade do processo foto-Fenton aplicado a lixiviados de aterros sanitários.

Pré-tratamento do lixiviado bruto	Fonte de Irradiação	% remoção de DQO	DBO ₅ /DQO		Referência
			inicial	final	
Biológico	Artificial	70%	-	-	Kim e Vogelpohl (1998)
Biológico e físico	Artificial	71%	0,062	0,148	Lau et al. (2002)
-	Artificial	57,5%	0,13	0,4	Morais e Zamora (2005)
Biológico	Artificial	86%	-	-	Primo, Rivero e Ortiz (2008)
-	Artificial	70%	-	-	Hermosilla, Cortijo e Huang (2009)
Biológico	Solar	74%	0,16	0,37	Vilar et al. (2011a)
Biológico	Solar	89%	0,07	0,44	Vilar et al. (2011b)
Biológico	Solar	86%	-	-	Cassano et al. (2011)
Físico	Solar	55%	-	-	Vendrenne et al. (2012)
-	Solar	88,25%	-	-	Costa et al. (2015)
-		78,2%			

Fonte: Autora (2016)

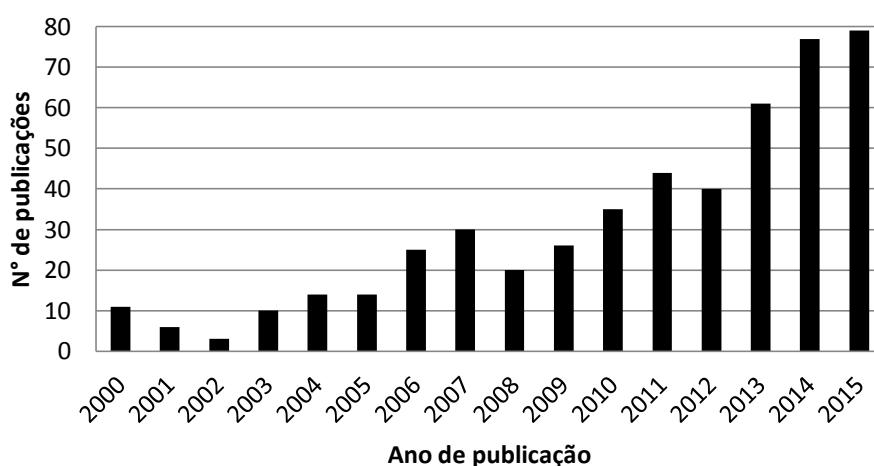
3.3 Toxicidade

Apesar da elevada eficiência dos POAs na degradação de compostos orgânicos, muitas vezes a oxidação desses contaminantes pode não resultar na mineralização completa dos compostos, com formação de CO_2 , H_2O e espécies inorgânicas, e sim em espécies intermediárias que podem ser mais tóxicas que os compostos iniciais (RIZZO, 2011). Assim, de acordo com Karci (2014), parâmetros físicos e químicos normalmente utilizados na avaliação da eficiência do POA se tornam insuficientes para determinar a biocompatibilidade

do efluente tratado antes que ele possa ser lançado de forma adequada em cursos de água receptores ou transferido para um tratamento biológico.

Nesse sentido, preocupações com produtos intermediários provenientes das reações oxidativas dos POAs têm atraído o interesse da comunidade científica em avaliar a toxicidade dos efluentes tratados, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Publicações de estudos envolvendo toxicidade em POAs



Fonte: www.scopus.com; busca refinada por “título, palavras-chave e resumo”, incluindo as palavras “Advanced Oxidation Processes” e “Toxicity”, data de acesso: 02.02.2016.

Além disso, devido ao elevado potencial tóxico dos lixiviados de aterros sanitários, torna-se necessário que o tratamento por POA seja também eficiente na redução da toxicidade dos mesmos.

Assim, ensaios ecotoxicológicos em efluentes de elevada complexidade, como os lixiviados de aterros sanitários, tratados por POAs têm sido empregados em diversas pesquisas. Em geral, os resultados mostraram uma elevada redução da toxicidade do efluente, ao final dos processos oxidativos (BILA et al., 2005; BRKANAC et al., 2014; CARNIATO et al., 2007; CASSANO et al., 2011; GHOSH; THAKUR, 2014). Entretanto, em alguns trabalhos não foi possível observar alterações significativas na toxicidade do efluente bruto em relação ao fototratado (GOI; VERESSININA; TRAPIDO, 2010; KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2013). Em estudo realizado por Kalčíková et al. (2015), verificou-se ainda um aumento da toxicidade, para a espécie de planta *Sinapis Alba* após o tratamento Fenton.

Testes de toxicidade surgem então como uma ferramenta útil na avaliação das condições operacionais dos POAs, podendo ser aplicados ao final do processo, ou no monitoramento das diferentes etapas do tratamento.

3.3.1 Características Gerais dos Testes de Toxicidade

Ensaio de Toxicidade, Ensaio Ecotoxicológico ou Testes de Toxicidade são termos utilizados para denominar a principal ferramenta da Ecotoxicologia para avaliar a toxicidade de amostras poluídas (ARENZON; PEREIRA NETO; GERBER, 2011). Eles podem ser definidos como ensaios biológicos que visam determinar os efeitos de agentes físicos e químicos sobre organismos, dadas condições experimentais específicas e controladas (SOBRERO; RONCO, 2004). Segundo Cairns e Pratt (1989), esses efeitos previstos (danosos, ou não) são avaliados após a exposição de organismos vivos a certas concentrações de um agente tóxico em um determinado período de tempo.

Diferentes organismos podem ser utilizados em testes de toxicidade, os quais foram agrupados por Rizzo (2011) em: microrganismos, plantas e algas, invertebrados e peixes. A Tabela 7 apresenta a classificação dos organismos-testes, bem como algumas espécies utilizadas em estudos científicos.

Tabela 7 - Tipos de organismos-testes utilizados em ensaios de toxicidade.

Tipo de organismo	Espécies	Referência
Microrganismos	<i>Vibrio fischeri</i>	Karci et al. (2014)
Plantas e Algas	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Jemec, Tisler e Gotvajn (2012)
	<i>Lemna minor</i>	Žaltauskaitė et al. (2014)
	<i>Lactuca sativa</i>	Rodrigues et al. (2013)
Invertebrados	<i>Daphnia magna</i>	Isidori et al. (2003)
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mendonça (2010)
	<i>Artemia salina</i>	Punzi et al. (2015)
Peixes	<i>Danio rerio</i>	Silva (2009)

Fonte: Autora (2016)

A seleção da espécie a ser utilizada deve levar em consideração alguns critérios. O primeiro é a sensibilidade, que deve ser relativamente constante, possibilitando a obtenção de resultados precisos e garantindo, assim, boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Outro critério necessário é a disponibilidade de organismos, devendo-se utilizar espécies

representativas do ecossistema em estudo e abundantes ou que possibilitem o seu cultivo em laboratório. Por fim, devem-se buscar espécies com estabilidade genética e que permitam a obtenção de lotes uniformes de organismos (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2008).

Atualmente, ensaios de toxicidade com diversas espécies já estão padronizados mundialmente por órgãos ambientais e de normatização, tais como *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (USEPA), *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization of Standardization* (ISO) e *Organization for Economic Co-Operation and Development* (OECD). No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) atuam no desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade.

Apesar de existir um procedimento padronizado para cada tipo de organismo-teste, o princípio básico dos ensaios executados em laboratório é semelhante e requer condições ambientais específicas, como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e fotoperíodo. Nestes ensaios, os organismos testes são expostos a várias concentrações da amostra a ser testada (substância química, efluente, extratos aquosos) em soluções contidas nos frascos-teste (cubas de vidro, aquários, tubos de ensaios, béqueres, etc.), por determinado período de tempo. Após este período de exposição, os efeitos das amostras sobre alguns parâmetros biológicos como mortalidade, crescimento, reprodução e comportamento dos organismos são registrados e analisados estatisticamente. Em todos os ensaios são utilizados frascos-controle (água de diluição), nos quais se avalia a viabilidade do lote de organismos expostos, servindo também para a comparação dos resultados (RAND, 1995; ARAGÃO; ARAÚJO, 2008).

Com base no tempo de exposição do organismo ao contaminante e nos resultados finais, os testes de toxicidade podem ser de dois tipos: agudo e crônico (COSTA; OLIVI, 2008). Os testes de toxicidade aguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies durante um curto período de tempo em relação ao período de vida do organismo-teste, em geral de 24 a 96h. Nesses testes são avaliados efeitos severos e rápidos, incluindo efeitos letais, como a mortalidade, e efeitos subletais, como imobilidade e alterações no crescimento (RAND, 1995; ARAGÃO; ARAÚJO, 2008). Já os testes de toxicidade crônica permitem avaliar os efeitos adversos de uma substância (ou mistura) por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste (ADAMS; ROWLAND, 2002). De acordo com os referidos autores, nesses ensaios são observados, os efeitos subletais dos agentes tóxicos, seja na reprodução, crescimento, e/ou no comportamento devido às alterações fisiológicas e bioquímicas.

Ao término de um teste de toxicidade, são obtidos diferentes níveis de um efeito tóxico, os quais estão em função das diferentes diluições do agente químico empregadas no experimento (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008). Com isso, é possível estabelecer uma relação dose-resposta, ou seja, relação entre a concentração de uma substância química à qual é exposto um determinado organismo e o efeito nocivo que lhe é produzido (COSTA; OLIVI, 2008).

Em ensaios de toxicidade aguda, dois parâmetros importantes podem ser determinados a partir da curva dose-resposta, são eles: Concentração Letal Mediana (CL_{50}), calculada em testes que avaliam a mortalidade, corresponde à concentração estimada do agente que causa efeito letal a 50% dos organismos num determinado tempo de exposição; e Concentração Efetiva Mediana (CE_{50}), calculada em testes que avaliam os efeitos tóxicos não letais, corresponde à concentração do agente tóxico que reduz em 50% a resposta analisada nos organismos num determinado tempo de exposição (BRASIL, 2011; USEPA, 1988). Assim, quanto maior os valores de CL_{50} e CE_{50} , menor a toxicidade da substância.

Nos ensaios de toxicidade crônica, por sua vez, métodos estatísticos são utilizados para determinação da Concentração de Efeito Não Observado (CENO) e da Concentração de Efeito Observado (CEO). CENO refere-se à maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, em um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio. Já a CEO está relacionada com concentração mais baixa em que são observados efeitos (BRASIL, 2011; ARAGÃO; ARAÚJO, 2008).

Algumas considerações importantes sobre os testes de toxicidade são mencionadas por Rand (1995), dentre as quais se destacam: (a) deve ser amplamente aceito pela comunidade acadêmica; (b) deve ser padronizado e realizado de acordo com a metodologia já definida; (c) deve ser quantificável (por interpolação gráfica, análises estatísticas); (d) os dados devem ser úteis para auxiliar na gestão de risco; (e) deve ser sensível e realista para detectar e medir o efeito adverso; (f) deve ser econômico e de fácil execução. Este último item é um ponto que merece destaque, pois muitas vezes, os ensaios excedem a capacidade técnica e financeira dos laboratórios, dificultando a sua realização.

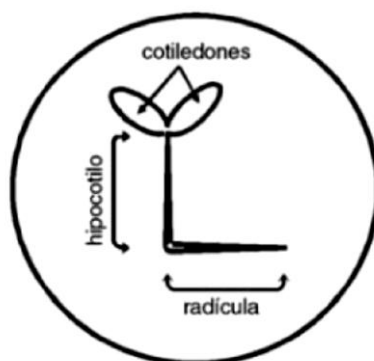
Assim, testes de toxicidade realizados com sementes de plantas ganham destaque devido à sua simplicidade e baixo custo de manutenção (KARCI, 2014). O mesmo autor ainda destaca que sementes são abundantes e podem ser adquiridas em grandes quantidades, além de poderem ser estocadas por um longo período (um ano ou mais). Dentre as espécies utilizadas em ensaios de toxicidade (fitotoxicidade), destaca-se a Alface (*Lactuca sativa*).

3.3.2 Testes de Toxicidade com *Lactuca Sativa*

O método consiste em estimar a toxicidade aguda de resíduos e efluentes tóxicos por meio de sementes de alface (*Lactuca sativa*) em teste estático com duração de 120h (5 dias) (USEPA, 1988). A partir dos ensaios realizados, podem-se avaliar os efeitos fitotóxicos dos poluentes no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das mudas durante os primeiros dias de crescimento (SOBRERO; RONCO, 2004).

A germinação é uma sequência de eventos fisiológicos que possibilitam a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento (casca) pela radícula (NASSIF; VIEIRA; FERNANDES, 1998). Diversas reações e processos estão envolvidos na germinação das sementes e, de acordo com os referidos autores, esse processo é influenciado por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação) às sementes, atuando por si ou em interação com os demais. Após a germinação, inicia-se o desenvolvimento da plântula com o aparecimento das primeiras estruturas fisiológicas externas: hipocótilo, radícula e cotilédones, conforme pode ser observado na Figura 6. Esse período inicial de germinação e desenvolvimento é, portanto, bastante sensível às condições externas.

Figura 6 - Esquema de plântula de *L. sativa*.



Fonte: Sobrero e Ronco (2004)

Ao final dos ensaios, dois efeitos podem ser analisados: (a) inibição da germinação e (b) inibição do crescimento total da radícula e do hipocótilo.

Vale destacar que a mensuração da inibição de crescimento é um indicador subletal muito sensível para avaliação dos efeitos biológicos em plantas, uma vez que permite avaliar o efeito tóxico de compostos solúveis a um nível de concentração tão baixo que não são suficientes para inibir a germinação, no entanto, podem retardar processos que envolvem o

crescimento da plântula (SOBRERO; RONCO, 2004). Isso foi comprovado por Žaltauskaitė e Vaisiūnaitė (2010) que, ao avaliarem a toxicidade do efluente de um sistema de tratamento de esgoto sanitário em Kaunas - Lituânia utilizando a espécie *Lactuca sativa*, observaram que o crescimento da raiz mostrou ser um parâmetro bastante sensível, até mesmo em comparação com a germinação das sementes. O contato direto do tecido meristemático da radícula com a substância tóxica pode ser responsável por essa maior sensibilidade (HINTEY et al., 1984 apud KUMMEROVÁ; KMENTOVÁ, 2004).

Este ensaio biológico, bem como os demais ensaios realizados com plantas, têm sido recomendados e aplicados por diferentes órgãos de proteção ambiental. Procedimentos padronizados com *Lactuca sativa* são encontrados em USEPA (1988), USEPA (1996 apud KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015) e OECD (2006). No Brasil, estes ensaios ainda não são padronizados, sendo que foi desenvolvida uma metodologia por Sobrero e Ronco (2004), a qual tem sido bastante utilizada em trabalhos científicos (GARCIA et al., 2009; MICHELETTO et al., 2015; RODRÍGUEZ ROMERO, 2014).

Ele pode ser aplicado na avaliação da toxicidade de diversos compostos presentes em matrizes sólidas ou líquidas. Ensaio de ecotoxicidade, envolvendo a germinação e crescimento com sementes de *L. sativa* já foram aplicados em extratos de solos contaminados por metais (BAGUR-GONZALEZ et al., 2011), resíduos sólidos (PANDARD et al., 2006), águas superficiais (RODRÍGUEZ ROMERO et al., 2014) e sedimentos (RODRIGUES et al., 2013), efluentes industriais (CHARLES et al., 2011) e domésticos (ŽALTAUSKAITĖ; VAISIŪNAITĖ, 2010), herbicidas (MAGDALENO et al., 2015), lixiviados de aterro sanitário (RODRIGUEZ et al., 2006), na avaliação de tratamento de efluente, inclusive por POAs (LUTTERBECK et al., 2015), entre outros.

Além da ampla utilização, testes de ecotoxicidade com *L. sativa* são realizados em tempos relativamente curtos, apresentam baixos custos associados e não requerem equipamentos sofisticados (SOBRERO; RONCO, 2004).

Sendo assim, a *L. sativa* foi utilizada nesta pesquisa como organismo-teste na avaliação da toxicidade do lixiviado de aterro sanitário, bem como da eficiência do processo foto-Fenton solar.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Classificação da Pesquisa

Segundo classificação apresentada por Appolinário (2006), a presente pesquisa se caracterizou, de acordo com a sua natureza, como quantitativa, que considera que os resultados podem ser quantificados e utilizados para descrever fenômenos. Em relação à finalidade ou aos objetivos, a pesquisa foi aplicada, pois visou gerar conhecimentos de aplicação prática voltados à solução de problemas específicos (PRODANOV; FREITAS, 2013). Com base no tipo, que se refere à estrutura básica de investigação, a pesquisa foi experimental, objetivando explicar as causas de um determinado evento, controlando intencionalmente algum aspecto dessa realidade. O delineamento da pesquisa foi também experimental, que, de acordo com Gil (2007), consiste na determinação de um objeto de estudo, seleção de variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definição das formas de controle e, por fim, na observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

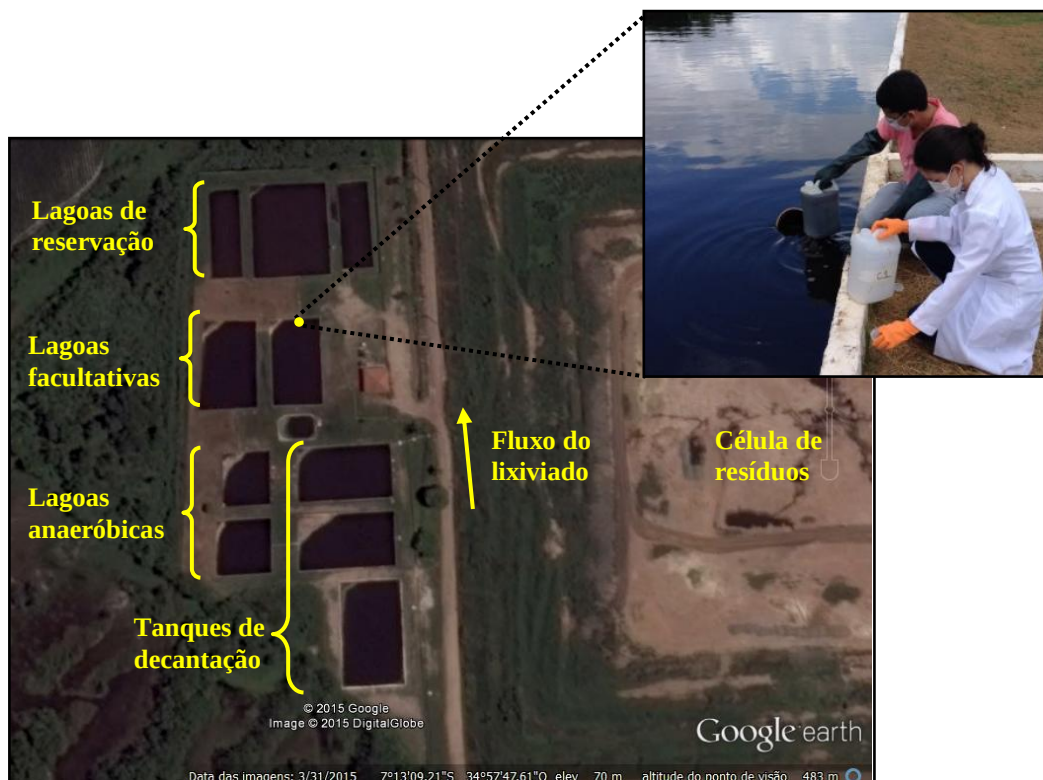
4.2 Coleta do Lixiviado

O lixiviado utilizado na presente pesquisa foi proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP). O aterro, em operação desde 05 de agosto de 2003, está localizado no Engenho Mussuré, na fazenda Mumbaba III, zona sul da cidade de João Pessoa, próximo à BR-101, ocupando uma área de cerca de 100 hectares. Atualmente recebe resíduos sólidos urbanos (classe II-A) de seis municípios: Alhandra, Conde, Cabedelo, Bayeux, Santa Rita e João Pessoa (COMINATO, 2002; JOÃO PESSOA, 2014).

As amostras de lixiviado estudadas corresponderam ao efluente final do sistema de tratamento biológico, do tipo lagoas de estabilização, existente no aterro. O tratamento é realizado inicialmente através de três tanques de decantação, seguidos por duas lagoas anaeróbicas e duas facultativas, ambas dispostas em série. Existem ainda três lagoas que foram projetadas para funcionar como tratamento terciário (charcos artificiais), porém são utilizadas apenas para reservação do efluente proveniente das lagoas facultativas, conforme pode ser observado na Figura 7. Parte do lixiviado acumulado nessas lagoas é direcionada à massa de resíduos, possibilitando a recirculação do efluente nas células.

As amostras foram, portanto, coletadas na tubulação de saída da segunda lagoa facultativa (UTM 25M 283203.67 mE, 9201619.01 mS), em detalhe na Figura 7.

Figura 7 - Sistema de tratamento de lixiviado do ASMJP com destaque para ponto de coleta do lixiviado na segunda lagoa facultativa.



Fonte: GOOGLE (2016)

No total, foram realizadas seis coletas (Abril/15, Maio/15, Setembro/15, Outubro/15, Novembro/15 e Dezembro/15). Em cada coleta, o lixiviado (55L) foi colocado em recipientes plásticos (5L) e então encaminhado ao Laboratório de Saneamento da Universidade Federal da Paraíba (LABSAN) para a realização de análises de caracterização físico-químicas; sendo que parte das amostras coletadas foram armazenadas e preservadas em refrigerador a baixas temperaturas ($\pm 4^{\circ}\text{C}$), por no máximo 2 dias, para serem utilizadas nos estudos de tratamento.

Os parâmetros analisados foram: pH, alcalinidade, condutividade, cor, DBO_5 , DQO, cloretos, nitrato, nitrogênio amoniacal (amônia), turbidez e sólidos totais (ST), incluindo sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV).

4.3 Instalação Piloto: Fotorreator Solar

O sistema de tratamento em escala piloto está instalado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis - CEAR, no *campus* I da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em João Pessoa – PB. Consiste em um fotorreator solar composto por um coletor do tipo CPC, um reservatório (capacidade máxima de 70L), uma bomba centrífuga de recirculação

(Schneider Motobomba, BC-98sc 1/4CV monofásico 60Hz -220V) e tubos conectores e válvulas de PVC, sendo operado em regime de batelada (Figura 8).

O coletor é constituído por placas refletoras de aço inoxidável, material resistente às intempéries do ambiente, na forma de parábola, e seis tubos coletores de vidro borossilicato conectados em série (Figura 9). Está montado sobre uma plataforma fixa, inclinada no mesmo ângulo de latitude local (7°), na direção Norte.

Figura 8 - Sistema piloto de tratamento: fotorreator solar.

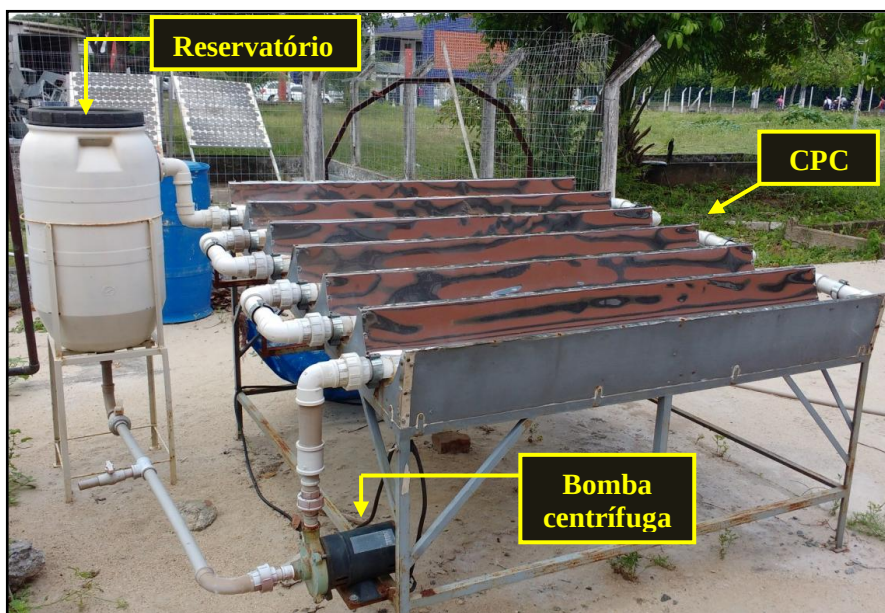
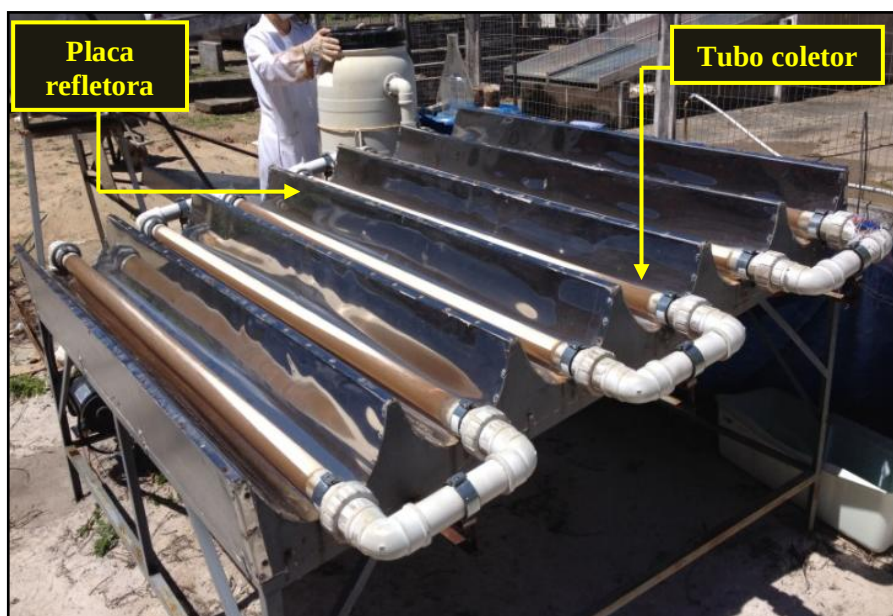


Figura 9 - Vista do coletor parabólico composto com detalhe dos tubos coletores.



Fonte: Autora (2015)

A construção e instalação do fotorreator foi realizada em 2013 por meio de parceria com o CEAR e o seu dimensionamento está detalhado em Carvalho (2014). As principais características técnicas da instalação piloto estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Características técnicas do fotorreator solar.

Características	Descrição
Número de módulos	1
Número total de tubos	6
Comprimento dos tubos - L_T	1,5 m
Diâmetro externo do tubo	48 mm
Espessura	1,6 mm
Perímetro de cada tubo - P_{abs}	0,1508m
Comprimento da abertura - C_{ab}	0,2714m
Altura do refletor - H	0,2839m
Razão de concentração - RC	1,8
Área iluminada	1,36 m ²
Volume iluminado	15,2 L

RC: Razão entre a área de abertura ($C_{ab} \cdot L$) e da área do tubo coletor ($P_{abs} \cdot L$)

Fonte: Carvalho (2014)

4.4 Procedimentos Experimentais

A presente pesquisa foi desenvolvida em duas etapas:

- inicialmente foram realizados testes foto-Fenton solar a fim de investigar e definir condições operacionais do processo em escala piloto para o tratamento do lixiviado;
- sob condições definidas, foi avaliada a eficiência do processo foto-Fenton solar e, de forma complementar, realizado um teste de fotólise objetivando verificar a influência da radiação solar direta no tratamento do lixiviado.

Os testes ocorreram em dias com baixa nebulosidade e foram realizados em horário de maior incidência solar. Evitou-se ainda executar os experimentos nos meses do ano que correspondem ao período chuvoso no município de João Pessoa (junho a agosto).

Os dados de radiação solar média utilizados foram provenientes do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). A estação meteorológica do INMET é do tipo automática (Estação: João Pessoa-A320; Código OMM: 81918; Registro: 19 UTC) e está localizada no Núcleo de Processamento de Alimentos do *campus* I da UFPB, em Mangabeira, ficando a

cerca de 5km (em linha reta) do sistema de tratamento fotocatalítico estudado nesta pesquisa. Os dados foram solicitados via email à equipe da Seção de Armazenamento de Dados Meteorológicos (SADMET) do Instituto (ANEXO A).

Vale destacar ainda que as condições do processo foto-Fenton solar relacionadas aos reagentes e ao pH foram adotadas com base em estudo de Lucena (2014) que, por meio do planejamento fatorial 2³, investigou três variáveis do processo com o objetivo de maximizar a remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, para o lixiviado do ASMJP. As variáveis estudadas, em escala laboratorial, e os valores ótimos obtidos, pela autora supracitada foram: a) razão de reagentes [H₂O₂]/[FeSO₄.7H₂O] de 7,36; b) fator de peróxido (k) de 1,4377 e c) pH inicial da reação de 2,8, em um tempo total de 180 minutos de reação. Descrição detalhada das variáveis adotadas e os cálculos necessários podem ser consultados no ANEXO B.

4.4.1 Estudo as Condições Operacionais do Processo foto-Fenton

Utilizando as condições otimizadas por Lucena (2014) em laboratório, foram investigadas as condições do processo em escala piloto: vazão do sistema e tempo de reação, bem como avaliada a influência do procedimento de ajuste do pH (neutralização) nas amostras fototratadas.

As condições operacionais adotadas e investigadas estão resumidas na Tabela 9. Os testes tiveram um tempo de reação de 180 minutos e foram realizados no horário de 11h as 14h, com pH inicial de aproximadamente 2,8.

Tabela 9 - Condições operacionais dos testes foto-Fenton solar.

Condições do processo	Condições estudadas			
	Vazão do sistema			Tempo de reação e Ajuste do pH
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
[H ₂ O ₂] (g.L ⁻¹)	11,56	11,23	11,31	9,41
[Fe ²⁺] (g.L ⁻¹)	0,316	0,307	0,387	0,257
Radiação média (kJ.m ⁻²)	Nm ⁽¹⁾	Nm ⁽¹⁾	3.148	3.048
Volume de lixiviado (L)	45	50	50	50

⁽¹⁾Nm: Dado não medido pelo INMET devido a problemas técnicos no equipamento de medição.

Fonte: Autora (2016)

Vale destacar que o teste 1, apesar de ter sido realizado com um volume total de lixiviado de 45L e os demais testes com 50L, essa diferença pôde ser considerada mínima (de

apenas 3,4%) quando se calculou a relação de volume iluminado e volume total (V_i/V_t) no reator, que foi de 0,338 (teste 1) e 0,304 (demais testes). Assim, os experimentos foram considerados equivalentes, sendo possível compará-los entre si.

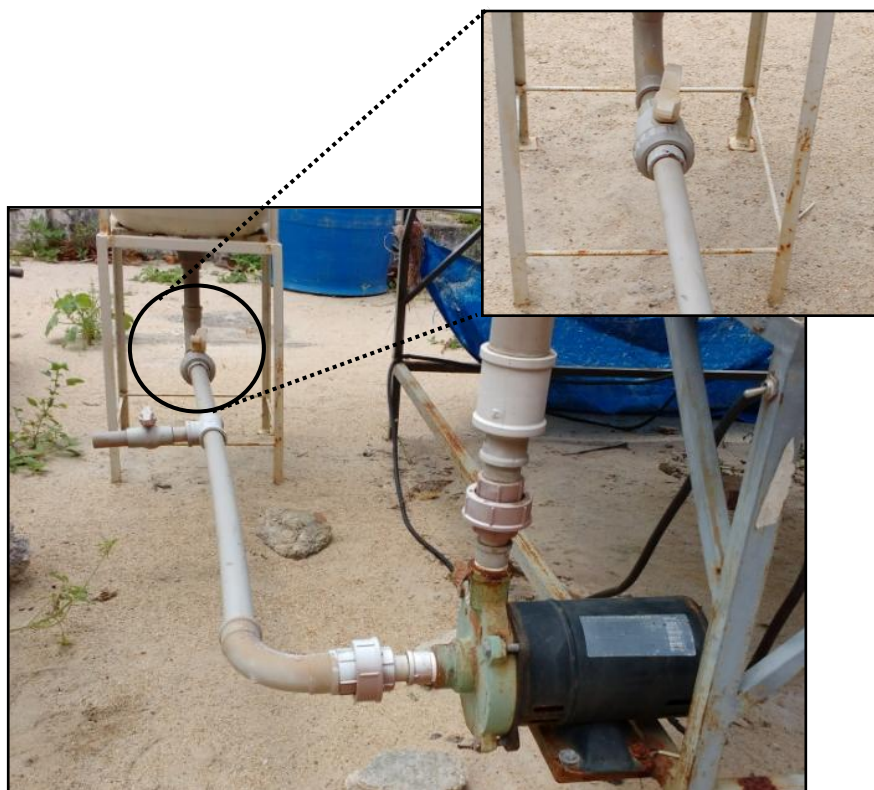
4.4.1.1 Vazão do sistema

Devido à escassez de publicações referentes a estudos de vazão em reatores solares, buscou-se investigar a sua influência no processo foto-Fenton solar e, assim, definir a vazão operacional do fotorreator piloto que garantisse a maior remoção de matéria orgânica, em termos de DQO.

Para isso, três testes com vazões diferenciadas foram realizados: a) teste 1, com vazão máxima ($Q = 65 \text{ L.min}^{-1}$); b) teste 2, com vazão intermediária ($Q = 48 \text{ L.min}^{-1}$); e c) teste 3, com vazão mínima ($Q = 35 \text{ L.min}^{-1}$).

O controle da vazão foi feito de forma manual, por meio de ajuste (abertura/fechamento) no registro (tipo esfera) localizado na tubulação de sucção (Figura 10).

Figura 10 - Registro de ajuste da vazão localizado na tubulação de sucção.



Fonte: Autora (2015)

A sua medição foi realizada coletando o efluente na tubulação de entrada do reservatório (ponto imediatamente após passagem do líquido pelos tubos coletores) com um recipiente plástico, em tempo fixo (5s), e medindo o volume coletado com o auxílio de uma proveta de 1.000 mL. A vazão pôde ser calculada pela Equação 6.

$$Q \text{ (L. min}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Volume (L)}}{\text{Tempo (min)}} \quad (6)$$

4.4.1.2 Tempo de reação

O tempo de reação é uma importante variável do processo para aplicações em escala real, relacionado, principalmente, com os custos do sistema.

Assim, sob a condição de vazão definida foi realizado o teste 4 que objetivou definir o melhor tempo para o processo em escala piloto, com base no decaimento (C_i/C_0) dos parâmetros DQO e cor. Para isso, amostras foram retiradas em intervalos de 60 minutos, em um tempo total de 180 minutos.

4.4.1.3 Ajuste do pH das amostras fototratadas

O ajuste do pH (neutralização) das amostras, procedimento posterior ao processo foto-Fenton, é normalmente realizado a fim de propiciar a precipitação dos íons férricos e consequentemente cessão da reação Fenton, bem como necessário frente à utilização do efluente em tratamentos posteriores (ex: biológicos) ou seu lançamento em corpos hídricos (BRASIL, 2011). Além disso, favorece a padronização das amostras fototratadas, já que reduz possível interferência do ferro na determinação das análises físico-químicas.

Com isso, o pH de parte das amostras coletadas no teste 4 foi corrigido para próximo de 8, com base em Primo, Rivero e Ortiz (2008), por meio da adição de solução alcalina de hidróxido de sódio a 6N. Para fins comparativos, foi realizada a análise de DQO e cor das amostras fototratadas com e sem o ajuste de pH.

4.4.2 Avaliação da Eficiência do Processo foto-Fenton Solar e Fotólise

Após os testes executados (1-4) na etapa de definição das condições operacionais, foi realizado o teste 5 e avaliada a eficiência do processo foto-Fenton solar no tratamento do

lixiviado coletado. Esta foi obtida a partir de análises físico-químicas e fitotoxicológicas do lixiviado e do efluente fototratado.

Os parâmetros físico-químicos analisados foram cor, DQO, DBO₅ e nitrogênio amoniacal. Foi possível avaliar ainda parâmetros indicativos de recalcitrância, tais como: relação DBO₅/DQO e absorbância em A₂₅₄ e A₂₈₀. Os espectros de absorção das amostras também foram analisados. A avaliação fitotoxicológica foi feita por meio de ensaios com sementes de alface (*Lactuca sativa*). Medições de pH e temperatura foram feitas como forma de monitorar o processo.

Realizou-se também um teste de fotólise com o lixiviado coletado no ASMJP a fim de investigar a influência apenas da radiação solar no tratamento do mesmo. Neste teste, foram realizadas análises físico-químicas (cor, DQO, DBO₅, relação DBO₅/DQO e nitrogênio amoniacal) das amostras de lixiviado antes e após a fotólise

As condições de ambos os processos estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições definidas para o processo foto-Fenton solar e utilizadas na Fotólise.

Condições do processo	Fotólise	foto-Fenton
[H ₂ O ₂] (g.L ⁻¹)	-	9,42
[Fe ²⁺] (g.L ⁻¹)	-	0,257
Radiação média (kJ.m ⁻²)	3.731	3.841
Volume de lixiviado (L)	50	50
Vazão (L.min ⁻¹)	35	35
Tempo de reação (min)	60	60
Ajuste do pH das amostras fototratadas	-	Sim

Fonte: Autora (2016)

4.4.3 Execução dos Testes no Fotorreator

Os testes foto-Fenton solar realizados no fotorreator piloto seguiram o mesmo protocolo. Primeiramente, com o reator coberto (ausência de radiação solar), o lixiviado foi adicionado ao tanque de reservação e então homogeneizado com o acionamento da bomba. Com um pHmetro portátil (Kasvi, K39-0014P) foi realizada a leitura do pH do líquido que, em seguida, foi ajustado para aproximadamente 2,8, por meio da adição de H₂SO₄ (Química Moderna, 95 - 97% de pureza). A temperatura também foi medida com o auxílio de um termômetro de mercúrio. Houve o cuidado de esperar 15 minutos para estabilidade do pH.

Em seguida, foi adicionado o íon Fe⁺², na forma de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec). Vale destacar ainda que este sal foi adicionado na forma de uma

solução concentrada, em que se dissolveu a quantidade de sulfato ferroso necessária para o experimento em cerca de 200 mL de água destilada. A solução foi então homogeneizada no sistema por 15 minutos e o pH do líquido foi novamente medido a fim de garantir a manutenção de seu valor desejado.

Por último, o H_2O_2 (30% p/v, Química Moderna) foi misturado ao lixiviado contido no fotoreator. Após cerca de 2 minutos de homogeneização, o sistema foi exposto à radiação solar, iniciando assim a reação foto-Fenton. Amostras foram retiradas em intervalos de 60 minutos após o início do processo.

Para os testes 1, 2, 3 e 4 (etapa de estudo das condições operacionais), foram analisadas quatro amostras por experimento (Tabela 11). No teste 5, devido ao menor tempo de reação definido, foram analisadas apenas duas amostras, o lixiviado inicial (LI) e o efluente fototratado após 60 minutos (FF_{60}).

Tabela 11 - Descrição das amostras analisadas nos testes de foto-Fenton solar.

Amostras	Descrição
LI	Lixiviado inicial (efluente da lagoa facultativa do ASMJP)
FF_{60}	Efluente final em 60 minutos de processo foto-Fenton
FF_{120}	Efluente final em 120 minutos de processo foto-Fenton
FF_{180}	Efluente final em 180 minutos de processo foto-Fenton

Fonte: Autora (2016)

Na fotólise, o lixiviado foi colocado no tanque de reservação e, então, recirculado no fotoreator sob radiação solar durante 60 minutos. Não foi realizada a acidificação do lixiviado, nem a adição de reagentes durante o processo. A amostra do efluente final do processo de fotólise foi denominada FT_{60} .

Ao final de cada teste era realizada a limpeza do reator. Primeiramente, o esvaziava descartando o efluente final na rede coletora de esgoto doméstico. Em seguida, procedia-se a limpeza por meio de:

- recirculação de solução básica*: esta solução era preparada no próprio sistema piloto, a partir da adição da solução básica hidróxido de sódio (NaOH) a 6N em 50L de água de distribuição até atingir pH 8. Tinha por objetivo precipitar os íons férricos que pudessem estar presentes ainda no sistema;
- recirculação de solução ácida*: esta solução foi obtida a partir da dissolução do ácido oxálico $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Isofar) em 50 L de água, até a mesma atingir pH entre 4 e 5. O

ácido oxálico é um conhecido complexante dos íons Fe^{3+} , o que favorece dissolução desses íons na solução aquosa;

- c) *limpeza manual*: da parte interna dos tubos de borossilicato, bem como da superfície coletora, com o auxílio de uma esponja (material não agressivo) e água.

4.5 Determinações Analíticas

As análises de caracterização físico-químicas das amostras de lixiviado provenientes do ASMJP, bem como as análises das amostras coletadas ao longo dos testes (teste 1, 2, 3, 4, 5 e fotólise), foram realizadas conforme os métodos descritos e referenciados na Tabela 12.

Para as amostras tratadas por foto-Fenton, a influência do peróxido de hidrogênio na análise de DQO foi reduzida por meio do aquecimento da amostra em banho-maria durante 30 minutos a 50°C (DENG, 2007; WU et al., 2010). Após aquecimento, as amostras foram ainda centrifugadas (15 minutos, 2.000 rpm) a fim de eliminar interferências de partículas em suspensão.

Tabela 12 - Métodos de análises e referências utilizadas para determinação dos parâmetros.

Parâmetros	Método	Referências
pH	Eletrômetro	4500-H ⁺ B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Turbidez	Nefelométrico	2130 B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Alcalinidade	Titulação potenciométrica	2320 B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Condutividade	Eletrômetro	2510 B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Cor	Espectrofotométrico	Curva Pt-Co em A ₄₅₅
DBO _{5,20}	Manométrico	OxiTop S6/IS12/IS12-6
DQO	Refluxação fechada	5220 D (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Cloretos	Método Argentométrico	5220 B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
Nitrato	Salicilato de sódio	SILVA; OLIVEIRA (2001)
Nitrogênio Amoniacal	Fotométrico da Nesslerização Direta	SILVA; OLIVEIRA (2001)
ST	Gravimétrico	2540 B (APHA; AWWA; WEF, 1999)
STF e STV	Gravimétrico	2540 E (APHA; AWWA; WEF, 1999)

Fonte: Autora (2016)

A leitura do espectro de absorção das amostras foi realizado no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA), localizado no Departamento de Química da UFPB, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent HP, 8453).

4.6 Ensaios de Fitotoxicidade

Os ensaios de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*) seguiram, salvo algumas adaptações, metodologia proposta em Sobrero e Ronco (2004). Foram utilizadas sementes de alface crespa (cv. Cristina), da Hortivale (lote: 241101/1; germinação: 92%; pureza: 99%; validade 12/16), adquiridas em loja especializada na comercialização de produtos agrícolas no município de João Pessoa – PB.

A fim de avaliar previamente a toxicidade do lixiviado e do efluente tratado, foi feito um ensaio preliminar com soluções preparadas a partir diferentes percentuais (100%; 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,125% e 1,5625%) das amostras LI e FF₆₀ do teste 4, conforme Sobrero e Ronco (2004). Com este ensaio, foi possível definir os percentuais de amostra capazes de gerar a curva de dose-resposta adequada para cada amostra.

Após esse teste preliminar, foi realizado o ensaio definitivo de toxicidade com as amostras do teste 5 (avaliação da eficiência do processo), sendo preparadas soluções com os seguintes percentuais de cada amostra:

- a) lixiviado inicial (LI): 25%, 18,75%, 12,5%, 9,375%, 6,25% e 3,125%;
- b) efluente tratado (FF₆₀): 100%; 75%, 50%, 37,5%, 25% e 18,75%.

A amostras foram centrifugadas (2000 rpm, 15 min), sendo que, para o efluente tratado (FF₆₀) foi necessário realizar a etapa de ajuste do pH (8), conforme descrito em 4.4.1.3. O peróxido de hidrogênio residual nas amostras do efluente tratado foi também eliminado por decomposição térmica (banho Maria, 50°C, 30 min).

4.6.1 Descrição do Teste

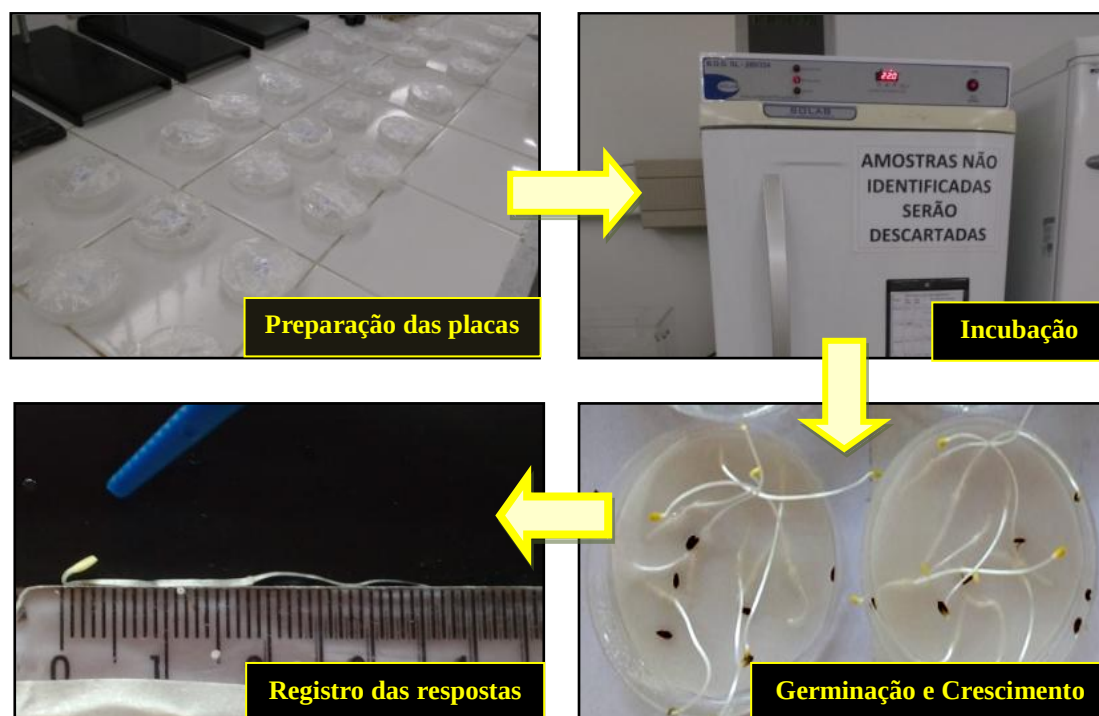
O procedimento do ensaio definitivo foi realizado de acordo com a seguinte sequência metodológica: em placas de *Petri* de plástico (Kasvi, diâmetro de 60mm x altura de 15mm), previamente lavadas com água destilada e identificadas, foram colocados discos de papel-filtro (marca Unifil) como meio suporte. Em seguida, 10 sementes de alface foram uniformemente distribuídas em cada placa com o auxílio de uma pinça, de modo que houvesse espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes. Posteriormente, adicionou-se um volume de 2 mL das soluções preparadas em cada placa para umedecer o papel, tendo o cuidado de evitar a formação de bolsas de ar. As placas foram então tampadas,

vedadas com fita adesiva e cobertas com filme plástico do tipo PVC, evitando assim alguma perda de umidade no decorrer do teste. Sequencialmente, as referidas placas foram incubadas por um período de 5 dias (120 horas) a uma temperatura de 22 ± 2 °C usando uma incubadora (SOLAB, B.O.D SL 200/334).

Para uma melhor confiabilidade dos resultados, o ensaio foi realizado com três réplicas, 10 sementes em cada placa, totalizando 30 sementes por cada solução. Um grupo controle (controle negativo), exposto somente à água destilada, foi utilizado para fins comparativos.

Ao final do período de exposição, as respostas foram observadas e quantificadas. Para este fim, mediu-se o comprimento total plântula, que inclui o comprimento do hipocótilo (região localizada abaixo dos cotilédones até o nó) mais o da radícula (região abaixo do nó que se estende até o final da raiz), utilizando uma régua graduada em 1 mm. Para as sementes não germinadas, o comprimento foi considerado zero. A Figura 11 apresenta, por meio de registro fotográfico, as etapas do procedimento realizado.

Figura 11 - Etapas do teste de fitotoxicidade com sementes de alface expostas às amostras do lixiviado inicial e tratado por 60 minutos de processo foto-Fenton solar.



Fonte: Autora (2015)

Na Tabela 13 encontram-se as condições gerais de realização do ensaio de toxicidade com as sementes de alface.

Tabela 13 - Condições do ensaio de fitotoxicidade com *L. sativa* para o lixiviado inicial e efluente final do processo foto-Fenton solar após 60 minutos de reação.

Temperatura	22±2 °C
Iluminação	Escuro
Volume da solução	2 mL
Controle negativo	Água destilada
Número de sementes por réplica	10
Número de réplicas	3
Duração do ensaio	120h
Resposta quantificada	Crescimento total da plântula (cm)
Validade dos resultados	Germinação ≥ 90% no controle negativo CV <30% no controle negativo
Expressão dos resultados	%ICRP; CE ₅₀

Fonte: Autora (2016)

4.6.2 Análise dos Resultados

A avaliação da fitotoxicidade se baseou no efeito subletal: crescimento das plântulas. Vale salientar que nesse resultado, os efeitos da germinação estão sendo implicitamente considerados, uma vez que, as sementes não germinadas foram incluídas nos cálculos, com crescimento igual a zero.

Após análise comparativa dos crescimentos das plântulas (cm) expostas aos diferentes percentuais de cada amostra, os efeitos observados foram expressos em termos de “% Inibição do Crescimento Relativo das Plântulas (%ICRP)”, calculados pela Equação 7.

$$\% ICRP = \left(\frac{CPC - CPS}{CPC} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: CPS corresponde ao comprimento médio das plântulas (hipocótilo + radícula) na solução; CPC corresponde ao comprimento médio das plântulas (hipocótilo + radícula) no controle negativo.

A partir dos dados de %ICRP, foi possível gerar uma curva dose-resposta para cada amostra, bem como determinar a toxicidade aguda em termos de CE₅₀. Neste caso, este parâmetro representa a concentração, em percentual de amostra, em que se observou 50% de inibição do crescimento relativo das plântulas.

4.6.3 Tratamento Estatístico

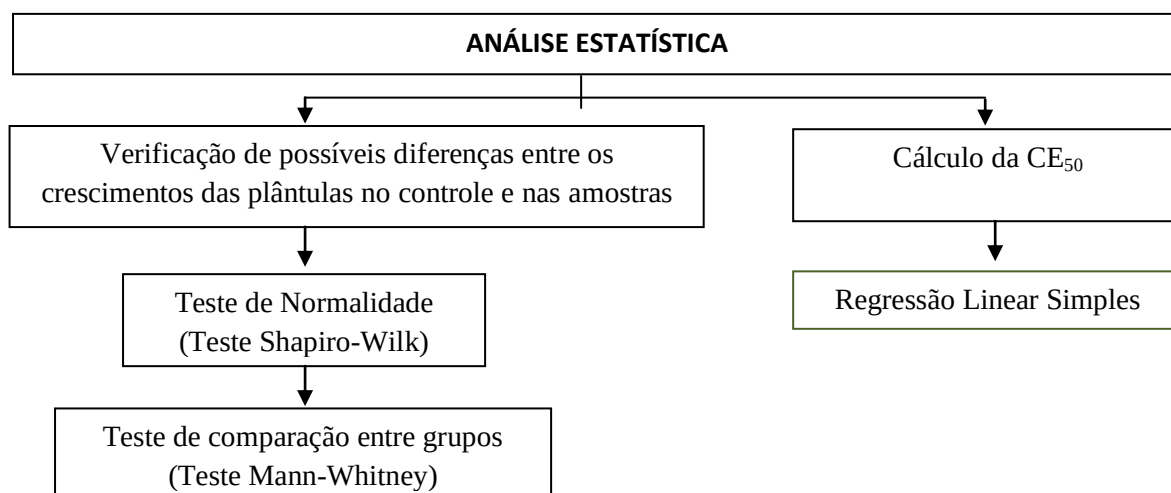
Os resultados de crescimento foram submetidos a um tratamento estatístico. Primeiramente a análise estatística objetivou comparar os comprimentos das plântulas obtidos em cada solução com o controle negativo. Para isso, foi realizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk a fim de verificar se os dados de cada grupo provinham de uma distribuição normal. A escolha do teste se baseou em recomendações contidas em USEPA (2002 apud BURATINI; BERTOLINI, 2014), onde $n \leq 50$. Os resultados obtidos do teste de normalidade estão no APÊNDICE B.

Como a maioria dos dados não apresentaram distribuição normal ($p\text{-valor} < 0,05$), utilizou-se o teste não-paramétrico de Mann-Whitney para comparação entre grupos, ao nível de significância de 5%. Esse teste pode ser utilizado como alternativa não-paramétrica para o teste t -Student, em amostras independentes. Ao contrário do teste t , que avalia a igualdade das médias, o teste de Mann-Whitney avalia a igualdade das medianas (ARANGO, 2009).

Estudos estatísticos também foram realizados para determinar o valor de CE_{50} e seus respectivos intervalos de confiança. Assim, aplicou-se o método de Regressão Linear Simples, onde a variável dependente foi “% de inibição do crescimento relativo das plântulas” e a variável independente foi “% de amostra”. Esse método foi escolhido devido à simplicidade, além de que, para valores próximos à 50% de inibição, a reta gerada aproximava-se dos valores observados. Detalhes do modelo estão no APÊNDICE B.

Foi utilizado o software *Statistica* 8.0 (STATSOFT, 2007) para a análise dos dados e cálculo da CE_{50} , conforme sequência metodológica apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Etapas da análise estatística realizada para os dados de fitotoxicidade.



Fonte: Autora (2016)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Lixiviado

Na Tabela 14 está apresentada a caracterização física e química do lixiviado utilizado em cada teste realizado. Apesar de certa variabilidade, as amostras apresentaram em geral características semelhantes nos seis meses de coleta, comprovadas pelos valores do coeficiente de variação ($CV \leq 30\%$).

O lixiviado estudado constitui um potencial poluente ambiental, sendo caracterizado por forte coloração, pH alcalino, elevada condutividade elétrica, podendo ser associada às altas concentrações de íons encontradas, como cloretos, e uma quantidade considerável de sólidos totais, sendo que os sólidos fixos constituem a maior parcela, cerca de 80%, representando a fração inorgânica e/ou inerte dos sólidos presentes na solução. Além disso, mesmo após o tratamento biológico por lagoas de estabilização, o lixiviado do ASMJP apresentou ainda elevadas concentrações de N-amoniacoal (com valor médio de 781 mg N.L^{-1}), um alto teor de matéria orgânica (DBO_5 : $623 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ e DQO : $3.356 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$, em média) e uma baixa relação DBO_5/DQO (0,19), o que lhe confere um baixo nível de degradação biológica.

Apesar do sistema de tratamento existente no ASMJP contribuir para a remoção de aproximadamente 60% da fração biodegradável da matéria orgânica (DBO_5) e de compostos nitrogenados (N-amoniacoal) do lixiviado bruto proveniente das células de resíduos (NÓBREGA et al., 2015), pôde-se observar (Tabela 14) que esses parâmetros encontraram-se acima dos valores máximos permitidos estabelecidos nas legislações CONAMA nº430/11 e NT nº 301/88. Tais observações corroboram com pesquisa desenvolvida por Castilhos et al. (2009), no âmbito do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), que estudaram três tipos diferentes de combinações de lagoas de estabilização no tratamento de lixiviados brasileiros e, de acordo com seus resultados, os sistemas apresentaram em geral elevada remoção de DBO_5 e baixa eficiência na redução de cor e matéria orgânica recalcitrante (DQO) dos lixiviados, além de que os efluentes finais apresentaram ainda concentrações de N-amoniacoal que não atendiam à legislação ambiental.

De forma geral, as características apresentadas pelo lixiviado em estudo são semelhantes às de lixiviados brutos provenientes de aterros mais antigos, de acordo com classificação da Tabela 2 (FOO; HAMEED, 2009), em especial devido à sua baixa biodegradabilidade.

Tabela 14 - Caracterização físico-química das amostras do lixiviado inicial de cada teste realizado no fotorreator, proveniente do sistema de tratamento biológico do ASMJP.

	LI₁	LI₂	LI₃	LI₄	LI₅	LI_{fotólise}	Média	DP	CV	VMP
pH	7,70	8,25	7,67	8,40	8,41	8,08	8,08	0,33	4,11	5-9 ⁽¹⁾
Cor (un Pt-Co)	5.305,00	8.970,70	3.048,10	5.478,92	5.729,72	5.903,34	5.739,30	1.895,67	33,03	-
Turbidez (NTU)	124	185	173	134	134	134	147	25,06	17,00	-
Condutividade (mS.cm⁻¹)	8,56	10,18	12,87	14,76	11,66	11,48	11,59	2,14	18,46	-
Alcalinidade (mg CaCO₃.L⁻¹)	5.950	6.250	6.400	6.700	6.600	6.400	6383	265,83	4,16	-
N-amoniaco (mg N.L⁻¹)	974,30	552,73	789,75	777,40	766,92	824,41	780,92	135,38	17,34	20 mg.L ⁻¹ (¹)
Nitrato (mg N-NO₃. L⁻¹)	3,88	3,36	3,78	2,77	3,60	4,28	3,61	0,51	14,17	-
Cloretos (mg Cl.L⁻¹)	-	3.867,82	1.983,50	1.983,50	2.801,69	3.297,57	2.786,82	824,67	29,59	-
DBO₅ (mg O₂.L⁻¹)	804	612	810	-	518	373	623	188,00	30,16	60 mg.L ⁻¹ /80% de remoção ⁽²⁾
DQO (mg O₂.L⁻¹)	3.811,1	3.677,7	3.702,9	3.081,4	2.783,0	3.082,0	3.356,3	426,55	12,71	-
DBO₅ /DQO	0,21	0,17	0,22	-	0,19	0,12	0,19	0,04	21,13	-
ST (mg.L⁻¹)	13.661	14.298	9.577	11.044	10.908	12.112	11.933	1.789,11	14,99	-
STV (mg.L⁻¹)	2.827	3.122	2.143	2.714	1.892	2.334	2.505	461,33	18,41	-
STF (mg.L⁻¹)	10.834	11.176	7.434	8.330	9.016	9.778	9.428	1.449,66	15,38	-

LI₁: Lixiviado inicial do teste 1; **LI₂**: Lixiviado inicial do teste 2; **LI₃**: Lixiviado inicial do teste 3; **LI₄**: Lixiviado inicial do teste 4; **LI₅**: Lixiviado inicial do teste 5; **LI_{fotólise}**: Lixiviado inicial do teste de fotólise; **VMP**: Valor máximo permitido.

⁽¹⁾Resolução CONAMA n°430/2011 (BRASIL, 2011); ⁽²⁾NT n°301/88 (SUDEMA, 1988).

Fonte: Autora (2016)

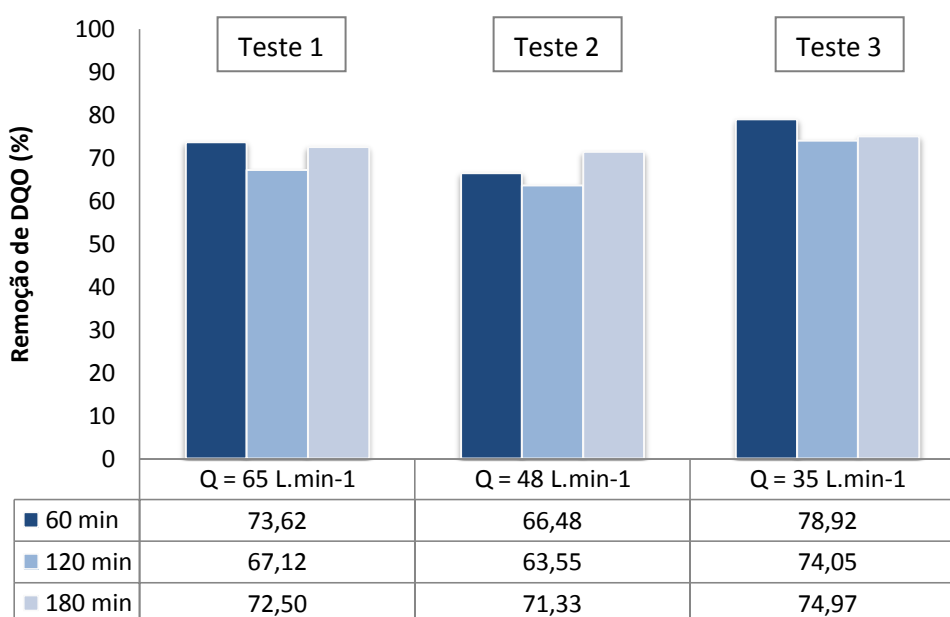
Assim, ainda pela elevada recalcitrância do lixiviado após o tratamento por sistema biológico, a utilização de POAs, especificamente do processo foto-Fenton solar, se tornou bastante atrativa como opção em reduzir tal característica. Diversos autores têm também estudado a utilização do processo foto-Fenton como etapa de pós-tratamento aos processos biológicos a fim de possibilitar a adequação do efluente à legislação ou ainda o aumento da biodegradabilidade do lixiviado para a aplicação em um tratamento biológico complementar (CASSANO et al., 2011; VILAR et al., 2011a; SILVA et al., 2013b).

5.2 Estudo das Condições Operacionais do Processo foto-Fenton

5.2.1 Vazão do Sistema

De acordo com a Figura 13, é possível notar um comportamento semelhante em relação à remoção da DQO nos três testes realizados (teste 1, 2 e 3): nos 60 minutos de reação há uma elevada remoção de DQO e, ao longo do processo, esse percentual decai, mas volta a se elevar ao final dos 180 minutos.

Figura 13 - Eficiência de remoção de DQO para os testes de foto-Fenton solar: teste 1 (65L.min^{-1}), teste 2 (48L.min^{-1}) e teste 3 (35L.min^{-1}) nos respectivos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.



Fonte: Autora (2016)

Após o tempo total de reação, constatou-se que as remoções de DQO não diferiram muito entre os testes, sendo possível obter eficiências numa faixa entre 71% e 75%. Esses valores foram inferiores ao previsto por modelo formulado por Lucena (2014) a partir de ensaios laboratoriais, que estimou uma remoção de DQO em torno de 85% nas condições de pH e reagentes adotadas.

Pôde ser verificado ainda que os experimentos realizados com as vazões mínima (teste 1) e máxima (teste 3) apresentaram melhores eficiências de remoção de DQO em relação ao teste com vazão intermediária (teste 2), não sendo então possível estabelecer uma relação entre a variável vazão e a redução de matéria orgânica, em termos de DQO.

Era esperado que uma vazão menor e consequentemente um maior tempo de iluminação (T_i), ou seja, um escoamento mais lento do efluente pelos tubos coletores pudesse favorecer a absorção mais eficiente dos fótons solares pelo sistema e, como resultado, uma maior remoção de DQO. Entretanto, apesar do tempo de iluminação (T_i) ter variado entre os testes, o tempo total de iluminação (T_t) foi semelhante, conforme pode ser observado na Tabela 15. Com isso, não foi possível verificar a influência da vazão na remoção de matéria orgânica (DQO).

Tabela 15 - Valores de V_i/V_t , tempo de iluminação (T_i) e tempo total de iluminação (T_t) para os testes 1, 2 e 3.

Teste	V_i/V_t	Tempo de iluminação (T_i)	Tempo total de iluminação (T_t)
Teste 1	0,338	14 s	60min
Teste 2	0,304	19 s	54min
Teste 3	0,304	26 s	54min

V_i/V_t : Volume iluminado (volume do tubos coletores)/ Volume total (volume total de lixiviado no reator)

Tempo de iluminação (T_i): Tempo que o efluente leva para escoar pelos tubos coletores ($T_i = V_i/Q$)

Tempo total de iluminação do efluente (T_t): Tempo que o efluente permanece iluminado no sistema durante o teste ($T_t = \text{Tempo do teste} * V_i/V_t$). O tempo total do teste considerado foi de 180 minutos.

Fonte: Autora (2016)

A diferença entre os percentuais de remoção da DQO entre os três testes pôde ter ocorrido devido a incertezas do método de análise laboratorial ou a outras variáveis interferentes no processo, como a intensidade de radiação solar, não monitorada *in loco*.

Apesar dos testes terem sido realizados em épocas favoráveis (teste 1: abril/15; teste 2: maio/15 e teste 3: setembro/15), variações diárias podem interferir na intensidade da radiação solar (NASCIMENTO et al., 2007; SILVA et al., 2015; NOGUEIRA; TROVÓ; MODE, 2002) e, consequentemente, na remoção do poluente. Isso foi comprovado em estudo

realizado por Kim, Geissen e Vogelpohl (1997), que ao avaliarem a influência desta variável na remoção de matéria orgânica do lixiviado por foto-Fenton (UV artificial), verificaram que, quando a intensidade da radiação no sistema foi aumentada de 80 kW.m^{-3} para 160 kW.m^{-3} , a taxa de degradação de COT (carbono orgânico total) praticamente duplicou, favorecendo uma mineralização mais rápida dos compostos.

Outra variável que pode influenciar o processo foto-Fenton é o regime de fluxo no reator. Entretanto, em todos os testes os requisitos de fluxo, turbulento e homogêneo, foram atendidos. Verificou-se também que os tubos estavam completamente preenchidos pelo líquido recirculante, ocupando toda área coletora (Figura 14).

Figura 14 - Tubos coletores preenchidos durante o processo foto-Fenton solar (teste 3).



Fonte: Autora (2015)

Ressalta-se que nesta pesquisa foi realizado um teste com vazão ainda menor (20 L.min^{-1}), visto que na literatura a maioria dos trabalhos utilizam baixas vazões para o processo foto-Fenton em CPC (Tabela 16). Contudo, no referido teste, verificaram-se problemas operacionais no fluxo do líquido circulante devido a elevada perda de carga do sistema (proveniente do registro de controle da vazão) não permitindo o preenchimento completo dos tubos pelo efluente. A região do tubo não preenchida foi, então, ocupada por espuma resultante da acidificação do lixiviado, prejudicando a incidência de radiação solar e consequentemente a eficiência do processo. Devido às falhas existentes, os resultados deste experimento não foram incluídos no presente estudo.

Tabela 16 - Vazões adotadas em estudos realizados com reatores em escala piloto (tipo CPC) aplicando processo foto-Fenton solar .

Efluente/contaminante	Vazão	Área coletora	Referência
Efluente de ETE	25L.min ⁻¹	1,04m ²	Prietro-Rodriguez et al. (2013)
Pesticidas	20L.min ⁻¹ 25L.min ⁻¹	3,08 m ² 4,08 m ²	Gernjak (2006)
Lixiviado	20L.min ⁻¹	4,16m ²	Vilar et al. (2011b); Rocha et al. (2011)
Lixiviado	15L.min ⁻¹	0,59m ²	Vilar et al. (2011a)
Lixiviado	10L.min ⁻¹	1,00m ²	Cassano et al. (2011)
Lixiviado	65L.min ⁻¹	39,52m ²	Silva et al. (2013a, 2013b; 2013c)

Fonte: Autora (2016)

Assim, considerando que os pressupostos do fluxo foram garantidos e por não haver diferença no tempo total de iluminação do efluente durante a reação, constatou-se que a vazão do sistema se apresentou como uma variável secundária para o processo foto-Fenton solar.

E, baseando-se no elevado percentual de remoção de DQO obtido e nos valores de vazão da maioria dos estudos da literatura, adotou-se para os demais testes no fotorreator piloto a vazão de 35L. min⁻¹ (menor vazão possível para o sistema em estudo).

5.2.2 Tempo de Reação

O tempo de reação foi analisado a partir do decaimento da DQO e cor das amostras do teste 4, realizado sob condição de vazão definida.

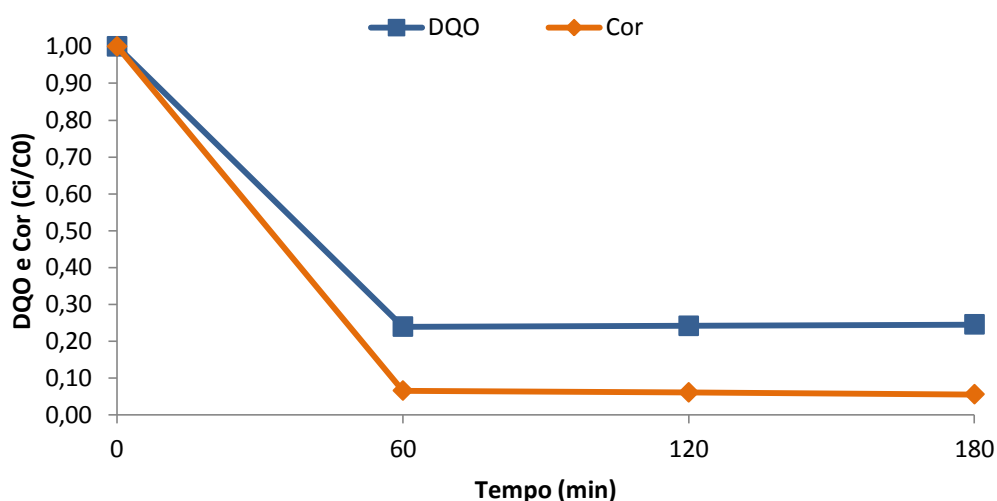
Pela Figura 15, percebe-se que a maior remoção da DQO ocorreu aos 60 minutos de reação (76,1%). Após esse tempo, as remoções permaneceram praticamente constantes, sofrendo apenas pequenas flutuações. Em estudo desenvolvido por Naumczyk, Prokurat e Marcinowski (2012), também foi possível verificar comportamento semelhante ao aplicar o processo foto-Fenton (UV artificial) no tratamento de lixiviado, onde se observou um rápido decaimento da DQO em 60 minutos (80,1% de remoção), seguido de uma reação mais lenta ao longo do processo.

Em reatores solares, estudos analisaram o decaimento da fração orgânica, em termos de carbono orgânico dissolvido (COD), em lixiviados e também observaram a existência de uma fase do processo foto-Fenton em que houve uma elevada remoção de COD e uma fase final onde a degradação dos compostos ocorreu mais lentamente (ROCHA et al., 2011; SILVA et al., 2013a; MOREIRA, 2009).

Segundo Vilar et al. (2011a), isso decorre do decréscimo da concentração de ferro dissolvido no sistema, devendo-se esta por sua vez à complexação do ferro com produtos finais da degradação, normalmente grupos carboxílicos de baixo peso molecular e/ou precipitação dos íons férricos; ou pelo fato de haver ainda fragmentos resultantes da degradação do anel aromático que possuem tempo prolongado para a total mineralização.

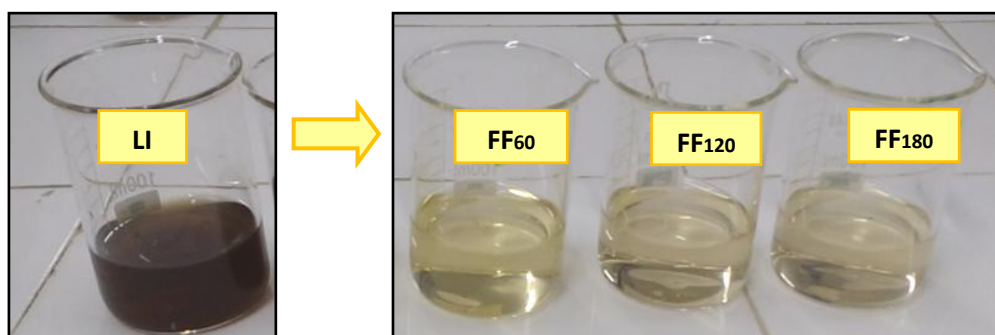
Quanto à cor, também se observou um elevado decaimento nos 60 minutos de processo foto-Fenton (93,45%), em seguida, verificou-se que essa redução ocorreu de forma mais lenta, havendo um incremento de apenas 1% (94,44%) na eficiência do processo ao final dos 180 minutos de reação. Na Figura 16, pode-se observar o aspecto visual das amostras fototratadas.

Figura 15 - Decaimento da DQO e cor ao longo do processo foto-Fenton solar (teste 4).



Fonte: Autora (2016)

Figura 16 - Aspecto visual do lixiviado inicial (LI) e das amostras (sobrenadante) fototratadas (FF₆₀=60 minutos; FF₁₂₀=120 minutos e FF₁₈₀=180 minutos)



Fonte: Autora (2015)

Diante do apresentado, observou-se que em 60 minutos de reação já foi possível obter elevadas eficiências de remoção dos parâmetros analisados, sendo este portanto o tempo adotado para o tratamento do lixiviado do ASMPJ usando o fotorreator piloto no processo foto-Fenton solar.

5.2.3 Ajuste do pH das Amostras Fototratadas

O ajuste do pH das amostras fototratadas (teste 4) para valor próximo a 8 favoreceu a formação de flocos e consequentemente, a precipitação dos íons férricos que, segundo Gernjak (2006), ocorre na forma hidróxidos de ferro insolúveis. O fenômeno de precipitação neste valor de pH foi comprovado por Primo, Rivero e Ortiz (2008), que observaram baixas concentrações de ferro ($<2\text{mg.L}^{-1}$) após a alteração do pH para a faixa entre 7,5-8 das amostras tratadas por processo foto-Fenton.

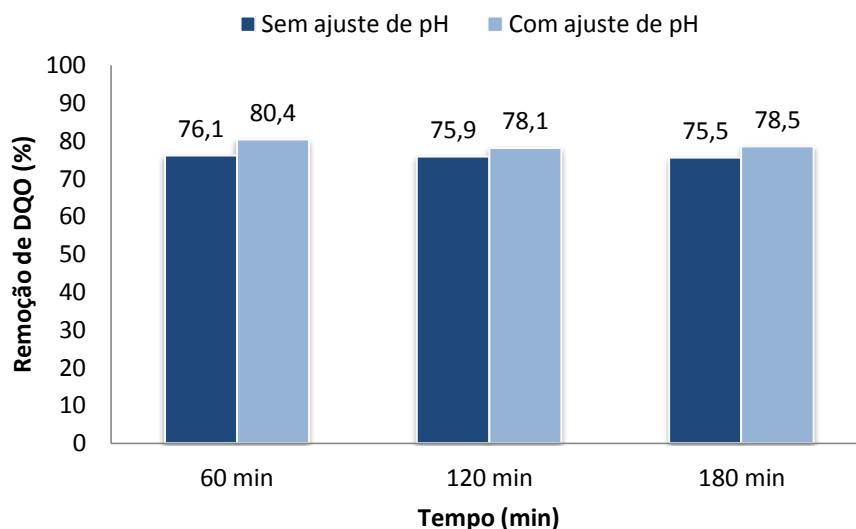
Ao analisar a influência do ajuste do pH, em termos de DQO (Figura 17), foi possível observar um aumento na remoção deste parâmetro, em média de 4%, entre as amostras fototratadas, com e sem ajuste de pH das mesmas. Os flocos formados podem ter contribuído para a remoção de compostos orgânicos das amostras. De acordo com Moravia (2010), ambos os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} são coagulantes, sendo assim, o reagente de Fenton pode ter a dupla função nos processos de tratamento, de oxidação e coagulação. Neste último processo, o referido autor afirma que os sólidos presentes no lodo podem atuar como adsorvente e os compostos remanescentes ao POA, no caso da matéria orgânica, como adsorvato. Então, é possível que esse leve aumento na remoção da DQO da fase líquida das amostras após ajuste do pH (pH 8) tenha ocorrido devido ao processo de coagulação.

Por outro lado, observou-se um decaimento na eficiência de remoção da cor após a etapa de ajuste do pH das amostras (Figura 18). Segundo APHA, AWWA e WEF (1999) a cor é um parâmetro extremamente dependente do pH. Esse aumento na coloração pode ter ocorrido pela alteração das condições do meio, que passou de ácido para básico após a adição de NaOH e, consequente, desencadeamento de reações que levaram à formação de compostos que conferiram cor às referidas amostras. A diferença entre as colorações das amostras podem ser conferidas no item 5.4.1.1. Apesar desse efeito negativo, os percentuais de remoção da cor ainda permaneceram elevados, acima de 80%.

Primo, Rivero e Ortiz (2008) aplicaram o processo foto-Fenton (UV artificial) no tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário na Espanha e também observaram a redução da matéria orgânica (DQO) após correção do pH, com um aumento da eficiência de

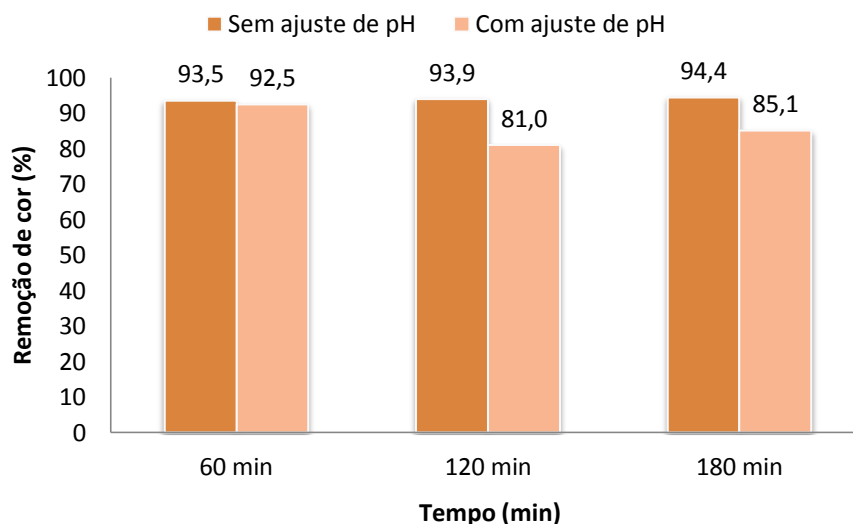
remoção de 78% para 86%. Por outro lado, este procedimento proporcionou a redução completa da cor, diferentemente dos resultados observados na presente pesquisa.

Figura 17 - Percentuais de remoção de DQO para as amostras tratadas por foto-Fenton solar com e sem ajuste do pH nos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.



Fonte: Autora (2016)

Figura 18 - Percentuais de remoção de cor para as amostras tratadas por foto-Fenton solar com e sem ajuste do pH nos tempos de 60, 120 e 180 minutos de reação.



Fonte: Autora (2016)

Assim, por mais que o ajuste de pH tenha proporcionado um pequeno aumento da coloração das amostras fototratadas, observou-se que esse processo é uma etapa necessária à padronização das amostras para análises físico-químicas e toxicológicas e, consequentemente, na minimização da interferência do ferro. Ressalta-se também que esse procedimento também

possibilita a utilização do efluente do processo foto-Fenton solar em tratamentos biológicos posteriores ou até mesmo seu lançamento em corpos hídricos. Desse modo, ajuste do pH das adotado para as amostras fototratadas no teste 5.

Vale destacar que esse procedimento favorece uma maior produção de lodo pela precipitação do ferro. Em escala industrial, esse lodo constitui um dos inconvenientes ambientais do processo, necessitando, portanto de uma disposição final correta. Sugere-se que sejam desenvolvidos estudos posteriores relacionados à quantificação e possíveis destinações do lodo gerado nesta etapa.

5.3 Avaliação da Eficiência da Fotólise Solar

Na Tabela 17 estão os valores dos parâmetros físico-químicos correspondentes ao lixiviado inicial ($LI_{\text{fotólise}}$) e ao efluente (FT_{60}) da fotólise após 60 minutos de exposição à radiação UV solar, conforme tempo adotado para o foto-Fenton solar.

Tabela 17 - Caracterização do lixiviado inicial da fotólise ($LI_{\text{fotólise}}$) e do efluente tratado por fotólise solar após 60 minutos de reação (FT_{60}).

Parâmetros	Lixiviado inicial ($LI_{\text{fotólise}}$)	Efluente tratado (FT_{60})	%
Cor (un Pt-Co)	5729,7	5633,3	1,68
DQO total ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	1922,90	2005,67	-4,30
DBO ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	518,00	454,00	12,36
DBO ₅ /DQO	0,27	0,23	-
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$)	745,41	757,76	-1,66

Fonte: Autora (2016)

Em geral, não se verificou alteração nas características físico-químicas do lixiviado inicial após a fotólise solar. Maiores variações ocorreram em relação à DBO₅ que, mesmo sem a adição de Fe^{2+} e H_2O_2 no sistema, foi possível ainda obter uma eficiência de remoção de 12,36% proveniente da atuação direta da radiação UV.

Quanto à DQO, não se observou melhoria neste parâmetro. Primo, Rivero e Ortiz (2008), mesmo utilizando lixiviado acidificado (pH=3) para a realização do teste de fotólise, obtiveram um percentual de remoção de DQO menor que 3% ao final de 60 minutos de irradiação (UV artificial).

Isso decorre da dificuldade de penetração da luz solar no efluente pois, segundo os referidos autores, o lixiviado apresenta baixa transmitância proveniente da forte coloração do

efluente (praticamente inalterada ao final da fotólise). A baixa eficiência na redução de DQO pela fotólise está relacionada também com a presença de compostos de difícil degradação, como os ácidos húmicos. Estes compostos, de acordo com Silva et al. (2015), atuam como um filtro, absorvendo a radiação incidente, sendo que a fotólise direta desses contaminantes orgânicos tem um baixo rendimento quântico.

As Figura 19 e 20 apresentam, respectivamente, o fotorreator no momento do teste e o aspecto visual da amostra do efluente após a fotólise (FT₆₀).

Figura 19 - Fotólise solar no fotorreator.



Fonte: Autora (2015)

Figura 20 - Aspecto visual da amostra do efluente após a fotólise solar (FT₆₀).



Fonte: Autora (2015)

Assim, verifica-se que a influência direta da radiação UV solar na degradação de compostos recalcitrantes deve ser considerada mínima para o processo foto-Fenton. Entretanto, vale destacar a sua importância na fotorredução dos íons férricos durante o processo fotocatalítico homogêneo (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a; MACHULEK JR. et al., 2013; MURUGANANDHAM et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

5.4 Avaliação da Eficiência do Processo foto-Fenton Solar

5.4.1 Parâmetros Físico-químicos

Ao final dos 60 minutos de reação foto-Fenton solar, o pH do lixiviado encontrava-se em 2,81, valor este coerente com o pH ótimo obtido por Lucena (2014) para o processo foto-Fenton. Em seguida, este valor foi ajustado para 8 e assim realizadas as análises.

Durante o processo verificou-se ainda um aumento considerável na temperatura do efluente ($T_{LI}=25^{\circ}\text{C}$ e $T_{FF60}=46^{\circ}\text{C}$). Demais estudos que aplicaram processo foto-Fenton em reatores solares (CPC) também observaram a elevação da temperatura durante o processo para valores próximos a 50°C (VILAR et al., 2011a, 2011b, 2012). Isso era esperado devido à incidência constante de radiação no sistema, a qual, devido à configuração do CPC, é direcionada para os tubos coletores, por onde passa o líquido recirculante. Apesar de elevada, a temperatura esteve abaixo de 50°C , a partir da qual a decomposição do H_2O_2 via térmica é favorecida. Para o lançamento em corpos hídricos, entretanto, se faz necessário reduzir a temperatura para valor menor que 40°C (BRASIL, 2011).

Na Tabela 18 estão os valores dos parâmetros físico-químicos correspondentes ao lixiviado inicial (LI) e ao efluente do processo foto-Fenton solar após 60 minutos de reação (FF_{60}) e suas respectivas eficiências de remoção.

Apesar dos parâmetros estarem sintetizados em uma única tabela, eles foram discutidos separadamente.

Tabela 18 - Caracterização do lixiviado inicial (LI) e do efluente tratado por foto-Fenton solar após 60 minutos de reação (FF_{60}).

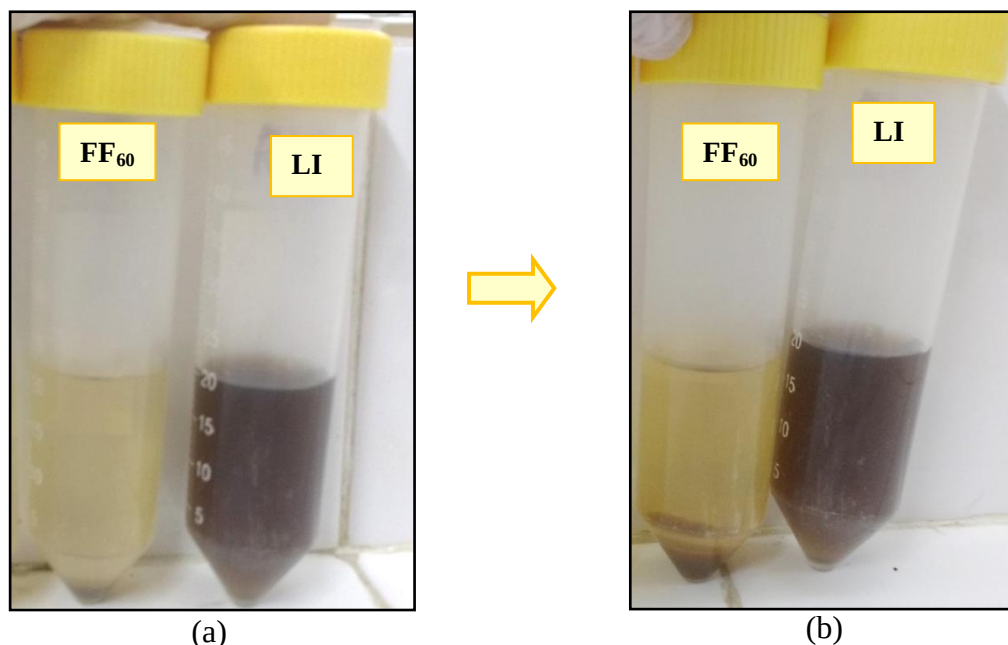
Parâmetros	Lixiviado inicial (LI)	Efluente tratado (FF_{60})	%
Cor (un Pt-Co)	5903,3	736,9	87,5
DQO total ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	3082,0	563,9	81,7
DBO_5 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	373	183	50,94
DBO_5/DQO	0,12	0,32	-
A_{254}	1,13	0,15	87,10
A_{280}	0,88	0,11	87,74
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$)	824,41	910,01	-10,38

Fonte: Autora (2015)

5.4.1.1 Cor

Observou-se que a cor do efluente reduziu de forma considerável (94,4%). Entretanto, quando se procedeu o ajuste de pH da amostra FF_{60} , esse percentual foi reduzido para 87,5%, corroborando com fenômeno descrito no item 4.4.1.3. Repetiu-se particularmente esta análise, com e sem ajuste do pH, para o parâmetro cor visando confirmar o aumento na coloração após o procedimento de ajuste de pH da amostra (Figura 21). Apesar desse aumento, o efluente fototratado e neutralizado ainda obteve elevada remoção de cor.

Figura 21 - Aspecto visual das amostras LI e FF₆₀. Detalhe para a amostra FF₆₀ (a) sem ajuste do pH e (b) após o ajuste do pH.



Fonte: Autora (2015)

5.4.1.2 DQO

A DQO do efluente reduziu consideravelmente em relação ao lixiviado inicial, alcançando o percentual de 81,7% (Tabela 18). Esta elevada eficiência de remoção de matéria orgânica está de acordo com os percentuais encontrados nos demais estudos de processo foto-Fenton aplicados em reatores solares no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, que no geral variaram entre 74% e 89% (CASSANO et al. 2011; COSTA et al., 2015; VILAR et al., 2011a, 2011b).

Entretanto, o efluente ainda apresentou uma DQO remanescente de 563,9 mg O₂.L⁻¹, provavelmente resultante de produtos não degradáveis pelo POA ou, até mesmo, que exigem um tempo mais prolongado para a degradação. Por meio de análises cromatográficas, Rocha et al. (2013) observaram que o processo de oxidação por foto-Fenton solar permitiu a degradação de compostos orgânicos de elevado peso molecular (mais recalcitrantes), sendo que a fração restante pode ser correlacionada ainda a substâncias de baixo peso molecular e de moderada a elevada biodegradabilidade, principalmente ácidos carboxílicos (subprodutos da reação).

5.4.1.3 Recalcitrância do lixiviado

A recalcitrância do lixiviado foi analisada em termos de biodegradabilidade (relação DBO_5/DQO) e compostos aromáticos (A_{254} e A_{280}).

5.4.1.3.1 *Relação DBO_5/DQO*

O tratamento por foto-Fenton solar possibilitou ainda o aumento de aproximadamente 3 vezes (de 0,12 para 0,32) na relação DBO_5/DQO do lixiviado, indicando uma maior da biodegradabilidade do efluente final. Este resultado condiz com a literatura citada neste trabalho (Tabela 6), a qual destaca a boa capacidade do POA foto-Fenton em diminuir a recalcitrância do efluente após a reação.

Isso ocorre devido aos processos fotoquímicos atuarem na quebra e consequente transformação da matéria orgânica refratária em produtos biodegradáveis (ZAZOULI et al., 2012; MORAIS; ZAMORA, 2005). Moravia, Lange e Amaral (2011) observaram um incremento da DBO_5 ao longo do processo Fenton no tratamento de lixiviado, o que justifica a formação de substâncias mais biodegradáveis.

Entretanto, a DBO_5 do efluente analisado na presente pesquisa reduziu ao final do processo. A irradiação UV direta pode ter contribuído para quebra das moléculas biodegradáveis, conforme resultado apontado pelo processo de fotólise (item 5.3). De forma semelhante, Vilar et al. (2011b) também obteve um menor valor de DBO_5 no efluente final do processo foto-Fenton solar ($DBO_i = 300\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e $DBO_f = 260\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

5.4.1.3.2 *Absorbâncias: A_{254} e A_{280}*

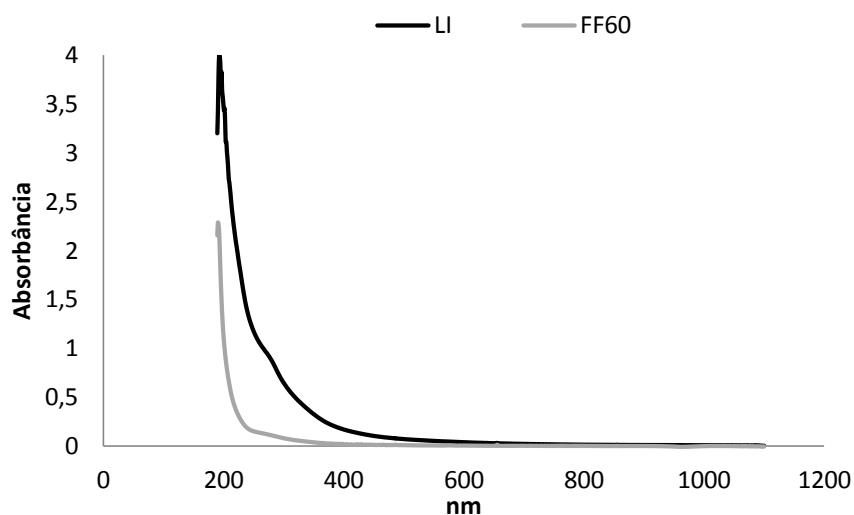
Outra forma de verificar a redução da recalcitrância de efluentes é através dos valores de absorbância em comprimentos de onda específicos no espectro UV-Vis. Usualmente os pesquisadores atribuem a absorção de luz em 254nm aos compostos aromáticos (VILAR et al. 2011a, 2011b, 2012; SILVA et al., 2013b). Em estudo realizado por Mrkva (1983), foi possível ainda verificar a associação entre a A_{254} e a matéria orgânica recalcitrante, em termos de DQO , em águas superficiais. Kang, Shin e Park (2002), também analisaram a absorbância no comprimento 280nm como indicador de aromaticidade do lixiviado. Segundo Chin, Alken e O'Loughlin (1994), em 280nm há absorvidades de substâncias precursoras ou constituintes

das substâncias húmicas, podendo assim relacionar-se com o grau de aromaticidade da amostra analisada.

Assim, baseando-se nos estudos dos autores supracitados, a avaliação quanto à redução da aromaticidade do lixiviado após o processo foto-Fenton solar foi realizada utilizando-se os coeficientes de absorção A_{254} e A_{280} .

Quando se comparou o espectro de absorção na região UV-vis da amostra do lixiviado inicial e do efluente tratado, observou-se uma redução nos valores de absorbância para a ampla banda espectral (Figura 22). Em especial, para A_{254} e A_{280} , verificou-se que o processo foto-Fenton solar foi eficiente na redução da aromaticidade do lixiviado e, conseqüentemente, na sua recalcitrância (Tabela 18), com percentuais de remoção em torno de 87%.

Figura 22 - Espectro de absorção (UV-vis) do lixiviado inicial (LI) e do efluente tratado (FF₆₀) após 60 minutos de processo foto-Fenton solar (diluição 1:25).



Fonte: Autora (2015)

Rocha (2010) também avaliou a redução de compostos aromáticos no lixiviado tratado por processo foto-Fenton solar, em Porto, Portugal e obteve uma eficiência de remoção de 90,3% em A_{280} , percentual um pouco superior ao encontrado na presente pesquisa. Para A_{254} , esse percentual foi ainda mais elevado, de 94% (ROCHA et al., 2011).

Diante do apresentado, observou-se que o tratamento apresentou elevadas eficiências de remoção de DQO e cor do lixiviado, além de elevar a sua biodegradabilidade, propiciando a redução de compostos aromáticos.

Ainda foi analisado a fração nitrogenada presente no lixiviado a partir da concentração de nitrogênio amoniacal, a qual praticamente sofreu alteração negativa após o tratamento

(Tabela 18). Este resultado está de acordo com estudos realizados por Vilar et al. (2011b) e Moreira (2009), que também verificaram que o processo foto-fenton solar não apresentou eficiência quanto à remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado de Porto, Portugal.

Neste caso, a fim de adequar o efluente ao padrão de lançamento para nitrogênio amoniacal exigido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), torna-se necessária uma etapa posterior de tratamento biológico (nitrificação/desnitrificação ou processo anammox). Vilar et al. (2011b) estudaram um sistema combinado de processo foto-Fenton solar e reator aeróbico de biomassa imobilizada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e, ao final do sistema, foi possível obter a remoção completa do parâmetro em questão. Silva et al. (2013a), por sua vez, empregaram o processo de lodos ativados em etapa posterior ao POA em escala pré-industrial e também verificaram a remoção de 100% da amônia do lixiviado.

5.4.2 Fitotoxicidade

Para avaliar a fitotoxicidade das amostras, os resultados foram analisados inicialmente com base no crescimento das plântulas e, em seguida, foram apresentadas as curvas dose-resposta, em termos de % de inibição do crescimento, e os valores de CE_{50} estimados.

5.4.2.1 Crescimento das plântulas

Na Tabela 19 encontram-se os comprimentos médios das plântulas, com seus respectivos desvios padrão, e os resultados (p-valor) do teste de comparação não-paramétrico *Mann-Whitney*.

Foi possível verificar que o crescimento médio das plântulas variou de acordo com o percentual de amostra utilizado, onde soluções menos concentradas possibilitaram um maior crescimento, aproximando-se do valor do grupo controle. Isso ocorre, pois a concentração das substâncias tóxicas diminui com o aumento da diluição, corroborando com observações também feitas em estudo realizado por Palácio et al. (2012).

Ainda de acordo com a Tabela 19, verificou-se o elevado efeito tóxico do lixiviado inicial, pois mesmo nas sementes expostas às soluções com um baixo percentual de lixiviado (25%), não foi possível observar germinação e conseqüentemente crescimento das plântulas. Apenas nas soluções com percentuais de 6,25% de lixiviado, ou menos, foi verificado um

comprimento semelhante ao do grupo controle, comprovado estatisticamente pelos valores de $p\text{-valor} > 0,05$.

Tabela 19 - Crescimento médio das plântulas expostas a diferentes percentuais de amostra do lixiviado inicial (LI) e do efluente do processo foto-Fenton solar após 60 minutos de reação (FF₆₀), com seus desvios padrão, e os resultados (p-valor) para o teste não-paramétrico *Mann-Whitney* de comparação entre grupos ao nível de 5% de significância.

Amostra	% de amostra	Crescimento médio da das plântulas (cm)	Desvio padrão	p-valor ⁽¹⁾
Controle negativo	0%	4,57	1,33	-
Lixiviado inicial (LI)	3,125%	4,38	1,5	0,5895
	6,25%	3,95	1,66	0,1242
	9,375%	2,44	1,48	< 0,0000
	12,5%	0,88	0,59	< 0,0000
	18,75%	0,17	0,23	< 0,0000
	25%	0,00	0	< 0,0000
Efluente tratado (FF₆₀)	18,75%	4,03	1,31	0,0646
	25%	3,21	2,07	0,0075
	37,5%	2,89	1,9	0,0003
	50%	2,02	1,68	< 0,0000
	75%	0,38	0,67	< 0,0000
	100%	0,04	0,17	< 0,0000

⁽¹⁾Teste de Mann-Whitney (grupos: controle vs amostra) – $p\text{-valor} < 0,05$ rejeita-se a hipótese H_0 : os dois grupos têm as mesmas medianas.

Fonte: Autora (2016)

Esses dados mostram que mesmo após o tratamento biológico existente no ASJMP, o efluente do sistema ainda apresentou elevada toxicidade, diferentemente do efluente proveniente do sistema de lagoas de estabilização de aterro sanitário localizado na região do Vale do Rio dos Sinos – RS avaliado por Klauck, Rodrigues e Silva (2015). De acordo os resultados do referido estudo, não foram detectados efeitos fitotóxicos no crescimento radicular da *L. sativa* (alface) mesmo para o efluente sem diluição. Bortolotto et al. (2009) também não observaram efeitos tóxicos do efluente de sistema anaeróbico/facultativo de aterro no sul de Santa Catarina sobre o crescimento radicular da espécie *Allium cepa* (cebola), entretanto, os referidos autores observaram alterações a nível celular (efeito genotóxico) para esta espécie.

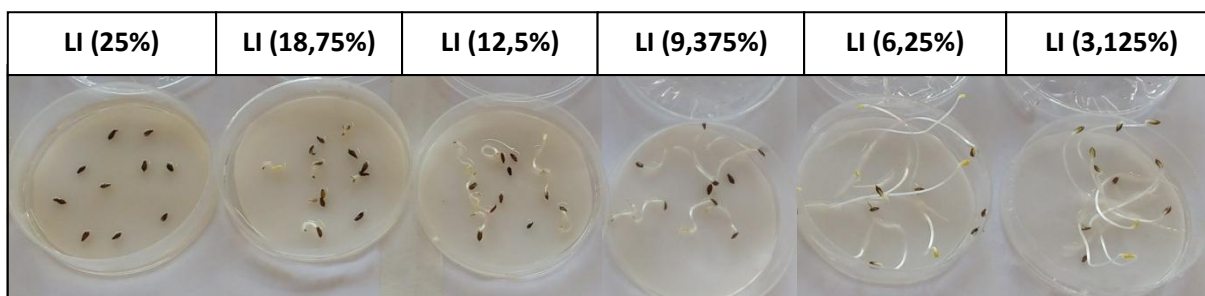
Diferenças na composição dos lixiviados de aterros sanitários, conforme pode ser observada na Tabela 1, bem como nas eficiências dos sistemas de tratamento, podem justificar essa grande variação nas respostas aos bioensaios de toxicidade.

Após o tratamento foto-Fenton solar, observou-se uma redução dos efeitos fitotóxicos do lixiviado, onde na solução com 18,75% da amostra FF₆₀ já não se observou efeito deletério significativo ($p > 0,05$) sobre o crescimento das plântulas. Esse efeito positivo do tratamento pôde ser ainda comprovado quando se comparou as duas amostras (LI e FF₆₀) entre si neste mesmo percentual (18,75%). Nesta concentração, foi observada diferença significativa entre os comprimentos dos grupos ($p = < 0,05$; = 0,0000), sendo o crescimento médio da plântula de 0,17cm para LI e 4,03cm para FF₆₀, logo, um aumento de 96%.

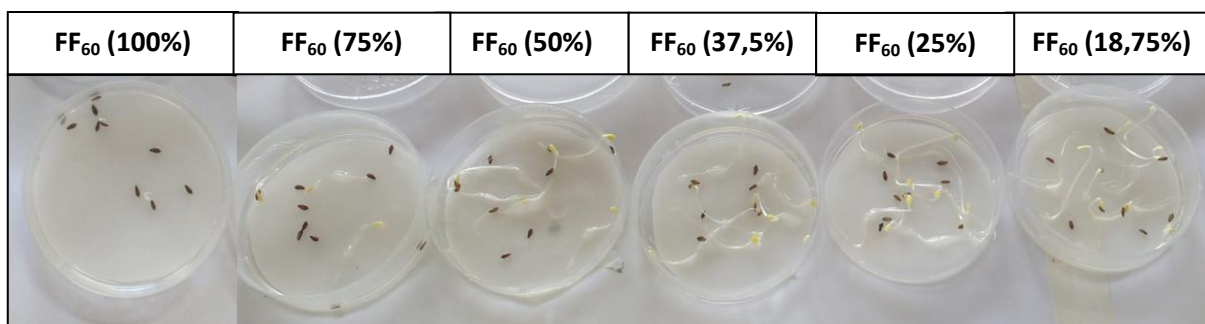
Cassano et al. (2011), por sua vez, aplicando um sistema combinado de tratamento de lixiviado por processo biológico seguido por foto-Fenton solar, em um CPC, também observaram que o líquido efluente ($DQO < 500 \text{mg.L}^{-1}$) apresentou menor fitotoxicidade para espécie *Lepidium sativum* (agrião). Foi possível obter um aumento no índice de germinação (IG) de 0% para 57% para o efluente sem diluição.

O crescimento das plântulas, para os diferentes percentuais das amostras de lixiviado inicial e tratado, pode ser verificado visivelmente pela Figura 23.

Figura 23 - Crescimento das plântulas expostas (a) ao lixiviado inicial (LI) e (b) fototratado (FF₆₀) em diferentes percentuais de amostra.



(a)



(b)

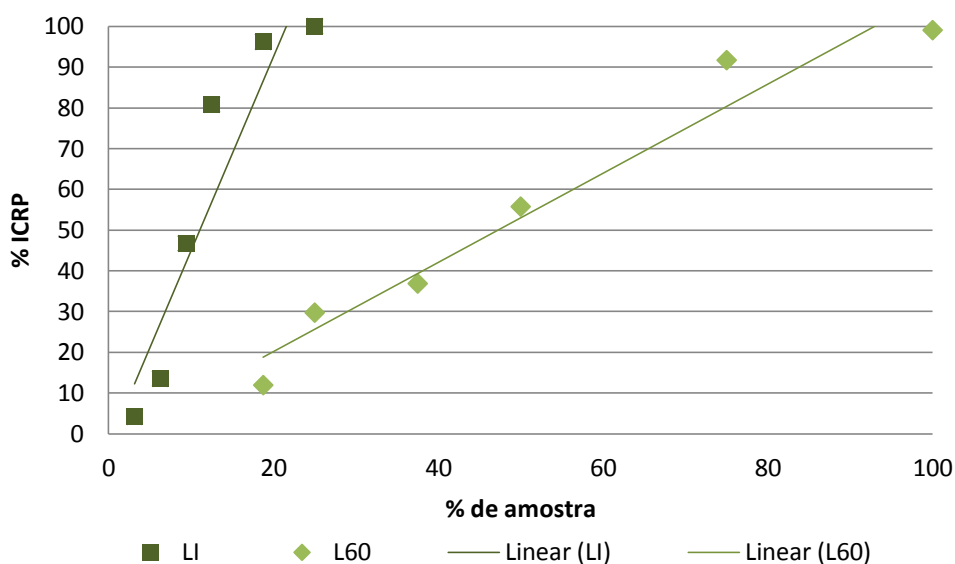
Fonte: Autora (2015)

5.4.2.2 Curvas dose-resposta

Ao analisar as curvas dose-resposta de ambas as amostras, em termos de inibição do crescimento relativo das plântulas (%ICRP), foi possível observar nitidamente a redução dos efeitos fitotóxicos proporcionada pelo tratamento foto-Fenton solar. De acordo com Rand et al. (1995), uma reta com maior inclinação pode indicar rápida absorção do poluente, com rápida manifestação dos efeitos tóxicos.

Assim, ao analisar a Figura 24, verificou-se que o efeito severo e acelerado do lixiviado inicial (reta mais inclinada) foi reduzido após o tratamento, sendo possível observar uma evolução mais suave e em menor magnitude nos percentuais de inibição. Apenas para as sementes expostas ao efluente (FF₆₀) sem diluição é que se observaram inibições próximas a 100%.

Figura 24 - Percentual de inibição do crescimento relativo da plântula (%ICRP) ao longo das diluições empregadas para as amostras de lixiviado inicial (LI) e efluente tratado (FF₆₀).



Fonte: Autora (2016)

A partir das curvas dose-resposta (APÊNDICE B), foi possível obter a concentração, em termos de percentual de amostra, em que se observou 50% na inibição do crescimento relativo das plântulas, ou seja, CE₅₀. Os valores do parâmetro CE₅₀ com seus respectivos intervalos de confiança estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de CE_{50} (concentração, em termos de percentual de amostra, em que se observa 50% de inibição do crescimento relativo das plântulas) para o lixiviado inicial (LI) e o efluente tratado (FF_{60}), com seus respectivos intervalos de confiança (95%).

Amostra	CE_{50} (% de amostra)
Lixiviado inicial (LI)	11,25 (7,36-15,15)
Efluente tratado (FF_{60})	47,42 (38,86-55,98)

Fonte: Autora (2016)

Ao analisar os valores da CE_{50} , foi possível verificar um aumento em torno de 4 vezes no valor do referido parâmetro. Sendo assim, o tratamento foto-Fenton solar atuou de forma eficiente, possibilitando uma redução da fitotoxicidade do lixiviado bruto em cerca de 76%.

Estes resultados corroboram com estudo desenvolvido por Costa et al. (2015), que avaliou o percentual de cepas bioluminescentes da espécie *Aliivibrio fischeri* expostas às amostras de lixiviado proveniente de dois aterros sanitários localizados no estado do Rio de Janeiro e tratados por processo foto-Fenton solar em um reator piloto. Segundo os referidos autores, o POA utilizado foi efetivo na diminuição da toxicidade do lixiviado, onde os valores de CE_{50} (% de amostra) aumentaram em cerca de três vezes, de 27% para 79% para o lixiviado do aterro de Gericinó, e quatro vezes, de 13% para em 59%, para o lixiviado do aterro de Gramacho.

Entretanto, apesar de ter ocorrido redução na toxicidade, o lixiviado fototratado (FF_{60}) ainda apresentou efeitos deletérios. Isso pode ser justificado pela presença de compostos tóxicos remanescentes no efluente fototratado, tais como a matéria orgânica na forma DQO (563,90 mg $O_2 \cdot L^{-1}$) e as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (910 mg $N \cdot L^{-1}$), conforme Tabela 18. Estudos mostram a relação da toxicidade com a DQO (OLIVERO-VERBEL; PADILLA-BOTTET; ROSA, 2008) e com amônia existente no lixiviado (OSADA et al. 2011). Além desses, outros compostos podem ainda ter interferido na toxicidade do efluente final (FF_{60}), a exemplo da alcalinidade e cloretos (DAVE; NILSSON, 2005) e metais pesados (HE et al., 2015), contudo, estes parâmetros não foram investigados no presente estudo.

6 CONCLUSÕES

- ✓ O lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do ASMJP constitui um potencial poluente, apresentando ainda elevada coloração e concentração de matéria orgânica recalcitrante (DQO) e baixa biodegradabilidade, características favoráveis à aplicação do processo foto-Fenton.
- ✓ A presente pesquisa proporcionou investigar o processo foto-Fenton solar em fotorreator piloto do tipo CPC no pós-tratamento do lixiviado visando sua aplicação em escala real a partir das definições de condições operacionais e técnicas para melhor eficiência do mesmo.
- ✓ Com base nos resultados, constatou-se que a vazão do sistema apresentou-se como uma variável secundária para o processo foto-Fenton solar, em escala piloto, desde que mantidos os requisitos de fluxo homogêneo e turbulento, bem como o preenchimento completo dos tubos coletores.
- ✓ Para aplicações em escala real, o tempo de reação para o tratamento do lixiviado pode ser reduzido de 180 minutos para em apenas 60 minutos, considerando que a qualidade do efluente final em termos de cor e DQO apresentaram boas eficiências (~80%) neste tempo.
- ✓ O ajuste do pH (~ 8) das amostras fototratadas foi adotado como forma de padronização das amostras para as análises físico-químicas e toxicológicas, além de adequar o efluente final para tratamentos biológicos posteriores ou lançamento em corpos receptores.
- ✓ Quando utilizada de forma direta, a radiação UV solar praticamente não alterou as características físico-químicas do lixiviado. Entretanto, quando foi aplicada em combinação com o reagente Fenton (processo foto-Fenton), potencializou o processo, tornando-o eficiente na remoção de DQO e cor do lixiviado, bem como na redução da recalcitrância do efluente, com percentuais acima de 80%.
- ✓ O processo foto-Fenton reduziu significativamente o elevado potencial tóxico do lixiviado proveniente do sistema de tratamento biológico do ASMJP (76%), o que

confirma a importância da aplicação desses processos em contribuir para a minimização dos impactos na biota.

- ✓ O fotorreator solar piloto mostrou-se uma tecnologia aplicável no pós- tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa. Entretanto, processos biológicos complementares são requeridos devido à concentração de nitrogênio amoniacal remanescente no efluente fototratado em níveis superiores aos impostos pela legislação ambiental vigente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Investigar o pH adequado para obter a melhor eficiência de remoção de cor de lixiviado de aterro sanitário após o processo de foto-Fenton solar;
- ✓ Estudar um tratamento biológico posterior ao processo foto-Fenton solar para remoção do nitrogênio amoniacal remanescente no efluente final;
- ✓ Estudar a viabilidade econômica da utilização do processo foto-Fenton em escala real para aplicação no pós-tratamento do lixiviado do ASMJP;
- ✓ Avaliar a toxicidade do lixiviado bruto e do efluente do processo foto-Fenton em organismos-teste de diferentes níveis tróficos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.A.; JINGSONG, G.; PING, L.Z.; YA, P.Y.; AL-REKABI, W.S. Review on Landfill Leachate Treatments. *American. Journal of Applied Sciences*, v. 6, n. 4, p. 672–684, 2009.
- ABDEL-SALAM, M.M.; ABU-ZUID, G.I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. *Journal of Advanced Research*, v. 6, n. 4, p. 579–586, 2014.
- ADAMS, W.J.; ROWLAND, C.D. Aquatic Toxicology Test Methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR., G.A.; CAIRN, J. **Handbook of Ecotoxicology**. 2ed. Washington, D.C: Lewis Publishers, 2002. p.19-45.
- AHMED, B.; LIMEM, E.; ABDEL-WAHAB, A.; NASR, B. Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 11, p. 6673–6680, 2011.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA, AWWA, WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington D.C, 2005.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- APPOLINÁRIO, F. Dimensões da Pesquisa Científica. In: _____. **Metodologia da ciência: filosofia e prática da pesquisa**. 2 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. p. 59-71.
- ARAGÃO, M.A.; ARAÚJO, R.P.A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: RiMa, 2008. p. 118-152.
- ARANGO, H.G. **Bioestatística - teórica e computacional**: com banco de dados reais em disco. 3ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. 438p.
- ARENZON, A.; PEREIRA NETO, T.J.; GERBER, W. **Manual sobre Toxicidade em efluentes industriais**. Porto Alegre: CEP SENAI de Artes Gráficas Henrique d'Ávila Bertaso, 2011. 40p.
- ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, n.1-2, p.105-113, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento**. Rio de Janeiro, RJ, 1992.

ATTA, M.; YAACOB, W.Z.W.; JAAFAR, O.B. The potential impact of leachate-contaminated groundwater of an ex-landfill site at Taman Beringin Kuala Lumpur, Malaysia. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n.7, p. 3913–3923, 2015.

AY, F; KARGI, F. Effects of Reagent Concentrations on Advanced Oxidation of Amoxicillin by Photo-Fenton Treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v.137, n.6, p. 472-480, 2011.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BAGUR-GONZÁLEZ, M.G.; ESTEPA-MOLINA, C.; MARTÍN-PEINADO, F.; MORALES-RUANO, S. Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 2, p. 281–289, 2011.

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞENGÜL, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 159–166, 2004.

BARROS, R.T.V. **Elementos de resíduos sólidos**. Belo Horizonte: Tessitura, 2012. 424p.

BILA, D.M.; MONTALVÃO, A.F.; SILVA, A.C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: Evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 235–242, 2005.

BORTOLOTTI, T.; BERTOLDO, J.B.; SILVEIRA, F.Z.; DEFAVERI, T.M.; SILVANO, J.; PICH, C.T. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 28, n. 2, p.288–293, 2009.

BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A.M. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542–5550, 1998.

BOVE, D.; MERELLO, S.; FRUMENTO, D.; ARNI, S.A.; ALIAKBARIAN, B.; CONVERTI, A.A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 12, p. 2115–2126, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementam e alteram a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, 2011.

BRKANAC, S.R.; VUJČIĆ, V.; CVJETKO, P.; OREŠČANIN, V. Removal of landfill leachate toxicity and genotoxicity by two treatment methods. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 65, n. 1, p. 89–99, 2014.

BURATINI, S.V.; BERTOLETTI, E. Análise Estatística. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: RiMa, 2008. p. 221-249.

BUTT, T.E.; GOUDA, H.M.; BALOCH, M.I.; PAUL, P.; JAVADI, A.A.; ALAM, A. Literature review of baseline study for risk analysis - The landfill leachate case. **Environment International**, v. 63, p. 149–162, 2014.

CAIRNS, J.; PRATT, J. R. The scientific basis of bioassays. **Hydrobiologia**, v. 188-189, p. 5–20, 1989.

CANELA, M.C.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-vis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 73–80, 1998.

CARNIATO, J.G.; GERALDO, S.M.; PELEGRINI, N.N.B.; PATERNIANI, J.E.S.; PELEGRINI, R.T. Avaliação da toxicidade de percolado de resíduos sólidos pós tratamento biológico e fotocatalítico. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 4, n. 2, p. 92–101, 2007.

CARVALHO, N. A. **Protótipo de um Fotorreator Solar e Uso do Processo Foto-Fenton no Tratamento do Lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa/PB**. 2014. 48p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C.; OLLER, I.; MASCOLO, G. 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**, v. 172, n. 1, p. 250–257, 2011.

CASTILHOS JR., A.B; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos. In: CASTILHOS JR, A.B. **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte..** Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. p. 19-50.

CASTILHOS, A.B. de; FERNANDES, F.; LANGE, L.C.; LOPES, D.D.; COSTA R.H.R.; SILVA, S.M.; MARTINS, C.L.; FERREIRA, C.F.A; MORAVIA, W.G. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário em Sistema de Lagoas. In: GOMES, L.P. (coord.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB). Rio de Janeiro: ABES, 2009. p.140-171.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BARDOT, P.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated

with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHIN, Y-P.; ALKEN, G.; O'LOUGHLIN, E. Molecular Weight, Polydispersity and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 11, p.1853-1858, 1994.

CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659–718, 2001.

COMINATO, L.G.N.; FIGUEIREDO, A.P. de ; DINIZ, C.R. ; PEREIRA, M.S.; MELO, N.A. DE; ALVES, R.R. de. **Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa**. João Pessoa: MNJ - Engenharia e Serviços Técnicos S/C Ltda, 2002.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

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

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

DAVE, D.; NILSSON, E. Increased reproductive toxicity of landfill leachate after degradation was caused by nitrite. **Aquatic Toxicology**, v. 73, n. 1, p. 11–30, 2005.

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

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

DEUSDARÁ, M.C. **Avaliação da qualidade da água do córrego sombrio a jusante do depósito de resíduos sólidos urbanos de Ponte Nova - MG**. 2011. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M.A. (Ed). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata: Rede CYTED, 2001. p. 1-26 Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Marta_Litter/publication/237764122_PROCESOS_AVANZADOS_DE_OXIDACION_PARA_LA_ELIMINACION_DE_CONTAMINANTES/links/0046352729223ae0fb000000.pdf>. Acesso em 04.01.16.

DOMINGUES, D.F.; BERTOLETTI, E. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: RiMa, 2008. p. 153-184.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHANINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, n. 3, p. 269–282, 2002.

FATTA, D.; PAPADOPOULOS, A.; LOIZIDOU, M.A. Study on the Landfill Leachate and Its Impact on the groundwater quality of the greater area. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 21, n. 4, p. 175–190, 1999.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 54–60, 2009.

FREITAS, A.M.; SIRTORI, C.; ZAMORA, P.G.P. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-mib. **Química nova**, v. 31, n. 1, p. 75–78, 2008.

GALVÃO, S.A.O.; MOTA, A.L.N.; SILVA, D.N.; MORAES, J.E.F.; NASCIMENTO, C.A.O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 1, p. 42–49, 2006.

GALVEZ, J.B.; RODRIGUEZ, S.M. **Solar Detoxification**. Plataforma Solar de Almería, Espanha: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), 2003. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001287/128772e.pdf>> Acesso em: 15.11.2015.

GAO, J.; OLOIBIRI, V.; CHYS, M.; AUDENAERT, W.; DECOSTERE, B.; HE, Y.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S.W.H. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 1, p. 93–122, 2014.

GARCIA, J.C.; SIMIONATO, J.I.; ALMEIDA, V.C.; PALÁCIO, S.M.; ROSSI, F.L.R.; SCHNEIDER, M.V.; SOUZA, N.E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.20, n. 9, p. 1589-1597, 2009.

GERNJAK, D.W. **Solar Photo-Fenton treatment of EU priority substances – Process, Parameters and Control Strategies**. 2006. 192p. Tese (Doutorado) - Universität für Bodenkultur Wien, Viena, 2006.

GHOSH, P.; THAKUR, I.S. Enhanced removal of COD and color from landfill leachate in a sequential bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 10–19, 2014.

GIL, A.C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008. 200p.

GLAZE, W.H.; KANG, J.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone science & engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553–597, 2004.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Fenton Process for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Biodegradability and Toxicity. **Journal of Environmental Engineering**, v. 136, n. 1, p. 46–53, 2010.

GOOGLE. Google Earth. Versão 7.1.5.1557.2015. **Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa** – **ASMJP**. Disponível em: <<https://www.google.com.br/earth/download/ge/agree.html>> Acesso em: 08.07.15.

GOUVEIA, N.; PRADO, R.R. Riscos à saúde em áreas próximas a aterros de resíduos sólidos urbanos. **Revista de Saúde Pública**, v.44, n.5; p.859-66, 2010.

GRACIANO, V.A.; PIRES, C.S.; TEXEIRA, S.C.G.; ZIOLLI, R.L.; PÉREZ, D.V. Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 36, n. 5, p. 1656–1660, 2012.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.

HE, R.; TIAN, B-H; ZHANG, Q-Q; ZHANG, H-T. Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. **Waste Management**, v.38, n. 4, p.232–239, 2015.

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

HOSSAIN, L.; DAS, S.R.; HOSSAIN, M.K. Impact of landfill leachate on surface and groundwater quality. **Jornal of Environmental Science and technology**, v. 7, p. 337–346, 2014.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361–377, 1993.

INMET – INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Estações Automáticas**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>. Acesso em: 30.03.15.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A. Toxicity identification evaluation of leachates from municipal solid waste landfills: a multispecies approach. **Chemosphere**, v.52, n. 1, p.85–94, 2003.

JEMEC, A.; TISLER, T.; GOTVAJN, A.Z. Assessment of Landfill Leachate Toxicity Reduction After Biological Treatment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 62, n. 2, p. 210–221, 2012.

JOAO PESSOA. **Plano Municipal de Gestão integrada de Resíduos sólidos (PMGIRS): Diagnóstico**. João Pessoa: CEAEPGIRS, 2014. Disponível em: <<http://www.joaopessoa.pb.gov.br/secretarias/emlur/plano-municipal-de-residuos-solidos/>>. Acesso em 10.01.16.

JUCÁ, J.F.T.; LIMA, J.D.; MARIANO, M.O.H.; FIRMO, A.L.B; LIMA, D.G.G.A. ; LUCENA, L.F.L. ; CASTILHOS JR., A.B.; CAVALCANTI, R.M.S.; SÁ, E.V.F.L.; MELO, R.; MENDOCNÇA, M.Z.; GALVÃO, D. (Coord.). **Análise das Diversas Tecnologias de Tratamento e Disposição Final de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil, Europa, Estados Unidos e Japão**. Jaboatão dos Guararapes: Grupo de Resíduos Sólidos – UFPE, 2014. 184p.

KALČÍKOVÁ, G.; ZUPANČIČ, M.; LEVEL, E.A; MICLEAN, M.; ENGLANDE A.J.; GOTVAJN, A.Z. Application of multiple toxicity tests in monitoring of landfill leachate treatment efficiency. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.187, n.8, p.489, 2015.

KANG, K-H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4023–4032, 2002.

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

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1–18, 2014.

KIM, B.S.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, 1998.

KIM, S.; GEISSEN, S.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. **Water Science and Technology**. v. 35, n. 4, p. 239–248, 1997.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Critical Reviews. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KLAMERTH, N. **Application of a solar photo-Fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents**. 2011. 225p. Tese (Doutorado) - Universidade de Almeria, Espanha, 2011.

KLAUCK, C.R.; RODRIGUES, M.A.S.; SILVA, L.B.. Toxicological evaluation of landfill leachate using plant (*Allium cepa*) and fish (*Leporinus obtusidens*) bioassays. **Waste Management & Research**, v. 31, n. 11, p. 1148–53, 2013.

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

KUMMEROVÁ, M.; KMENTOVÁ, E. Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling. **Chemosphere**, v. 56, n. 4, p. 387-393, 2004.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.H.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 80–100, 2006a.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.H.; CHAN, G.Y.S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 1, p. 35–57, 2006b.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L.P. (coord.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB). Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26-59.

LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.186, n. 1, p. 34–40, 2007.

LAU I.W.; WANG, P.; CHIU, S.S.; FANG, H.H. Photo-assisted fenton oxidation of refractory organics in UASB-pretreated leachate. **Journal of Environmental Sciences**, v.14, n.3, p.388-392, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LEMA, J.M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 40, n. 3, p. 223–250, 1988.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2010, p. 1–10, 2010.

LIU, Y.; WANG, Q.; YIN, Y.; PAN, J.; ZHANG, J. Advanced oxidation removal of NO and SO₂ from flue gas by using ultraviolet/H₂O₂/NaOH process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 10, p. 1907–1914, 2014.

LIU, Y.; ZHANG, J.; SHENG, C.; ZHANG, Y.; ZHAO, L. Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1006–1011, 2010.

LOPES, A.A.; BRIGANTE, J.; SCHALCH, V. Influência do Aterro Sanitário de São Carlos (SP), Brasil, na Qualidade das Águas Superficial e Subterrânea. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 115–127, 2007.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, 2004.

LOURES, C.C.A.; ALCÂNTARA, M.A.K.; IZÁRIO FILHO, H.J.; TEXEIRA, A.C.S.C.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B.; SAMANAMUD, G.R.L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102–120, 2013.

LU, L.A.; MA, Y.S.; DAVEREY, A.; LIN, J.G. Optimization of photo-Fenton process parameters on carbofuran degradation using central composite design. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 47, n. 6, p. 553–561, 2012.

LUCENA, L.G. **Otimização do processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2014. 71 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

LUNA, A.J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR, A.; MORAES, J.E.F.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 111, n. 3, p. 10–17, 2012.

LUTTERBECK, C.A.; WILDE, M.L.; BASINSKA, E.; LEDER, C.; MACHADO, Ê.L.; KÜMMERER, K. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ - Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 527-528, p. 232–245, 2015.

MACHULEK JR., A.; OLIVEIRA, S.C.; OSUGI, M.E.; FERREIRA, V.S.; QUINA, F.H.; DANTAS, R.F.; OLIVEIRA, S.L.; CASAGRANDE, G.A.; ANAISSE, F.J.; SILVA, V.O.; CAVALCANTE, R.P.; GOZZI, F.; RAMOS, D.D.; ROSA, A.P.P.; SANTOS, A.P.F.; CASTRO, D.C.; NOGUEIRA, J.A. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. In: RASHED, M.N. (Ed.). **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. Rijeka-InTech, 2013. p. 142–165.

MACHULEK, JR. A.,; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic pollutants. In: PUZYN, T.; MOSTRAGSZLICHTYNG, A. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention- Environmental and Analytical Update**. Rijeka-InTech, 2012. p. 271-92.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Australis**, v. 12, n. 3, p. 355–381, 2008.

MAGDALENO, A.; GAVENSKY, M.P.; FASSIANO, A.V.; MOLINA, M.C.R.; SANTOS, M.; MARCH, H.; MORETTON, J.; JUÁREZ, Á.B. Phytotoxicity and genotoxicity assessment of imazethapyr herbicide using a battery of bioassays. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 23, p. 19194–19202, 2015.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D.C.; MALDONADO, M.I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑES, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1-2, p. 137–149, 2007.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑES, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MANGIERI, V.R.L. **Propriedades físicas, químicas e limites de consistência de solo influenciados por lixiviado de resíduos urbanos**. 2012. 147 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2012.

MARCELINO, R.B.P.; FRADE, P.R.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D. Tendências e Desafios na Aplicação de Tecnologias Avancadas para o Tratamento de Efluentes Industriais não Biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG. **Revista UFMG**, v. 20, n.2, p. 358-383, 2013.

MARCELINO, R.B.P.; QUEIROZ, M.T.A.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; BRITES-NÓBREGA, F.F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 762–773, 2015.

MARTINS, C.L.; CASTILHOS JR., A.B.; COSTA, R.H. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 401–410, 2010.

MARTINS, F.R.; ABREU, S.L.; PEREIRA, E.B. Scenarios for solar thermal energy applications in Brazil. **Energy Policy**, v. 48, p. 640–649, 2012.

MATEJCZYK, M.; PLAZA, G.A.; NAŁECZ-JAWECKI, G.; ULFIG, K.; MARKOWSKA-SZCZUPAK, A. Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. **Chemosphere**, v. 82, n. 7, p. 1017–1023, 2011.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MENDONÇA, J.M.D. **Avaliação da ecotoxicidade de percolatos em áreas de disposição de resíduos na região metropolitana de Natal/RN**. 2010. 73p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

MICHELETTO, J.; TORRES, M.A.; CARVALHO, V.S.; SILVA, J.C.; FREITAS, A.M.; LIZ, M.V. Ecotoxicidade do Corante Preto Reativo 5 em *Daphnia magna* e *Lactuca sativa* Após Fenton e Foto-Fenton. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 8; CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 2, 2015, Belo Horizonte. **Anais...**Belo Horizonte: UFMG, 2015.

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

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

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de Processo Oxidativo Avançado pelo Reagente de Fenton em Condições Otimizadas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário com Ênfase em Parâmetros Coletivos e Caracterização do Lodo Gerado. **Química Nova**. v. 34, n. 8, p.1370-1377, 2011.

MOREIRA, J.M.S. **Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar**. 2009. 77p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.

MRKVA, M. Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of rivers waters. **Water Research**, v.17, n. 2, p. 231-235, 1983.

MURUGANANDHAM, M.; SURI, R.P.S.; JAFARI, S.H.; SILLANPÄÄ, M.; LEE, G.; WU, J.J.; SWAMINATHAN, M. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, n. 2, p. 21, 2014.

NAGARAJAN, R.; THIRUMALAISAMY, S.; LAKSHUMANAN, E. Impact of leachate on groundwater pollution due to non-engineered municipal solid waste landfill sites of erode city, Tamil Nadu, India. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 35, 2012.

NASCIMENTO, C.A.O.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; QUINA, F.H.; CHIAVONE-FILHO, O.; BRAUN, A.M. Industrial Wastewater Treatment by Photochemical Processes Based on Solar Energy.. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, n. 1, p. 45-52. 2007.

NASSIF, S.M.L.; VIEIRA, I.G.; FERNANDES, G.D. **Fatores externos (ambientais) que influenciam na germinação de sementes**. Informativo Sementes. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais - IPEF, 1998. Disponível em: <<http://www.ipef.br/tecsementes/germinacao.asp>>. Acesso em: 16.01.16.

NAUMCZYK, J.; PROKURAT, I. MARCINOWSKI, P. Landfill leachates treatment by H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , modified Fenton, and modified photo-Fenton methods. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-9, 2012.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NÓBREGA, C.C.; BATISTA, M.M; CAHINO, A.M.; ROCHA, E.M.R.; SILVA, E.L. Sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa-PB-Brasil: Caracterização do lixiviado gerado. IN: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA EN RESIDUOS SÓLIDOS, 6, 2015, Costa Rica. **Anais...** Costa Rica: REDISA, 2015.

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

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVO, A.G.; MODE, D.F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v.48, n. 4, p. 385-391, 2002.

O'LEARY, P.R.; TCHOBANOGLIOUS, G. Landfilling. In: TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of Solid Waste management**. 2 ed. EUA: McGraw-Hill, 2002. p.14.1-14.93.

OLIVERO-VERBEL, J.; PADILLA-BOTTET, C; ROSA, O. Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, n. 2, p.294-299, 2008.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OMAR, H.; ROHANI, S. Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 15-32, 2015.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Guidelines for testing of chemicals. Test nº208: Terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test**. Paris: OECD Publishing; 2006.

OSADA, T.; NEMOTO, K.; NAKANISHI, H.; HATANO, A.; SHOJI, R; NARUOKA, T.; Yamada, M. Analysis of Ammonia Toxicity in Landfill Leachates. **ISRN Toxicology**. p. 1-6. 2011.

PALÁCIO, S.M.; NOGUEIRA, D.A; MANENTI; D.R.; MÓDENES, A.N.; QUIÑONES, E.R.E.; BORBA, F.H. Estudo da Toxicidade de Efluente Têxtil Tratado por Foto-Fenton Artificial Utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **Engvista**, v. 14, n. 2, p. 127-134, 2012.

PANDARD, P.; DEVILLERS, J.; CHARISSOU, A.; POULSEN, V.; JOURDAIN, M.; FÉRARD, J.; GRAND, C.; BISPO, A. Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological

characterization of wastes. **Science of the Total Environment**, v. 363, n. 1-3, p. 114–125, 2006.

PINTOR, A.M.A.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source. **Solar Energy**, v. 85, n. 3, p. 579–587, 2011.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; SPASIANOC, D.; OLLER, I.; FERNANDEZ-CALDERERO, I.; AGUERA A.; MALATO S. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. **Catalysis Today**, v. 209, p.188–194, 2013.

PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 834–842, 2008.

PRODANOV, C.C.; FREITAS, E. C. de . **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2 ed. Novo Hamburgo: Feevale, 2013. 276 p.

PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R.A.; SVENSSON, B.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p.290 –299, 2015.

QUEIROZ, M.T.A.; FERNANDES, C.M.; QUEIROZ, C.A.; AMORIM, C.C. Uso da Energia Solar na Descontaminação de Efluentes Industriais. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 8.,2011, Resende. **Anais...** Resende, 2011.

RAND, G.M.; WELLS, P.G.; McCARTY, L.S. Introduction to Aquatic Toxicology. In: RAND, G.M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology – Effects, Environmental Fate and Risk Assessment**. London, USA: Taylor&Francis, 2 ed. 1995. p. 3-66. Disponível em:<<https://books.google.com/?hl=pt-BR>>. Acesso em: 03.01.16.

REICHERT, G.A. **A vermicompostagem aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 1999. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1999.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POLAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, 2011.

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

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

ROCHA, E.M.R.; MOTA, F.S.; VILAR, V.J.P; BOAVENTURA, R.A.R. Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 9, p. 5994–6006, 2013.

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

RODRIGUES, L.C.A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B.S.; BEIJO, L.A.; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 10, p. 1099–1108, 2013.

RODRÍGUEZ ROMERO, A.J.; ROBLES SALAZAR, C.A; RUÍZ PICOS; R.A; LÓPEZ LÓPEZ, E; SEDEÑO DÍAZ, J.E.; RODRÍGUEZ DORANTES; A. Índices de Germinación y Elongación Radical de *Lactuca sativa* en el biomonitorio de la calidad del agua del río Chalma. **Revista internacional de contaminación ambiental**. v. 30, n.2, p. 307-316, 2014.

RODRÍGUEZ, M.T.T.; MÉLIAN, M.G.; PERERA, N.M.H.; NOVO, M.F. Toxicidad aguda de lixiviados acuosos mediante un ensayo con *Lactuca sativa* L . **Higiene y Sanidad Ambiental**, v. 6, p. 170–172, 2006.

RODRÍGUEZ, S.M.; GÁLVEZ, J.B.; RUBIO, M.I. M.; IBÁÑEZ, P.F.; PADILHA, D.A.; PEREIRA, M.C.; MENSDES, J.F.; OLIVEIRA, J.C. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 513–524, 2004.

ROSA, A.H. **Substâncias Húmicas: Extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações.** 2001. 87p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2001.

ŠAN, I.; ONAY, T.T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1-3, p. 259–271, 2001.

SANTOS FILHO, E.; SILVA, R.S.; BARRETTO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K.; LEMES, R.R.; KUSSUMI, T.A.; ROCHA, S.O.B. Grau de exposição a praguicidas organoclorados em moradores de aterro a céu aberto. **Revista de Saúde Pública**, v. 37, n. 4, p. 515-522, 2003.

SARRIA, V.; KENFACK, S.; GUILLOD, O.; PULGARIN, C. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 89–99, 2003.

SHARMA, S.; RUPARELIA, J.P.; PATEL, M.L. A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment. **International conference on current trends in technology**, v. 382, n. 484, p. 8–10, 2011.

SIERRA, A.Z. **Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso**

fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. 2011. 233p. Tese (Doutorado) - Universidade de Almeria, Espanha, 2011.

SILVA, C. A.M.C.; CAMPOS, J.C. Caracterização microbiológica de lixiviados gerados por resíduos sólidos domiciliares e de serviços de saúde da cidade do Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 127–132, 2011.

SILVA, F.B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários.** 2009. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

SILVA, S.A.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises Físico-Químicas de águas de abastecimento e residuárias.** Campina Grande: ABES, 2001. 266p.

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. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v.164, p. 32-40, 2015.

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. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, 2013a.

SILVA, T.F.C.V.; SILVA, M.E.F; CUNHA-QUEDA, A.C; FONSECA, A.; SARAIVA, I; SOUSA, M.A.; GONÇALVES, C. ALPENDURADA, M.F.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial e Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6167-6186, 2013b.

SILVA, T.F.C.V; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3543-3557, 2013c.

SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 12, n. 4, p.515-523, 1996.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2014.** Brasília: MCIDADES.SNSA, 2016.

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: MORALES, G. C. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.** México: IMTA, 2004.

SOUTO, G.D.B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

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

STATSOFT.STATISTICA (data analysis software). Versão 8.0.2007.

SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE (SUDEMA). **NT 301 de 24 de fevereiro de 1988**. Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Paraíba: SUDEMA, 1998.

SUN, J.; SUN, S.; FAN, M.; GUO, H.; LEE, Y.; SUN, R. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 187–193, 2008.

TEIXEIRA, C.P.A. B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos: caderno temático**. Campinas: LQA/IQ/UNICAMP, 2004. 83 p.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, n. 1, p. 184–189, 2014.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211–1220, 2003.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374– 5380, 2012.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922 – 3931, 2009.

UMAR, M.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) **Advanced Photochemical Oxidation Processes**. EPA/625/R-98/004. Washington, D.C.: Office of Research and Development, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste sites**. EPA/600/3-88/029. Chicago: Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, 1988.

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

VILAR, V.J.P.; CAPELO, S.M.S.; SILVA, T.F.C.V.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 228-234, 2011a.

VILAR, V.J.P.; ROCHA, E.M.R.; MOTA, F.S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v.45, n. 8, p. 2647-2658, 2011b.

VILAR, V.J.P; SILVA, T.F.C.V; SANTOS, M.A.N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I; BOAVENTURA, R.A.R..Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**. v. 86, n. 11, p. 3301-3315, 2012.

VON SPERLING, M. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 59–72, 1996.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 4, p. 125–131, 1975.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.;YE, X.; ZHENG, K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 456–465, 2010.

YAMAL-TURBAY, E.; JAÉN, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 267, p. 11–16, 2013.

ŽALTAUSKAITĖ, J.; VAISIŪNAITĖ, R. Evaluation of Municipal Effluent Toxicity Using Higher Plants and Invertebrates. **Environmental Research, Engineering and Management**, v. 3, n. 3, p. 17–23, 2010.

ŽALTAUSKAITĖ, J; SUJETOVIEŅ, G; ČYPAIT, A; AUŽBIKAVIČIŪT, A. *Lemna minor* as a tool for wastewater toxicity assessment and pollutants removal agent. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 9, 2014, Vilnius, Lithuania. **Anais...** Vilnius, Lithuania: TECHNIKA, 2014.

ZAZOULI, M.A.; YOUSEFI, Z.; ESLAMI, A.; ARDEBILIAN, M.B. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some

variables. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 3, 2012.

ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of hazardous materials**, v. 125, n. 1-3, p. 166–174, 2005.

ZHAO, R.; NOVAK, J. T.; GOLDSMITH, C.D. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. **Water Research**, v. 46, n. 12, p. 3837–3848, 2012.

ANEXO A - Dados de radiação solar

Na Tabela 21 estão as informações adquiridas via email pela Equipe do INMET – SADMET referentes aos dados de radiação solar nos dias dos testes.

Tabela 21 - Dados de radiação solar global

 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - INMET ESTAÇÃO METEOROLÓGICA AUTOMÁTICA DE JOÃO PESSOA/PB					
	44m	Lat.	07°08'S	Lon.	34°51'W
	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)
HORA UTC	0900	1000	1100	1200	1300
08-abr-2015	NULL	NULL	NULL	NULL	NULL
07-mai-2015	NULL	NULL	NULL	NULL	NULL
24-set-2015	106,0	400,6	1227,1	2558,6	2918,5
28-out-2015	162,6	561,6	1490,4	2645,1	3420,4
18-nov-2015	250,1	821,2	1322,7	2552,4	3401,4
09-dez-2015	216,8	1059,7	1895,9	2480,3	3301,9
	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)
HORA UTC	1400	1500	1600	1700	1800
08-abr-2015	NULL	NULL	NULL	NULL	NULL
07-mai-2015	NULL	NULL	NULL	NULL	NULL
24-set-2015	3087,9	3343,5	3312,7	2790,9	2007,5
28-out-2015	3684,0	3478,6	2707,9	2958,8	2138,6
18-nov-2015	3686,3	3731,4	3455,7	2756,1	2258,2
09-dez-2015	3525,3	3841,4	3459,9	3042,6	1874,1
	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)	Radiação Global (kJ/m²)		
HORA UTC	1900	2000	2100		
08-abr-2015	NULL	NULL	NULL		
07-mai-2015	NULL	NULL	NULL		
24-set-2015	1314,1	125,2	2,1		
28-out-2015	1196,3	331,2	2,8		
18-nov-2015	1261,9	357,3	12,6		
09-dez-2015	1051,2	454,9	22,4		

Nota. “As informações estão em horário UTC; para o horário oficial de Brasília, basta subtrair 3 horas. Possíveis falhas decorrentes de problemas (pane) nos sensores ou sinal de satélite estão identificadas pela palavra NULL. As colunas referentes à Radiação ficam em branco nos horários em que não há radiação”.

Email: sadmet.df@inmet.gov.br; Data de recebimento: 19/02/2016.

ANEXO B - Variáveis do processo

Na Tabela 22 estão apresentados os cálculos necessários para encontrar a concentração de H_2O_2 e de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de cada teste.

Tabela 22 - Cálculo utilizado para definir a concentração de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em cada teste

- **[H_2O_2]:** A concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] foi calculada a partir da concentração teórica de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] necessária para a oxidação de total da DQO presente no efluente. De acordo com Moravia (2010), ela pode ser então obtida pela Equação 8.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = k \times 2,125 \times \text{DQO}_i \quad (8)$$

Onde:

[H_2O_2]: concentração de peróxido de hidrogênio (mg.L^{-1})

k: fator de H_2O_2

DQO_i : DQO do lixiviado bruto inicial utilizado no processo (mg.L^{-1})

- **Fator de Peróxido (k):** é o fator de multiplicação correspondente à porcentagem da quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização teórica total da DQO. O valor considerado de k considerado foi de 1,4377.
- **[$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]:** Calculada a partir da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 7,36$;
- **[Fe^{2+}]:** Calculada a partir da concentração de [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], onde o peso específico do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é de 278,01g e do Fe^{2+} , 55,847g;

Fonte: Lucena (2014)

APÊNDICE A - Comprimento das plântulas

Tabela 23 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra controle e demais parâmetros calculados.

Controle (água destilada)			
Nº de sementes	Comprimento (cm)		
	1	2	3
1	4,5	4,5	5
2	5,2	4,5	5,5
3	5,1	5,3	3,2
4	6,5	3,3	5,4
5	4,2	3,3	6,4
6	3,5	4,2	6
7	2,1	5,5	6,8
8	4,8	4,3	4,5
9	5	4	5,5
10	1,3	1,9	5,8
Comprimento (médio)	4,22	4,08	5,41
Desvio Padrão	1,55	1,05	1,02
Coef. Variação (CV)	36,62	25,70	18,80
Sementes germinadas	10	10	10
% Germinação	100%	100%	100%
Comprimento (médio) - n=30	4,57		
Sementes germinadas - n=30	30		

Fonte: Autora (2015)

De acordo com Sobrero e Ronco (2004), a validade dos ensaios se dá com base na análise das amostras do controle negativo. Para isso, é necessário que cada réplica atenda aos seguintes requisitos:

- Percentual de germinação >90%
- Baixa variabilidade no crescimento - CV<30%

Analisando os resultados obtidos na Tabela 23, observa-se que os requisitos de validade do ensaio foram atendidos. Apesar de a réplica 1 ter apresentado um CV = 36,62%, este valor é bem próximo ao limite estabelecido. Não tendo sido necessário, portanto, realizar um novo ensaio.

Tabela 24 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra LI e demais parâmetros calculados.

Lixiviado Inicial (LI)							
Réplicas	N° de sementes	Comprimento das plântulas (cm)					
		25%	18,75%	12,50%	9,38%	6,25%	3,13%
1	1	0	0,6	1,3	3,2	4,9	5
	2	0	0,5	1,1	1,6	6,1	4,5
	3	0	0	1,6	2,5	4,5	5,9
	4	0	0	1,5	2	4,6	5
	5	0	0	2,1	1,6	6,1	4,1
	6	0	0	1,1	1,2	5	6,4
	7	0	0	1,5	2,6	3	3,5
	8	0	0	0,9	1,8	4,8	3
	9	0	0	0	1,9	4	5,4
	10	0	0	0	0	1,3	0,6
2	11	0	0,6	0,9	2,1	4,7	4,5
	12	0	0,5	0,5	1,3	4,3	4,2
	13	0	0,6	0,8	1,2	4	3,7
	14	0	0,3	0,9	1,5	4,3	5,7
	15	0	0,3	1,4	1,4	3	4,2
	16	0	0,1	0,7	1,1	4,1	4
	17	0	0,1	0,5	1	4,3	5
	18	0	0,1	0	1	2,8	6
	19	0	0	0	1,6	0	6,4
	20	0	0	0	0	0	3
3	21	0	0,6	1	5	4,5	5,5
	22	0	0,4	1,04	4	5,8	5,1
	23	0	0,4	1,4	3,5	5,7	4,1
	24	0	0,1	1	4,2	4,4	5
	25	0	0	1	3,8	4,3	5,3
	26	0	0	1,3	4	5,1	3,8
	27	0	0	1,2	5	4,2	3,3
	28	0	0	1,6	3,5	4,3	6,2
	29	0	0	0	4,5	4,5	3
	30	0	0	0	5	0	0
Média		0,00	0,17	0,88	2,44	3,95	4,38
Desvio Padrão		0,00	0,23	0,59	1,48	1,66	1,50
% ICRP		100,00	96,21	80,79	46,68	13,49	4,16
Sementes Germinadas		0	14	23	28	27	29

Fonte: Autora (2015)

Tabela 25 - Comprimento das plântulas das sementes expostas à amostra FF₆₀ e demais parâmetros calculados.

Efluente tratado (FF ₆₀)							
Réplicas	Nº de sementes	Comprimento das plântulas (cm)					
		100%	75%	50%	37,50%	25%	18,75%
1	1	0,6	1,1	4,8	4,5	5,3	6
	2	0,7	1,3	4,3	4	4,1	4,5
	3	0	0	3,5	4,4	3,8	5
	4	0	0	4,3	4,2	5,7	4,2
	5	0	0	2,8	3,7	3,8	4,6
	6	0	0	4,3	4,6	3,5	3,1
	7	0	0	0	1,5	1,5	4,9
	8	0	0	0	0,2	3,8	3,2
	9	0	0	0	0	0	5,2
	10	0	0	0	0	0	0
2	11	0	1,8	3,7	4,5	5	5,7
	12	0	2,1	2,6	4,2	3,2	3,5
	13	0	1,6	3,1	5,3	4,8	4,9
	14	0	0,8	3,2	4	3,3	3,4
	15	0	0	3,7	3,6	4,4	4,1
	16	0	0	3	3,6	4,7	4,2
	17	0	0	2,2	0,7	3,7	4,2
	18	0	0	0,4	0,3	6,2	4
	19	0	0	0	0	1,5	4,2
	20	0	0	0	0	0	3
3	21	0	1,1	2,5	4,6	3,9	4,4
	22	0	1,6	2,1	4,7	5,3	5,1
	23	0	0	3,6	4,2	4,4	4
	24	0	0	2,7	4,1	5	5,1
	25	0	0	1,8	4,1	6,4	4,2
	26	0	0	2,1	3,8	1,5	3,4
	27	0	0	0	3,8	1,6	2,8
	28	0	0	0	3,4	0	5
	29	0	0	0	0,6	0	4,5
	30	0	0	0	0	0	0,4
Comprimento (médio)		0,04	0,38	2,02	2,89	3,21	4,03
Desvio Padrão		0,17	0,67	1,68	1,90	2,07	1,31
% ICRP		99,05	91,68	55,73	36,83	29,69	11,89
Sementes germinadas		2	8	20	25	24	29

Fonte: Autora (2015)

APÊNDICE B - Análise Estatística

Tabela 26 - Resultados do Teste de Normalidade das amostras (Teste de Shapiro-Wilk).

Variable	Tests of Normality (Shapiro-Wilk's W test)		
	N	W	p
Controle	30	0,956306	0,248527
LI25	30		
LI18.75	30	0,724257	0,000004
LI12.5	30	0,917077	0,022539
LI9.375	30	0,927903	0,043206
LI6.25	30	0,818862	0,000148
LI3.125	30	0,905103	0,011221
FF100	30	0,280519	0,000000
FF75	30	0,613439	0,000000
FF50	30	0,862807	0,001164
FF37.5	30	0,786302	0,000037
FF25	30	0,899346	0,008095
FF18.75	30	0,854419	0,000768

Conforme os resultados obtidos, foi possível verificar que nas amostras LI e FF₆₀, em todos os níveis de diluição, a hipótese de normalidade para os dados foi rejeitada ao nível de 5% ($p\text{-valor} < 0,05$). Com isso, pode-se dizer que os dados não seguem distribuição normal. Apenas para o grupo controle, a hipótese de normalidade não foi rejeitada ($p\text{-valor} > 0,05$).

Tabela 27 - Resultados do teste de comparação (Mann-Whitney) entre a amostra controle e as demais amostras (LI e FF₆₀) em diferentes percentuais.

variable	Mann-Whitney U Test (Comparacao) By variable Grupo Marked tests are significant at p <,05000									
	Rank Sum Controle	Rank Sum Amostra	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N Controle	Valid N Amostra	2*1sided exact p
LI25	1365,000	465,0000	0,0000	6,652991	0,000000	7,113844	0,000000	30	30	0,000000
LI18.75	1365,000	465,0000	0,0000	6,652991	0,000000	6,720555	0,000000	30	30	0,000000
LI12.5	1355,500	474,5000	9,5000	6,512539	0,000000	6,520788	0,000000	30	30	0,000000
LI9.375	1235,000	595,0000	130,0000	4,731016	0,000002	4,735492	0,000002	30	30	0,000001
LI6.25	1019,000	811,0000	346,0000	1,537580	0,124152	1,540086	0,123541	30	30	0,126614
LI3.125	951,500	878,5000	413,5000	0,539632	0,589452	0,540451	0,588887	30	30	0,592002
FF100	1365,000	465,0000	0,0000	6,652991	0,000000	7,020676	0,000000	30	30	0,000000
FF75	1359,000	471,0000	6,0000	6,564285	0,000000	6,734076	0,000000	30	30	0,000000
FF50	1260,000	570,0000	105,0000	5,100627	0,000000	5,114858	0,000000	30	30	0,000000
FF37.5	1162,500	667,5000	202,5000	3,659145	0,000253	3,663729	0,000249	30	30	0,000164
FF25	1096,000	734,0000	269,0000	2,675981	0,007451	2,678997	0,007385	30	30	0,006969
FF18.75	1040,000	790,0000	325,0000	1,848053	0,064596	1,851142	0,064150	30	30	0,065399

Tabela 28 - Resultados do teste de comparação (Mann-Whitney) entre LI e FF₆₀ no percentual de 18,5%.

variable	Mann-Whitney U Test (Comparacao) By variable Grupos Marked tests are significant at p <,05000									
	Rank Sum FF	Rank Sum LI	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N FF	Valid N LI	2*1sided exact p
FF X LI (18.5)	1336,000	494,0000	29,00000	6,224243	0,000000	6,300686	0,000000	30	30	0,000000

Figura 25 - Resultados da regressão linear simples para as amostras do lixiviado inicial (LI), tendo como variável dependente o %ICRP.

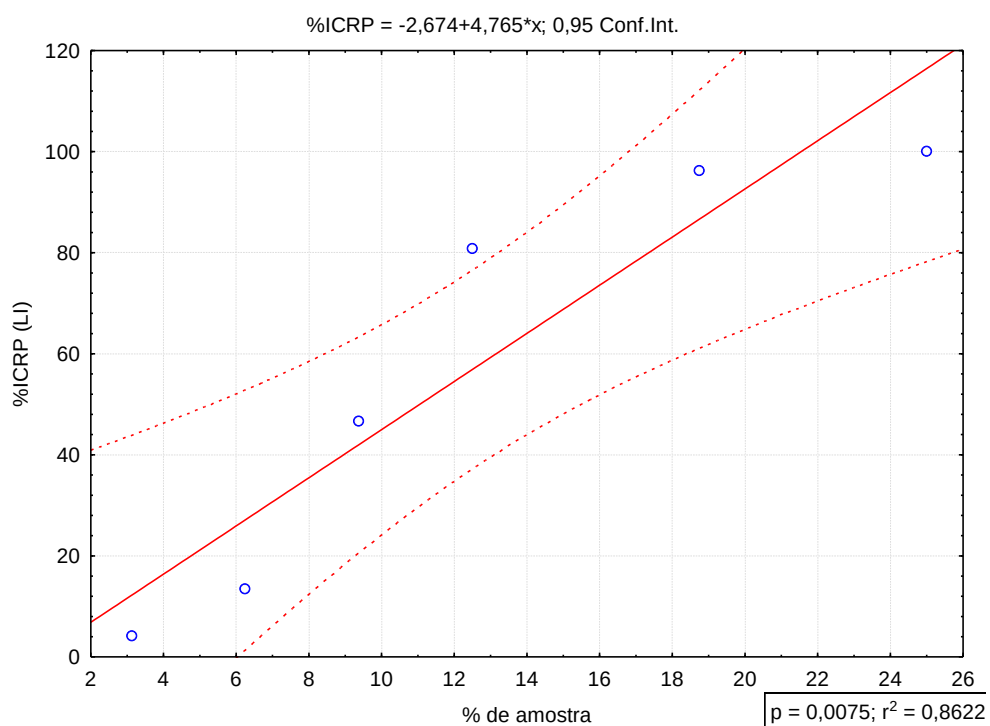


Figura 26 - Resultados da regressão linear simples para as amostras do efluente tratado (FF₆₀), tendo como variável dependente o %ICRP.

