

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

MATEUS NOGUEIRA CASTANHO

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2016

MATEUS NOGUEIRA CASTANHO

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC2), do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eudes José Arantes

Co-orientadora: Prof. Dra Maricir Cristina Parreira de Souza

CAMPO MOURÃO

2016



Ministério da Educação **Universidade
Tecnológica Federal do Paraná** Campus
Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Por

MATEUS NOGUEIRA CASTANHO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 02 de dezembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. EUDES JOSÉ ARANTES

Prof. Dra. MARICIR CRISTINA PARREIRA DE SOUZA

Prof. Dra. OSVALDO VALARINI JUNIOR

Prof. Dra. FLÁVIA VIEIRA DA SILVA MEDEIROS

"O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental".

AGRADECIMENTOS

Aos meus avós Leo e Delta por todo o carinho, amor, lições, aprendizados, apoio, exemplo de caráter e ensinamentos durante toda a minha vida, desde os tempos de colégio até a revisão deste trabalho. Serei eternamente grato por tê-los em minha vida e é um orgulho muito grande poder lhes chamar de vovô e fofó.

À minha mãe, meu pai e ao Alexandre por todo o carinho, exemplo e amor que sempre demonstraram ter por mim, por todos os ensinamentos e apoio em minha vida acadêmica e pessoal, lhes amo muito.

Aos meus avós Lica e Evaldo, que apesar da distância geográfica sempre estiveram em meus pensamentos mais carinhosos. Vocês são exemplos de pessoas integras, bondosas e de grande coração.

Aos calangos e agregados Alex, Bel, Bia, Cakes, Felipe, Luan, Luís K., Luís de Bel, Mari, Pão, Passinho, Paulinha, Pet, Talita, Uchoa e Yan por todas as praias, altinhas, viagens, saídas, risadas, noitadas, trevos e Outbacks, sem vocês Niterói não teria a menor graça.

Aos meus amigos do Assunção Daniel, Serginho, Thais e Uzeda pelos filmes, perfil, futs, presidentes, conversas, risadas e pelo longa amizade.

Aos meus amigos de Campo Mourão Balba, Fabi, Mirna, Bruninha, Gui, Rafa, Greggh, Bahia e Nath que sem vocês essa cidade não seria a mesma, suas amizades quero levar para minha vida toda. Obrigado por toda ajuda e apoio durante os anos de faculdade, nesse período longe da família é de suma importância ter amizades verdadeiras.

Ao Vini, um amigo que morava comigo que se tornou um irmão. Te agradeço por todo o apoio e amizade que demonstrou comigo, por toda ajuda e conselho nos momentos difíceis e por sempre estar lá quando eu precisei.

Aos Júnios que moraram comigo Balba, Fabi, Marcel, Thales, Sushi e Kuroda por me acolherem na volta do intercâmbio, pelas saídas, FIFAs e risadas.

Às pessoas que foram comigo para o intercâmbio, em especial à Fernanda, por todas as viagens, paisagens, companheirismo, saídas, ajuda e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Eudes e à minha co-orientadora Maricir, por todos os conselhos e ajudas para a formulação deste trabalho.

Aos professores da banca Morgana e Flávia por todo o conhecimento e tempo para a avaliação deste trabalho.

Ao corpo docente e aos funcionários da UTFPR, em especial aos professores Thiago, Cris Kreutz, Caxambu e Igor por todo o ensinamento que passaram.

CASTANHO, Mateus N. **Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Fotocatálise Heterogênea**. 2016. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

RESUMO

Com o passar dos anos houve uma crescente produção de resíduos sólidos, resultando em grande quantidade de lixiviado de aterro sanitário. O lixiviado de aterro possui grande potencial poluidor, e seu descarte ou tratamento inadequado pode poluir o solo e águas subterrâneas. O principal método de tratamento utilizado no Brasil é o biológico, entretanto um método alternativo vem chamando a atenção dos pesquisadores, tal método é a fotocatalise heterogênea usando o TiO_2 como catalisador. Este trabalho visa à análise do tratamento de lixiviado de aterro sanitário via fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta artificial emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio e dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador. Foram realizados sete ensaios preliminares para a definição de um padrão, e em seguida foram realizados quatro ensaios com concentrações de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$; $0,10 \text{ g.L}^{-1}$; $0,25 \text{ g.L}^{-1}$; $0,50 \text{ g.L}^{-1}$; $1,00 \text{ g.L}^{-1}$. Para avaliação dos resultados foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO); dos teores de cobre, zinco, cromo e alumínio; de toxicidade com a utilização de sementes de *Lactuca Sativa L.* (alface) como indicadores, bem como o teste estatístico Anova por meio do programa BioEstat 5.3. Os resultados da DQO não foram satisfatórios, pois não apresentaram uma remoção de DQO constante. Já nos resultados dos metais, os testes com as amostras que receberam o tratamento fotocatalítico apresentaram reduções de cobre, zinco e alumínio, não sendo encontrado nenhum traço de cromo nas amostras. As análises de toxicidade apresentaram uma redução significativa nas amostras tratadas com a fotocatalise, mostrando o lixiviado de aterro bruto como o mais tóxico às sementes. A análise estatística contribuiu para confirmar o teste de toxicidade, indicando que o tratamento fotocatalítico com TiO_2 influenciou no crescimento das raízes. A concentração de TiO_2 que apresentou os melhores resultados foi a de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, entretanto, os resultados indicam que a fotocatalise heterogênea não deva ser utilizada como único tratamento, e sim como um pré-tratamento.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro sanitário. Dióxido de Titânio (TiO_2).
Fotocatálise Heterogênea.

CASTANHO, Mateus N. **Landfill Leachate Treatment by Heterogeneous Photocatalysis**. 2016. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

ABSTRACT

Over the years has been a production growing of solid waste, resulting in a large amount of landfill leachate. Landfill leachate has a great pollution potential, and its disposal or inappropriate treatment can pollute the soil and groundwater. The main treatment method used in Brazil is the biological, however an alternative method has been drawing the researchers' attention, such a method is heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as a catalyst. This work aims the analysis of the landfill leachate treatment with heterogeneous photocatalysis using artificial ultraviolet radiation emitted by a mercury vapor lamp and titanium dioxide (TiO_2) as a catalyst. Seven preliminary tests were performed to define a standard, and then four tests were performed with concentrations of 0.05 g.L^{-1} ; 0.10 g.L^{-1} ; 0.25 g.L^{-1} ; 0.50 g.L^{-1} ; 1.00 g.L^{-1} . For the avaluation of the results were carried out analysis of: Chemical Oxygen Demand (COD); concentrations of copper, zinc, chromium and aluminum; toxicity using *Lactuca Sativa L.* (lettuce) seeds as indicators; and Anova statistical analysis through the BioEstat 5.3 program. The COD results were not satisfactory, since they did not present a constant COD reduction. In the metals' results, the tests with the samples that received the photocatalytic treatment showed reductions of copper, zinc and aluminum, no traces of chromium were found in the samples. Toxicity analyzes showed a significant reduction in the samples treated with photocatalysis, showing that the crude landfill leachate has highest toxicity to the seeds. The contributed to confirm the toxicity test, indicating that the photocatalytic treatment with TiO_2 influenced the growth of the roots. However, the results indicated that heterogeneous photocatalysis should not be used as a single treatment, but rather as a pre-treatment. The concentration of TiO_2 with the best results was 0.25 g.L^{-1} .

Key-words: Landfill Leachate. Titanium Dioxide (TiO_2). Heterogeneous Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de fotoativação de um semicondutor.	18
Figura 2 - Reator fotocatalítico heterogêneo utilizado para o experimento.	20
Figura 3 - Variação da DQO nos primeiros sete ensaios.	26
Figura 4 - Variação da DQO nos últimos quatro ensaios.	27
Figura 5 - Concentração de cobre.....	29
Figure 6 - Concentração de zinco.	30
Figure 7 - Concentração de alumínio.	31
Figura 8- Número de sementes germinadas em 24h, 48h e 72h.....	32
Figura 9 – Comprimento das raízes.	34
Figura 10 – Biomassa fresca (MF) e a biomassa seca (MS) das plântulas.....	35
Figura 11 – Índice de crescimento relativo (ICR).	36
Figura 12 – Índice de germinação (IG).....	36
Figura 13 – Gráfico da estatística descritiva dos comprimentos das raízes.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	12
3.2 LIXIVIADO DE ATERRO	14
3.3 TRATAMENTO PARA O LIXIVIADO DE ATERRO.....	15
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	16
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 APARATO EXPERIMENTAL.....	20
4.2 CARACTERÍSTICAS E CONCENTRAÇÃO DO SEMICONDUTOR	21
4.3 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	21
4.4 CARACTERÍSTICAS DOS ENSAIOS	21
4.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	22
4.6 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE	23
4.6.1 Teste de toxicidade	23
4.6.2 Parâmetros a serem avaliados	24
4.6.3 Análise estatística do crescimento das raízes	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	26
5.2 ANÁLISE DE COBRÉ, ZINCO, CROMO E ALUMÍNIO	28
5.3 TESTE DE TOXICIDADE	32
6 CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

O ser humano, com o passar dos anos, foi criando uma cultura de consumo e, conseqüentemente, de geração de resíduos. Com a evolução das indústrias e das grandes cidades, são produzidas grandes quantidades de resíduos, dos mais diferentes compostos e muitos desses compostos são de demorada degradação na natureza. Atualmente, a geração de resíduos e sua adequada disposição final são assuntos de grande preocupação das autoridades competentes.

Segundo a ABRELPE (2014), o Brasil, em 2014, produziu 215.297 ton.dia⁻¹ de resíduos sólidos urbanos, o que resulta em 1,062 kg.hab⁻¹.dia⁻¹. De todo este resíduo gerado, apenas 58,4% obtiveram como destino final um aterro sanitário, o que representa cerca de 81 mil toneladas diárias depositadas nos aterros sanitários. No Estado do Paraná foram gerados em 2014, 8.776 ton.dia⁻¹ de resíduos sólidos urbanos, com uma média de 0,746 kg.hab⁻¹.dia⁻¹ de resíduos sólidos urbanos coletados. Destes, 70,2% foram destinados a aterros sanitários, 19,7% para aterros controlados e 10,1% para lixões.

Os resíduos sólidos que são destinados aos aterros sanitários são depositados em células e submetidos a processos de decomposição química e biológica. Como resultado de tais processos originam-se efluentes líquidos e gasosos. Os resíduos líquidos são denominados de chorume ou lixiviado de aterro sanitário e é formado pelo resíduo que se encontra no aterro, por precipitações e outros tipos de infiltrações que percolam nas células do aterro, carregando os produtos de degradação (BAUN et al., 2003).

De acordo com Clement et al. (1997), o lixiviado de aterro sanitário pode ser caracterizado como um líquido de coloração escura, de odor forte e desagradável e potencialmente patogênico e toxicológico, e pode conter em sua composição compostos orgânicos, metais potencialmente tóxicos e muitos íons. Tal efluente pode ser caracterizado como complexo, pois sua composição depende de vários fatores, como tipo de solo utilizado como cobertura das células, tipo de resíduo depositado, condições climáticas, época do ano, hidrogeologia e idade do aterro.

Existem diferentes formas de tratamento do lixiviado de aterro sanitário gerado, e nos aterros brasileiros a forma mais utilizada é a de oxidação biológica,

porém esse tratamento demanda muitos dias para que o efluente alcance os parâmetros legalmente adequados (TEIXEIRA, 1993).

Entretanto, existem outras maneiras do lixiviado de aterro sanitário ser tratado, como o método de recirculação, ser transportado para a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) em processo de codigestão, ou a utilização de processos oxidativos avançados (POA). De acordo com Nogueira e Jardim (1998), tais processos, utilizados para descontaminação e tratamento de efluentes, vêm atraindo grande atenção por serem mais sustentáveis a longo prazo, além de possuírem elevada capacidade e velocidade de degradação.

Os POAs consistem na geração e emprego de espécies transitórias, que geralmente é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), e tais radicais apresentam alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de contaminantes tóxicos em um tempo relativamente curto (ANDREOZZI et al., 2001).

Entre todos os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que é um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais, que são os catalisadores do processo. Podem ser utilizados como catalisadores substâncias como o CdS, ZnO, BiO₃ e o Fe₂O₃, entretanto o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂) (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

O processo de tratamento biológico pode ser considerado eficiente no tratamento de lixiviado de aterro novo, rico em ácidos graxos voláteis e elevado valor de DBO. Porém, vários problemas são encontrados no tratamento de lixiviado de aterro de células mais antigas, o qual geralmente apresenta reduzida disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, altas concentrações de nitrogênio amoniacal, metais potencialmente tóxicos e substâncias húmicas, além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos. Geralmente, admite-se que a permanência de compostos de alta massa molecular no lixiviado de aterro sanitário, é um dos fatores responsáveis pela redução considerável de sua biodegradabilidade (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Portanto, este trabalho visa a análise do tratamento de lixiviado de aterro sanitário via fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta artificial emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio e dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta artificial proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio e dióxido de titânio como catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando alcançar o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o lixiviado de aterro sanitário;
- Determinar a concentração ótima do catalisador;
- Analisar os teores de zinco, cobre, cromo, alumínio, DQO e temperatura;
- Avaliar a variação da toxicidade;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, após vinte e um anos de discussões no Congresso Nacional, a aprovação da Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS marcou o início de uma forte articulação institucional envolvendo os três entes federados – União, Estados e Municípios, o setor produtivo e a sociedade em geral - na busca de soluções para os problemas na gestão resíduos sólidos que comprometem a qualidade de vida dos brasileiros.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (Lei nº 12.305/2010) art. 8º estabelece uma gama de instrumentos necessários para alcançar seus objetivos, sendo que os planos de resíduos sólidos são um dos principais e mais importantes instrumentos, podendo ser elaborados em vários níveis, como o nacional, estadual, microrregional, de regiões metropolitanas ou aglomerações urbanas, intermunicipal, municipal, bem como em nível dos geradores descritos no art. 20.

Segundo o artigo 13 da Lei nº 12.305/2010, os planos de resíduos sólidos foram instituídos como instrumentos de planejamento para a estruturação do setor público na gestão dos resíduos sólidos. Esses planos trazem como inovação, que o planejamento não deve tratar apenas dos resíduos sólidos urbanos (domiciliares e limpeza urbana), e sim de uma ampla variedade de resíduos sólidos, como os resíduos domiciliares; de limpeza urbana; de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços; dos serviços públicos de saneamento; industriais; de serviços de saúde; da construção civil; agrossilvopastoris; de serviços de transportes e de mineração.

O artigo 3 da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (Lei nº 12.305/2010), disposição final ambientalmente adequada é a distribuição ordenada de resíduos sólidos em aterros sanitários, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.

A ABNT NBR 10.004/2004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser

gerenciados adequadamente. Os Resíduos de Classe I são aqueles que apresentam periculosidade, ou seja, é característica apresentada por um resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, pode apresentar inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenezidade, isto é, são aqueles que apresentam risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices ou riscos ao meio-ambiente, quando gerenciados de forma inadequada. Já o Resíduo de Classe II são resíduos não perigosos subdivididos em Classe IIA, que são os não inertes e apresentam propriedades, tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. E o Resíduo de Classe IIB são os inertes, ou seja, quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

De acordo com o Portal Brasil (2012), aterro sanitário é uma espécie de depósito no qual são descartados resíduos sólidos provenientes de residências, indústrias, hospitais e construções. Grande parte destes resíduos sólidos é formada por materiais não recicláveis. O solo é preparado para que o resíduo sólido não prejudique o meio ambiente, não cause mau cheiro, poluição visual ou a proliferação de animais. Os aterros sanitários são importantes, pois solucionam parte dos problemas causados pelo excesso de resíduos sólidos gerados nas grandes cidades.

Um projeto de aterro sanitário deve conter estudos topográficos e geológicos. Para a construção do aterro, o solo deve ser impermeabilizado, os líquidos percolados devem ser captados por drenos horizontais para tratamento e os gases liberados durante a decomposição captados por drenos verticais. O lixo deve ser compactado e coberto diariamente com camada de terra de 20 a 40 cm (SERRA et al., 1998).

3.2 LIXIVIADO DE ATERRO

Segundo Serafim et al. (2003), o lixiviado de aterro é, geralmente, um líquido escuro gerado pela degradação dos resíduos em aterros sanitários e é formado de três diferentes fontes: da umidade natural do resíduo sólido, aumentando no período chuvoso; da água de constituição da matéria orgânica, que escorre durante o processo de decomposição; e das bactérias existentes nos resíduos, que expõem enzimas, enzimas essas que dissolvem a matéria orgânica com formação de líquido.

De maneira geral, o lixiviado de aterro pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, pois sua composição depende de vários fatores como condições ambientais locais, tempo de disposição, formas de operação do aterro e características dos resíduos (CLEMENT et al., 1997).

O lixiviado de aterro é basicamente composto por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos, componentes inorgânicos, dentre os quais se destacam os elementos Ca, Mg, Na, K, , Fe, Mn, Cl, os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e HCO_3^- , e os metais potencialmente tóxicos, como por exemplo o Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn (MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PARALTA-ZAMORA, P.G., 2005).

A matéria orgânica presente no lixiviado de aterro contém quantidades significativas de substâncias húmicas e substâncias recalcitrantes; estas, por sua vez, são refratárias à biodegradação, a qual é a base para os processos mais utilizados no tratamento de lixiviado de aterro. Devido a estas características, os tratamentos convencionais têm sua eficiência limitada quando usados para tratar este lixiviado (Cassini, 2014).

O impacto produzido pelo lixiviado de aterro no meio ambiente é bastante acentuado. Estudos recentes demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100 m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PARALTA-ZAMORA, P.G., 2005).

Segundo Marques (2011), o lixiviado de aterro lançado diretamente no solo pode poluí-lo, causando alterações nas suas características físicas, químicas e

biológicas, tornando-se assim uma seria ameaça a saúde pública, sendo a contaminação por metais o principal problema. Já nos corpos hídricos, pode causar uma elevação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), redução dos níveis de oxigênio dissolvido, formação de correntes ácidas, elevada presença de coliformes, aumento da turbidez e intoxicação dos organismos presentes no ecossistema.

3.3 TRATAMENTO PARA O LIXIVIADO DE ATERRO

Existem quatro principais métodos para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, o método de recirculação, ser transportado para a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) pelo processo de codigestão, tratamento biológico através de lagoas ou a utilização de POAs.

De acordo com Gandolla (2000), o método de recirculação do lixiviado de aterro sanitário consiste na utilização da atividade biológica existente nas partes mais antigas do aterro sanitário, para tratamento do lixiviado de aterro sanitário produzido nas partes mais recentes, através da inoculação com lodo de esgoto e a recirculação de lixiviado de aterro sanitário bruto ou biológico tratado, com a adição de solução tampão e nutrientes.

A adoção de técnicas de tratamento de resíduos sólidos urbanos que incluam a recirculação de lixiviado de aterro pode representar uma aceleração do processo de estabilização da matéria biodegradável dos resíduos e tornar-se bastante atrativa tendo em vista os aspectos ambientais, promovendo melhorias no tratamento dos resíduos sólidos urbanos, revertendo-se em benefícios diretos para a proteção do solo e dos corpos de água receptores dos efluentes gerados no processo de decomposição de resíduos (CINTRA, 2003).

Segundo Castro (2001), o tratamento do lixiviado de aterro sanitário em uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) apresenta algumas vantagens, como o investimento inicial reduzido, considerando que o município já disponha de uma ETE e redução do espaço necessário para a construção do aterro sanitário, já que se utilizaria as estruturas da ETE. Tal alternativa auxilia o tratamento do lixiviado, uma vez que as características do esgoto sanitário são mais favoráveis ao tratamento biológico quando comparado as do lixiviado de aterro.

Outro ponto positivo é o fato de a vazão do esgoto afluyente do sistema de lagoas ser muitas vezes maior do que a do líquido percolado, eliminando desta forma os problemas decorrentes da variação de vazão e da concentração de lixiviado de aterro sanitário, consequências de períodos chuvosos e da decomposição dos resíduos aterrados, respectivamente (CASTRO, 2001).

Segundo Serafim et al. (2003), o processo biológico anaeróbico para tratamento de lixiviado de aterro é o tratamento mais utilizado no Brasil e este tratamento é, geralmente, composto por uma lagoa anaeróbia e, em seguida, por três lagoas facultativas. Tal tratamento caracteriza-se pela simplicidade, eficiência e baixo custo, em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas. Por conta do clima favorável, como por exemplo temperatura e insolação elevadas, simples operação e necessidade de poucos ou nenhum equipamento, tal sistema é bastante indicado para a utilização no Brasil.

De acordo com Ferreira et al. (2001), a ausência de oxigênio é a principal característica da lagoa anaeróbia. Tais lagoas possuem profundidade de 2,0 a 4,0 m, e podem ocupar áreas menores do que as lagoas aeróbias ou facultativas. A remoção de DBO na lagoa anaeróbia fica em torno de 50% e podem ser eficientes sistemas para reduzir a carga orgânica em etapas subseqüentes de tratamento de lixiviado de aterro (de lagoas aeradas, por exemplo). Os processos anaeróbios têm se mostrado eficientes na remoção de metais na forma de sulfetos, além de reduções significativas de DQO. Os processos anaeróbios são mais eficientes no tratamento de lixiviado de aterro sanitário novo. Apesar disto, podem ser obtidos resultados que sejam suficientes para assegurar um tratamento adequado ao lixiviado de aterro sanitário em aterros sanitários.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Nos últimos anos, os POAs apareceram como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente devido a sua alta eficiência em degradar os substratos resistentes. Tais processos permitem a rápida e

indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização (TIBURTIUS et al, 2005).

Os POAs vêm sendo estudados com certa frequência e utilizados na destruição da estrutura química de compostos recalcitrantes que devem ser tratados por tecnologias não biológicas. Diferente daqueles em que somente ocorre uma separação de fases, os métodos baseados na destruição química, quando desenvolvidos corretamente, proporcionam a completa dos eliminação poluentes (SAUER, 2006)

Os POAs consistem em processos físico-químicos resultando em alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos que envolvem a geração e utilização de agentes oxidantes fortes, principalmente os radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Devido ao alto poder oxidante dos radicais hidroxila, os POAs têm sido utilizados com um interesse crescente. A característica que todos os POAs apresentam é o uso de radicais livres reativos, principalmente os radicais de hidroxila, que podem ser gerados por vários métodos, incluindo processo com H_2O_2 , ozônio, ou reações induzidas pela luz (TARR, 2003).

Segundo Nogueira e Jardim (1998), os POAs apresentam-se sob duas formas, o sistema homogêneo e o heterogêneo. O sistema homogêneo é o processo em que os radicais de hidroxila são gerados sem a participação de radiação ultravioleta, já nos sistemas heterogêneos a radiação ultravioleta faz-se necessária. Entre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea. Tal processo utiliza a radiação ultravioleta, que pode ser de origem natural como a solar ou de origem artificial como a lâmpada de mercúrio, para a geração de redox induzidas na superfície de semicondutores minerais, que são os catalisadores do processo, como o TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 e ZnO .

Dentre os catalisadores existentes, o dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por não ser tóxico, possuir baixo custo, ser insolúvel em água, possuir foto-estabilidade, apresentar estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

A fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , por fótons com energia maior ou igual à energia do “band gap” (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron do semicondutor para provocar a transição eletrônica). Desse modo, sob

irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Figura 1) (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

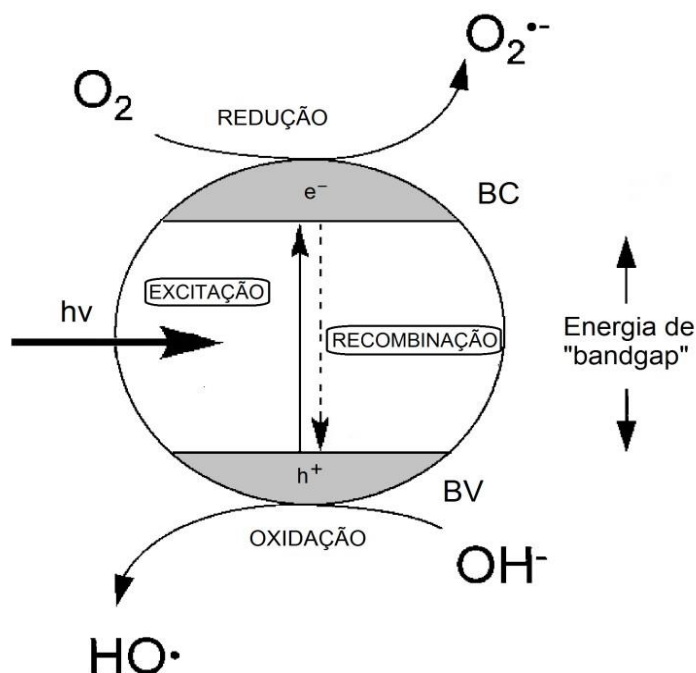


Figura 1 - Esquema de fotoativação de um semicondutor.
Fonte: Adaptado de Ferreira (2004).

Para ativar o TiO_2 é necessária uma energia de cerca de 3,2 eV, o que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Segundo Kunz et al (2002), quando o catalisador é exposto a luz ultravioleta, atinge um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um par elétron/lacuna (e^- , h^+). As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação na lacuna (Equação 1), e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, através de um processo bastante viável.



Com iluminação, fótons são absorvidos por partículas do semicondutor que podem excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando elétrons e lacunas. Quando formado o par elétron/lacuna, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula gerando sítios oxidantes e redutores (POULIOS; AETOPOULOU, 1999). Nestes sítios oxidantes é que ocorre a oxidação de uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que a redução de espécies presentes passa-se nos centros redutores sobre a superfície do óxido (SAUER, 2006).

Estudos mais recentes demonstraram que o mecanismo de degradação não se dá somente através do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\bullet\text{O}_2$, $\bullet\text{HO}_2$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (KUNZ et al, 2002).

Nos resultados obtidos por Morais, Sirtori e Peralta-Zamora (2005), os testes foram realizados em condições otimizadas e as amostras de lixiviado de aterro sanitário foram submetidas ao processo fotocatalítico. Os resultados demonstram modificações relevantes na matriz do lixiviado de aterro sanitário, as quais se traduzem em redução de DQO. É importante salientar que para tratamentos de 60 min, a DQO foi reduzida em 40%. Na ausência de pré-tratamento, o processo biológico aplicado por 72 h permitiu uma redução de carga orgânica (DQO) da ordem de 20%, enquanto que em amostras pré-tratadas a redução alcançou valores próximos a 80%.

De acordo com Parra et al. (2002), cada tipo de molécula orgânica exige uma concentração ótima de TiO_2 para sofrer degradação através do processo fotocatalítico. Na literatura existem faixas de concentrações de TiO_2 para o tratamento de diferentes tipos de substratos. Entretanto, para o lixiviado de aterro, que além de ter alta carga orgânica e inorgânica, apresenta elevada turbidez, nenhuma previsão teórica, disponível até o momento, pode substituir a avaliação experimental do conjunto efluente-semicondutor-sistema de reação-temperatura-pH.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Um béquer de vidro de 600 ml de capacidade com 400 ml de lixiviado de aterro sanitário foi colocado sobre agitador magnético a 10 cm da lâmpada de mercúrio (Figura 2). Para o controle de temperatura foi adaptado um banho dentro da caixa em um recipiente com água e gelo, adicionado em intervalos de 30 minutos, tal controle foi necessário devido ao calor gerado pela lâmpada. Como fonte de radiação ultravioleta foi utilizado uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W sem bulbo. A caixa contendo a lâmpada de vapor de mercúrio possui 50 cm de altura, 33 cm de largura e 32 cm de profundidade.

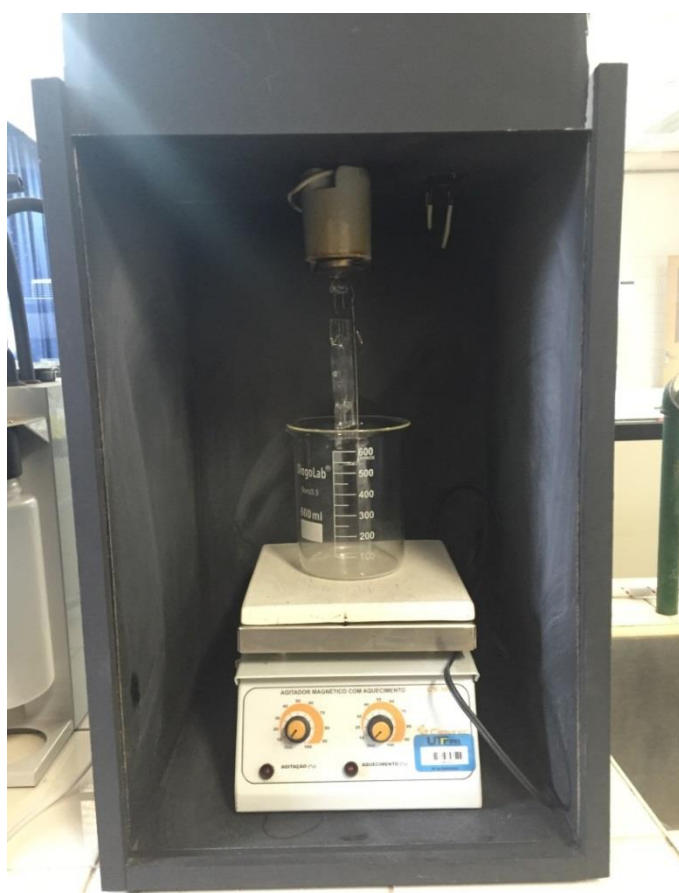


Figura 2 - Reator fotocatalítico heterogêneo utilizado para o experimento. Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERÍSTICAS E CONCENTRAÇÃO DO SEMICONDUTOR

Nos experimentos foi utilizado como catalisador o TiO_2 P-25 da Degussa® apresentando as seguintes características: 80% anatase e 20% rutilo, pó branco e inodoro, área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho médio das partículas de aproximadamente 21nm. Foram testados 0,05 g; 0,10 g; 0,25 g; 0,50 g; 1,00 g por litro de lixiviado de aterro.

4.3 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Todos os estudos envolveram amostras de lixiviado de aterro sanitário provenientes do aterro sanitário do município de Cascavel, Paraná. As amostras foram coletadas antes do tratamento biológico com auxílio de balde e estocadas em recipientes de polietileno, armazenadas em refrigerador (temperatura de 4°C), e para serem empregadas nos estudos de tratamento. As amostras foram aclimatadas ao ambiente.

4.4 CARACTERÍSTICAS DOS ENSAIOS

Foram realizados 12 ensaios fotocatalíticos no lixiviado de aterro sanitário, e as características de cada ensaio encontram-se na Tabela 1. Cada ensaio foi realizado de maneira diferente quanto à: concentração de TiO_2 ; nos processos pré-tratamento; durante o tratamento e no pós tratamento. Todas as centrifugações foram realizadas antes do tratamento, a 5000 rpm e durante 5 minutos, e nas filtrações foram utilizadas membranas de porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Os processos de aeração, tanto a com ponteira de pedra pome quanto a sem a ponteira, foram realizados durante o tratamento. Todos os experimentos foram realizados em batelada.

Tabela 1 – Características dos ensaios realizados.

Ensaio	Concentração de TiO ₂ (g.L ⁻¹)	Procedimentos utilizados nos ensaios
1	1	Filtrada após o tratamento
2	1	Centrifugada
3	1	TiO ₂ do laboratório de engenharia de alimento e centrifugada
4	1	Centrifugada e aerada
5	0,5	Centrifugada, aerada e filtrada após o tratamento
6	0,1	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome
7	0,05	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome
8	0,5	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome
9	0,25	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome
10	0,1	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome
11	0,05	Centrifugada e aerada com ponteira de pedra pome

Fonte: Autoria própria.

4.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Os parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do lixiviado de aterro sanitário encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos e metodologia de análise.

Parâmetros	Método de Análise	Referência
Demanda Química de Oxigênio (mg.L ⁻¹)	Espectrofotômetro	EATON et al. (2005)
Cobre, Zinco, Cromo e Alumínio	Espectrofotômetro de Absorção Atômica	EATON et al. (2005)

Fonte: Adaptado de Kreutz (2012)

Os teores de cobre, zinco, cromo e alumínio foram obtidos com análises realizadas ao final do tratamento nos ensaios 8; 9; 10; 11; e no lixiviado de aterro bruto . Os diferentes tempos de coleta da amostra de lixiviado de aterro para as

medições de DQO e temperatura, sendo esta mantida em uma faixa de 30° a 35°, estão especificados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tempo de coleta das amostras para análise de DQO e medição da temperatura nos diferentes ensaios.

Ensaio	Tempo de coleta das amostras para análise de DQO e medição da temperatura (hora)															
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	-	-	
1	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	-	-	
2	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	-	-	
3	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	-	-	
4	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8	9	10	
5	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
6	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
7	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
8	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
9	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
10	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	
11	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	-	-	-	-	

Fonte: Autoria própria.

4.6 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE

4.6.1 Teste de toxicidade

Na realização do teste utilizou-se placas de Petri de vidro, com 100 mm de diâmetro e 15 mm de altura e em cada placa foram colocados dois filtros de papel estéril. As amostras de lixiviado de aterro sanitário utilizadas foram as obtidas ao final do tratamento nos ensaios 8; 9; 10; 11; e no lixiviado de aterro bruto, foram adicionados 3 mL da amostra em cada placa e foi realizado um controle apenas com 3,0 mL de água destilada. Em seguida, 20 sementes de *Lactuca Sativa L.* (alface) foram distribuídas sobre o papel e as placas foram colocadas em uma câmara de germinação tipo BOD em temperatura de 20°C e fotoperíodo de 12 horas. O teste foi realizado durante um período de 72 horas e em triplicata.

4.6.2 Parâmetros a serem avaliados

Para a análise do parâmetro de germinação (GE) foi contabilizado o número de sementes germinadas em cada placa após 24 h, 48 h e 72 h. Após 72 h foram realizadas as medidas do comprimento das raízes das plântulas com paquímetro, obtendo-se o comprimento das raízes (CR).

Após 72 h, as plântulas de cada placa foram agrupadas e pesadas, para mensurar a biomassa fresca da planta (MF). Em seguida, as plântulas agrupadas foram colocadas durante 24 h em estufa 45 ± 2 °C para obtenção dos dados de massa seca total (MS).

O índice de crescimento relativo (ICR) foi obtido por meio da seguinte Equação 1 (YOUNG et al, 2012):

$$ICR = CRA / CRC \quad \text{(Equação 1)}$$

Sendo:

CRA = comprimento de raízes da amostra

CRC = comprimento de raízes no controle com água destilada

Já o índice de germinação (IG) foi obtido por meio da Equação 2 (YOUNG et al, 2012):

$$IG (\%) = ICR \times \left(\frac{SGA}{SGC} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

SGA = número de sementes germinadas da amostra

SGC = número de sementes germinadas no controle com água destilada

4.6.3 Análise estatística do crescimento das raízes

Com as medidas das raízes de cada plântula, foi realizado um teste estatístico Anova não paramétrica de Kruskal-Wallis e como o resultado de tal teste foi $p < 0,05$, foi realizado um teste estatístico de Dunn. Todos os testes foram realizados por meio do software BioEstat 5.3. As hipóteses levantadas foram:

H_0 = As diferentes amostras utilizadas no teste de toxicidade não influenciam no crescimento das raízes das plântulas. $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6$

H_1 = As diferentes amostras utilizadas no teste de toxicidade influenciam no crescimento das raízes das plântulas. $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4 \neq \mu_5 \neq \mu_6$

O H_0 será aceito se $p > 0,05$, caso contrário, H_0 será rejeitado e H_1 será aceito. Em resultados não significativos (ns), o H_0 será aceito.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Para a definição das concentrações de TiO_2 e dos diferentes processos de tratamento a serem utilizados nos testes, foram realizados sete ensaios preliminares (Figura 3). Os resultados da análise da DQO não apresentaram um padrão, resultando em uma inconstância dos valores e, sendo assim, impossibilitada a realização de uma curva de decaimento ou uma curva de tendência deste parâmetro.

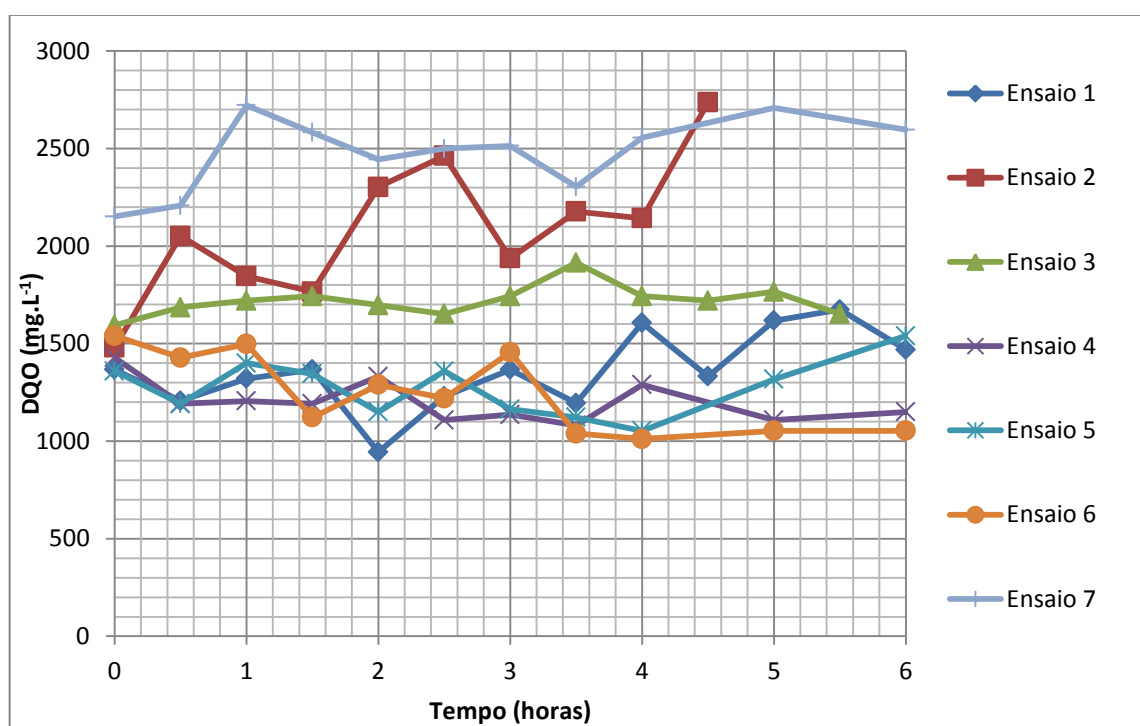


Figura 3 - Variação da DQO nos primeiros sete ensaios.
Fonte – Autoria própria.

Posteriormente à análise dos resultados preliminares, foi estabelecido um padrão para a realização dos experimentos seguintes e as concentrações de TiO_2 a serem utilizadas. O padrão escolhido foi o de que em todos os testes a amostra bruta de lixiviado de aterro sanitário seria centrifugada e seria utilizada a pedra pome

na saída da tubulação do aerador para uma aeração mais homogênea e eficiente. As concentrações utilizadas nos testes 8; 9; 10; e 11 foram de 0,5; 0,25; 0,1e 0,05, respectivamente. Os resultados dos ensaios 8; 9; 10; e 11 apresentam-se na (Figura 4).

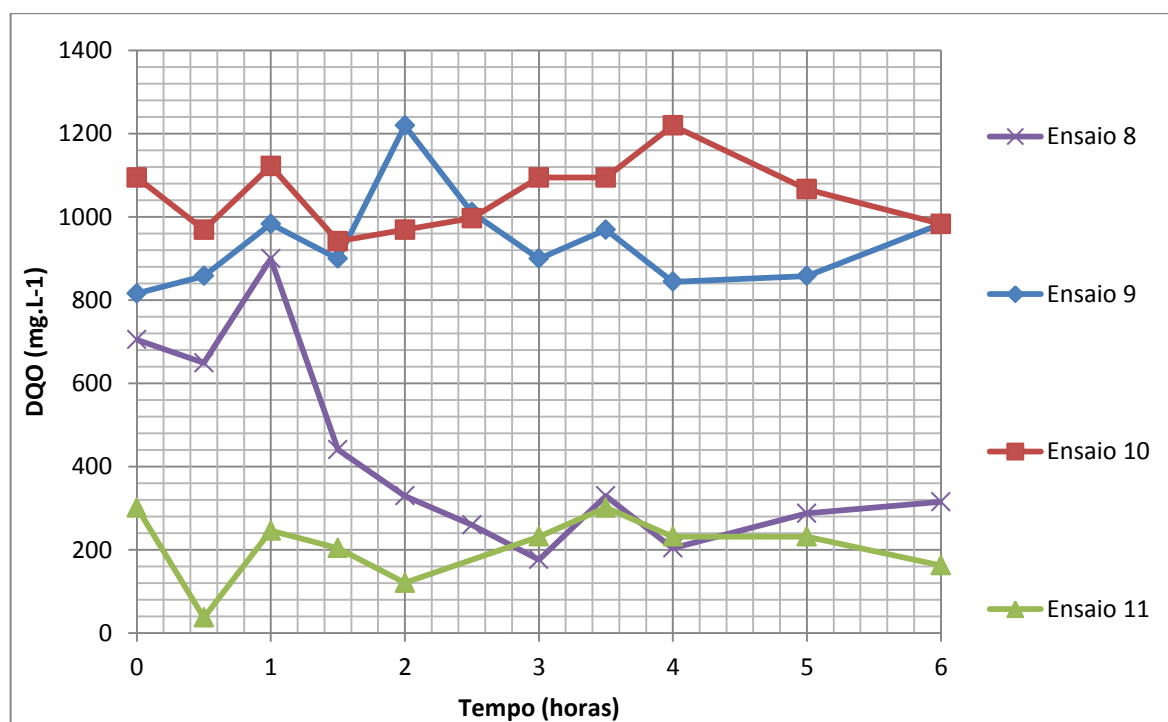


Figura 4 - Variação da DQO nos últimos quatro ensaios.
Fonte – Autoria própria.

Tais ensaios também não apresentaram resultados satisfatórios em relação à DQO. Com isso, também não foi possível determinar uma curva de tendência da DQO em relação ao tempo de tratamento. Dentre todos os analisados, o ensaio 8 foi o que apresentou o melhor resultado, com uma eficiência na redução de DQO total de 55,25%, entretanto a DQO mostrou dois picos, o primeiro após uma hora de tratamento e o segundo após três horas e meia de tratamento. Após o pico das 3 horas e meia, houve um leve decaimento na quarta hora, mas voltou a subir levemente nas horas seguintes.

Um fato interessante ocorreu na maioria dos ensaios, exceto nos ensaios 4; 6; e 11, a DQO apresentou pelo menos uma leitura maior do que a leitura no tempo zero. Destacam-se os ensaios 2; 8; e 9 em que os picos de DQO foram realmente muito superiores aos valores no tempo zero, ou seja, antes do início do tratamento.

De acordo com os resultados de Morais et al. (2006), o tratamento fotocatalítico com o TiO_2 apresentou uma degradação da fração orgânica mais resistente, cuja representação é em DQO, e as transformou em uma espécie de maior degradabilidade, representada pela DBO. O melhor tratamento foi obtido com uma concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de solução, apresentando uma redução de 40% da DQO.

Já nos resultados apresentados por Morais (2005), a concentração de maior eficácia foi de 0,4g de TiO_2 por litro de lixiviado de aterro, apresentando uma redução de 39,7% na carga de DQO.

Com isso, apesar dos dois estudos terem apresentado uma muito próxima, cada estudo apresentou uma concentração ótima de TiO_2 , apesar do lixiviado de aterro ser proveniente do mesmo local, expondo assim a complexidade de tratamento deste efluente.

5.2 ANÁLISE DE COBRE, ZINCO, CROMO E ALUMÍNIO

Segundo Kirkby e Römheld (2007), os micronutrientes absorvidos do solo pela planta desempenham papel fundamental na resistência a estresses abióticos e bióticos, como resistência a doenças e pragas. Além disso, os micronutrientes são considerados vitais para o crescimento reprodutivo das plantas e saúde de seres humanos, animais e plantas. Os metais cobre, zinco e cromo estão entre os micronutrientes e é de grande importância saber suas concentrações no solo para evitar problemas de deficiência ou toxidez.

O cobre tem como principais funções o envolvimento no transporte de elétrons na fotossíntese, no crescimento reprodutivo (indução ao florescimento, polinização, estabelecimento do fruto) e de constituinte de enzimas (metaloproteínas). O zinco possui como principais funções a ativação de enzimas, envolvimento na tolerância ao estresse, envolvimento no crescimento reprodutivo (indução ao florescimento, polinização, estabelecimento do fruto) e constituinte de paredes celulares e membranas. Já o cromo, não desempenha nenhum papel no metabolismo das plantas, mas ele é essencial para o homem e os animais, que o ingerem através das plantas (KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V., 2007).

Enquanto o zinco e o cobre são elementos essenciais para o desenvolvimento das plantas, de acordo com Rout, Samantaray e Das (2001), a contaminação por alumínio é um importante limitador de crescimento para as plantas em muitos solos ácidos, particularmente quando o pH é 5,0 ou menor. Diferentes tolerâncias à toxicidade por alumínio oferecem diferentes sintomas morfológicos e fisiológicos. As principais consequências nas estruturas e funções das raízes são na divisão celular, diminuição da respiração das raízes e captação e uso de alguns nutrientes, principalmente cálcio e fósforo.

As análises de cobre, zinco, cromo e alumínio foram realizadas com os ensaios 8, 9, 10 e 11 e com o lixiviado de aterro bruto. O cromo não foi detectado em nenhuma das amostras.

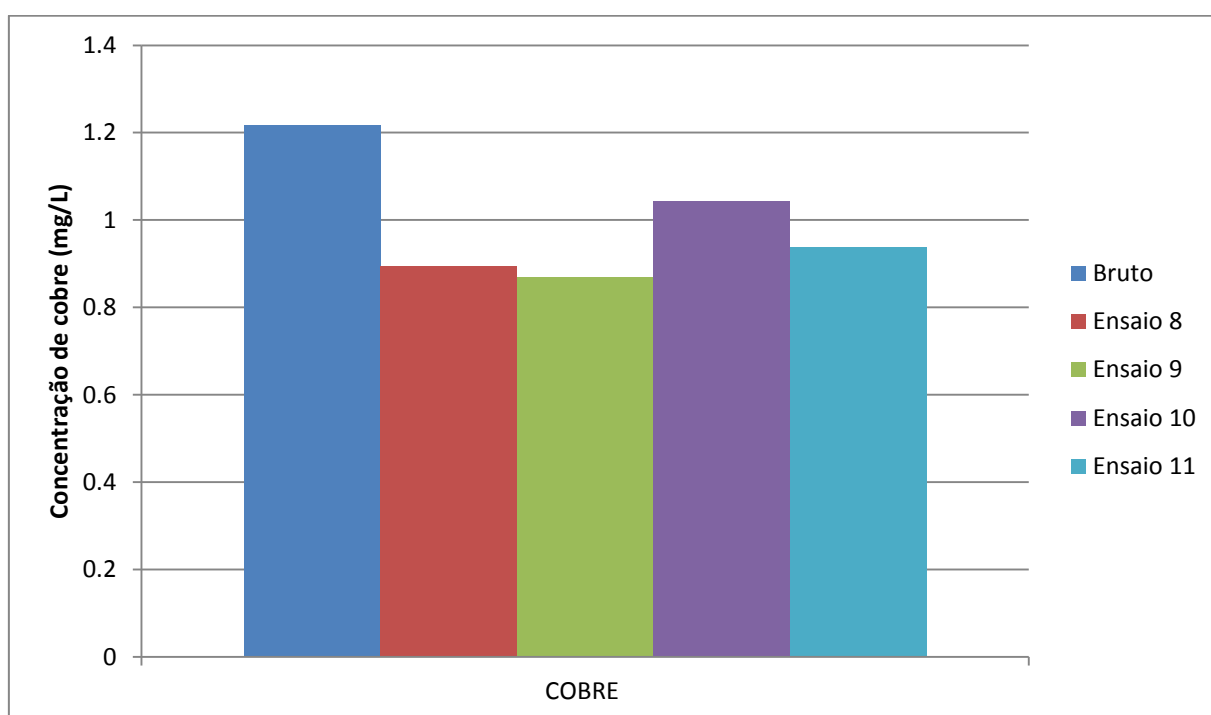


Figura 5 - Concentração de cobre.
Fonte: Autoria própria.

De acordo com os testes realizados, as concentrações de cobre (Figura 5) foram de $1,21 \text{ mg.L}^{-1}$ para o lixiviado de aterro bruto; de $1,05 \text{ mg.L}^{-1}$ para o ensaio 10; de $0,94$ para o ensaio 11, de $0,89$ para o ensaio 8 e de $0,87 \text{ mg.L}^{-1}$ para o ensaio 9. Todos os ensaios apresentaram uma redução em relação à concentração de

cobre no lixiviado de aterro bruto. Essa redução foi de 14,35% no ensaio 10, de 22,98% no ensaio 11; de 26,53% no ensaio 8 e de 28,57% no ensaio 9.

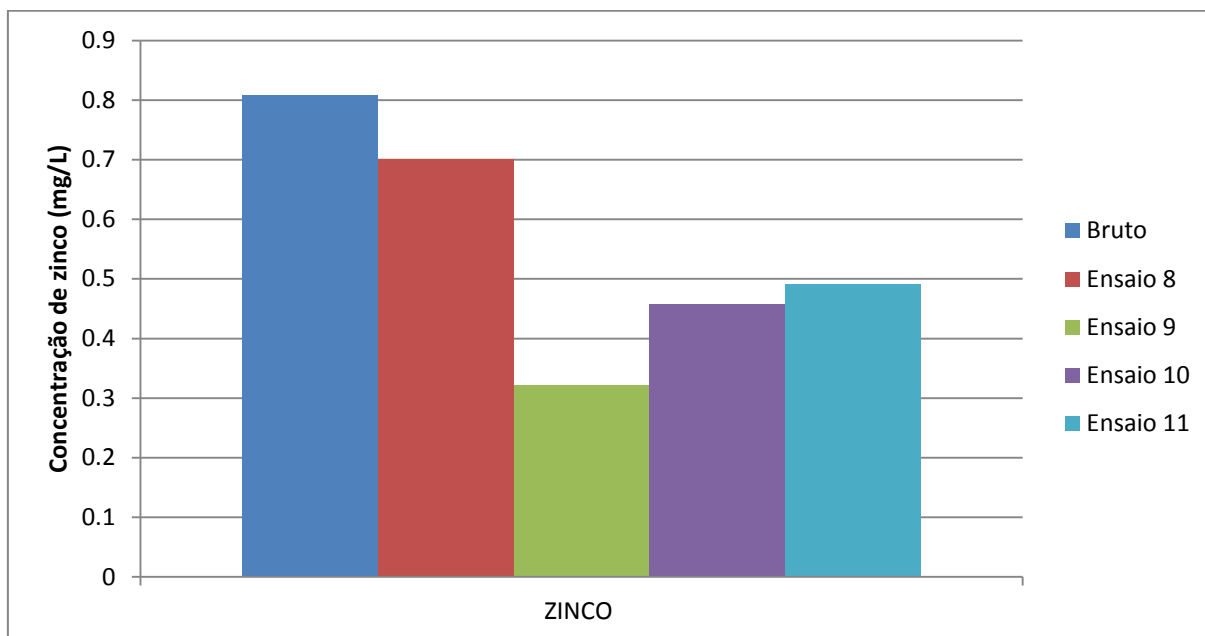


Figure 6 - Concentração de zinco.

Fonte: Autoria própria.

Em relação ao zinco (Figura 6), o lixiviado de aterro bruto apresentou a maior concentração deste metal ($0,81 \text{ mg.L}^{-1}$). O ensaio 8 apresentou a segunda maior concentração ($0,73 \text{ mg.L}^{-1}$), seguido pelo ensaio 11 ($0,49 \text{ mg.L}^{-1}$), pelo ensaio 10 ($0,46 \text{ mg.L}^{-1}$) e pelo ensaio 9 ($0,32 \text{ mg.L}^{-1}$). O ensaio 8 mostrou uma redução de 13,28% da concentração de zinco em relação ao lixiviado de aterro bruto, seguido pelo ensaio 11 (39,1%), pelo ensaio 10 (43,34%) e pelo ensaio 9 (60,15%).

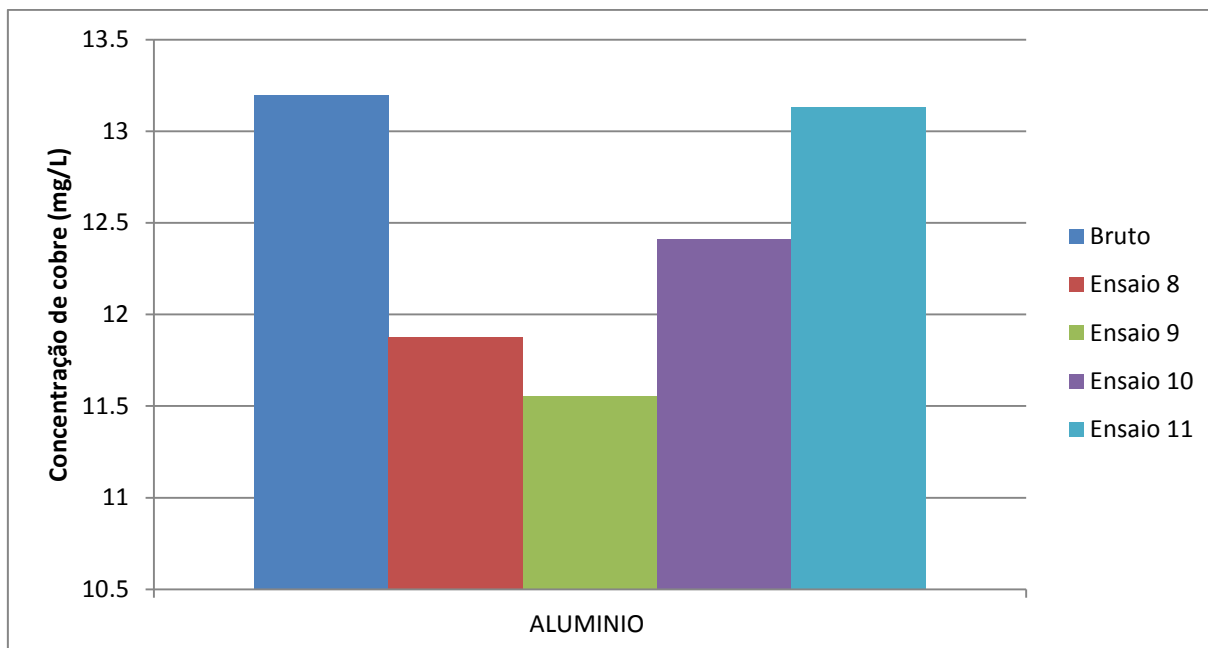


Figure 7 - Concentração de alumínio.
Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Figura 7 mostra o lixiviado de aterro bruto apresentou a maior concentração de alumínio ($13,19 \text{ mg.L}^{-1}$), e foi seguido pelo ensaio 11 ($13,13 \text{ mg.L}^{-1}$), pelo ensaio 10 ($12,41 \text{ mg.L}^{-1}$), pelo ensaio 8 ($10,02 \text{ mg.L}^{-1}$) e pelo ensaio 9 ($11,55 \text{ mg.L}^{-1}$). O ensaio que apresentou a maior redução da concentração de alumínio foi o ensaio 9 (12,5%), o segundo foi o ensaio 8 (10,02%), seguido pelo ensaio 10 (5,98%) e pelo ensaio 11 (0,49%).

De acordo com a resolução CONAMA n° 430 que dispõe sobre os padrões de lançamentos dos efluentes, a concentração máxima de cobre é de 1 mg.L^{-1} , ou seja, o lixiviado de aterro bruto e o ensaio 10 estão fora do padrão estabelecido por lei. Já a concentração máxima estabelecida para o zinco é de 5 mg.L^{-1} e nenhuma amostra apresentou concentrações maiores do que a estabelecida. Tal resolução não apresenta valores para lançamento de alumínio.

O lixiviado de aterro bruto apresentou as maiores concentrações de cobre, zinco e alumínio, indicando que o tratamento fotocatalítico com o TiO_2 produziu reduções significativas na concentração destes metais presentes no lixiviado de aterro. Os ensaios 8; 9; e 11, apresentaram resultados significativos na redução da concentração de cobre, pois com o tratamento as amostras apresentaram uma concentração abaixo da estabelecida por lei. O ensaio que apresentou os melhores resultados foi o ensaio 9, tal ensaio apresentou as maiores reduções em todos os

metais analisados. O ensaio 9 foi tratado com uma concentração de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

5.3 TESTE DE TOXICIDADE

De acordo com Walsh et al. (1991), os efeitos biológicos dos contaminantes dos efluentes podem ser detectados através do teste de toxicidade com plantas vasculares. A análise quantitativa do número de sementes germinadas está presente na Figura 8. As observações e contagens foram realizadas após 24 horas, 48 horas e 72 horas do início do teste.

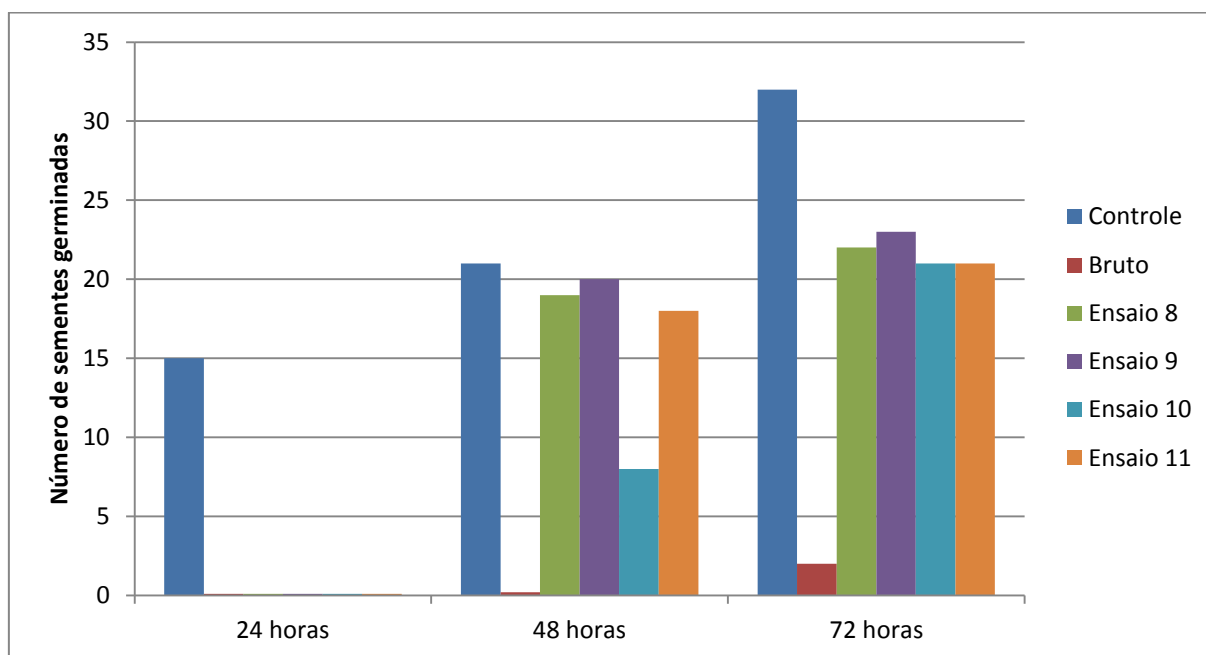


Figura 8– Número de sementes germinadas em 24h, 48h e 72h.

Fonte – Autoria própria.

Pode-se observar que nas primeiras 24 horas de análise somente as sementes expostas à água destilada brotaram, ou seja, somente as sementes do controle. Nas amostras de controle, ocorreu a germinação de 15 sementes. Com isso, estima-se que o lixiviado de aterro causa um retardo no brotamento das

sementes de alface, até mesmo nas amostras que sofreram o tratamento fotocatalítico com o TiO_2 .

Com 48 horas, houve um aumento expressivo na quantidade de germinação em todas as amostras, exceto na que continha a solução de lixiviado de aterro bruta. A amostra de controle apresentou 21 sementes germinadas; seguido pelo teste com o ensaio 9 que apresentou 20; pelo teste com o ensaio 8 que apresentou 19; pelo teste com o ensaio 11 que apresentou 18; e pelo teste com o ensaio 10 que apresentou apenas 8 sementes germinadas. O teste com o lixiviado de aterro sanitário bruto não apresentou germinação.

Ao final do teste, ou seja, após as 72 horas, o teste controle apresentava 32 sementes germinadas, seguida pelo teste com o ensaio 9 com 23 germinações; pelo teste com o ensaio 8 com 22 e pelos testes com os ensaios 10 e 11, ambos com 21 germinações. O teste com o lixiviado de aterro bruto apresentou apenas 2 germinações ao final das 72 horas.

O resultado quantitativo do número de sementes germinadas sugere que o do tratamento fotocatalítico diminuiu significativamente a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário. Os testes em que foram utilizadas amostras tratadas mostraram um aumento significativo do brotamento das sementes de alface em comparação com o teste que utilizou o lixiviado de aterro sanitário bruto. O ensaio que indicou a menor toxicidade para a germinação das sementes foi o ensaio 9.

No gráfico de comprimento das raízes (Figura 9) observa-se que na amostra de controle houve o maior desenvolvimento das raízes com 22 mm, em seguida veio o teste com o ensaio 9 (18,7 mm), o teste com o ensaio 8 (12,9 mm), o teste com o ensaio 11 (7,5 mm), o teste com o ensaio 10 (6,5 mm) e o teste com o lixiviado de aterro bruto (0,4 mm).

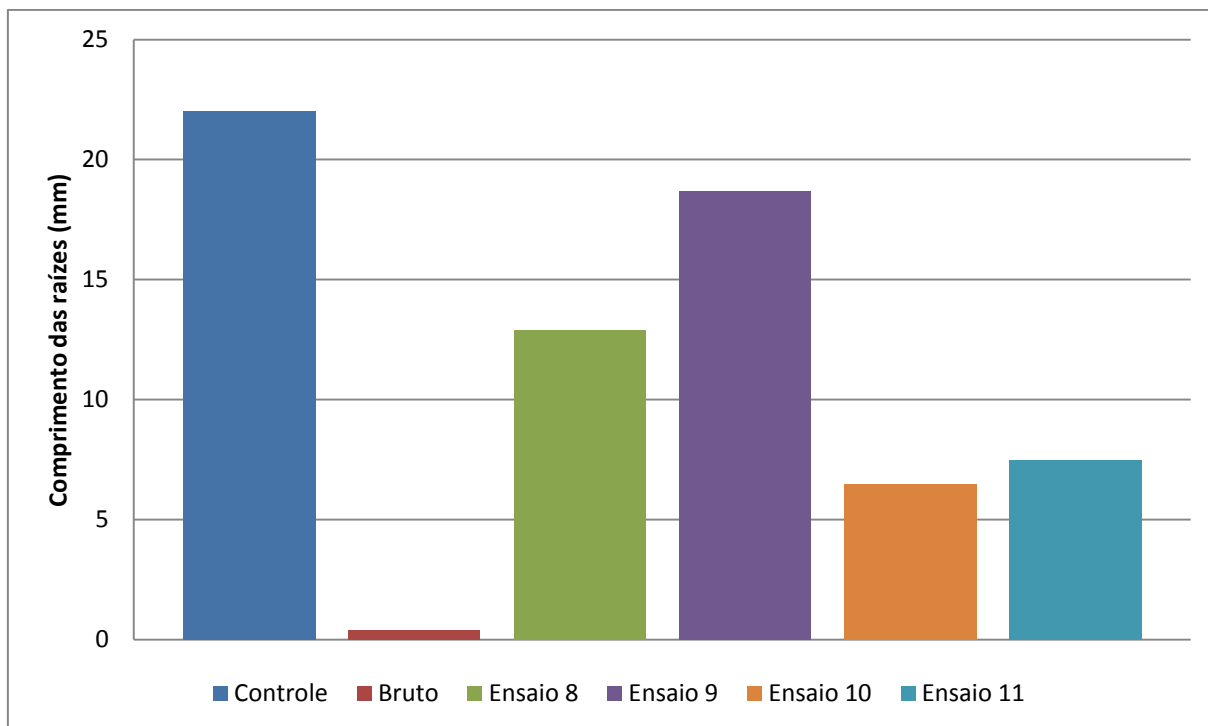


Figura 9 – Comprimento das raízes.
Fonte – Autoria própria.

Este resultado sugere que além de obter o maior número de germinações, o tratamento realizado no ensaio 9 também permitiu que as raízes se desenvolvessem mais. Outro fato é que apesar de os testes com os ensaios 10 e 11 apresentarem o mesmo número de germinações, as raízes do teste com o ensaio 11 desenvolveram-se mais do que as do ensaio 10. Sendo assim, o lixiviado de aterro bruto influencia mais negativamente não só na germinação, como também no desenvolvimento das raízes.

Além de apresentar o maior número de sementes germinadas, o teste com água destilada e com o ensaio 9 também obtiveram os melhores resultados em termos de biomassa fresca (MF) e biomassa seca (MS) (Figura 10).

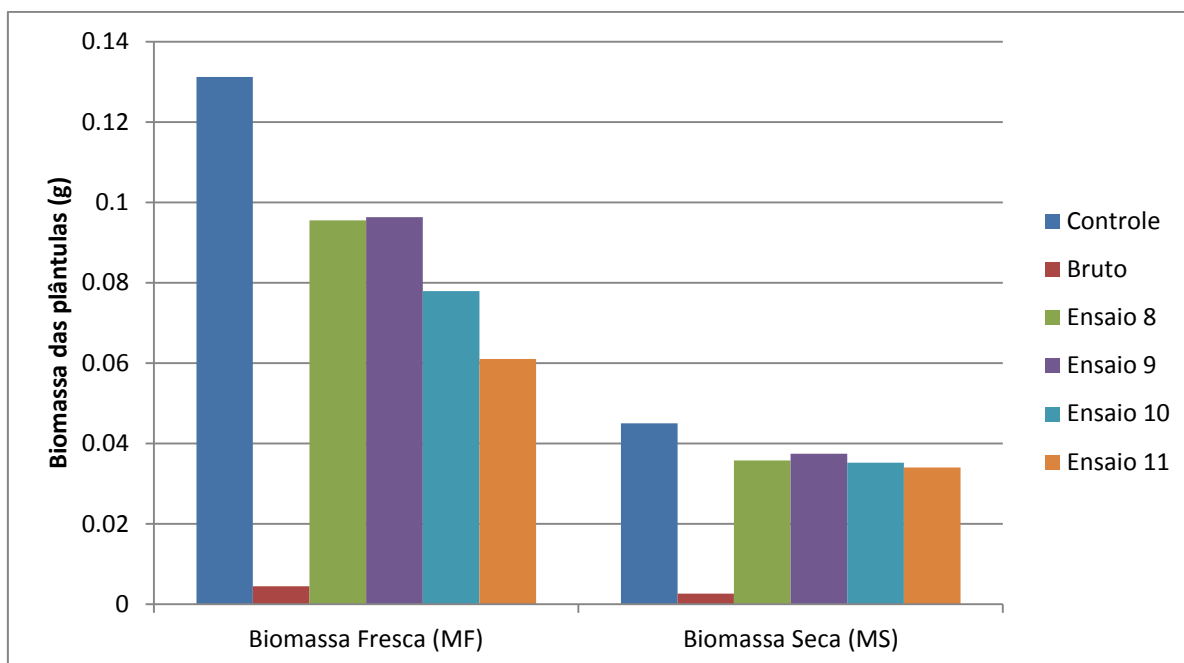


Figura 10 – Biomassa fresca (MF) e a biomassa seca (MS) das plântulas.
Fonte – Autoria própria

Nos resultados obtidos, destaca-se o do teste com o ensaio 8, que apresentou uma massa muito próxima ao teste com o ensaio 9, 0,0955 e 0,0963 respectivamente. Já o teste com o ensaio 10, que apesar de apresentar o comprimento das raízes menor do que o do teste com o ensaio 11 apresentou biomassa fresca (MF) e biomassa seca (MS) maior. Além disso, o teste com o lixiviado de aterro bruto mais uma vez apresentou os menores resultados.

Como em todos os resultados anteriormente apresentados, nos de índice de crescimento relativo (ICR) (Figura 11) e índice de germinação (IG) (Figura 12), o que apresentou o melhor resultado foi o teste com o ensaio 9 com 0,85 e 61,09%, respectivamente, e seguido pelo teste com o ensaio 8 (0,58 (ICR) e 40%(IG). Em ambos os índices, o teste com o ensaio 11 (0,341 (ICR) e 22,37% (IG)) obteve melhor resultado do que o teste com o ensaio 10 (0,295 (ICR) e 19,4% (IG)), e como em todas as análises de toxicidade, o teste com o lixiviado de aterro bruto obteve o menor resultado (0,018 (ICR) e 0,11% (IG)).

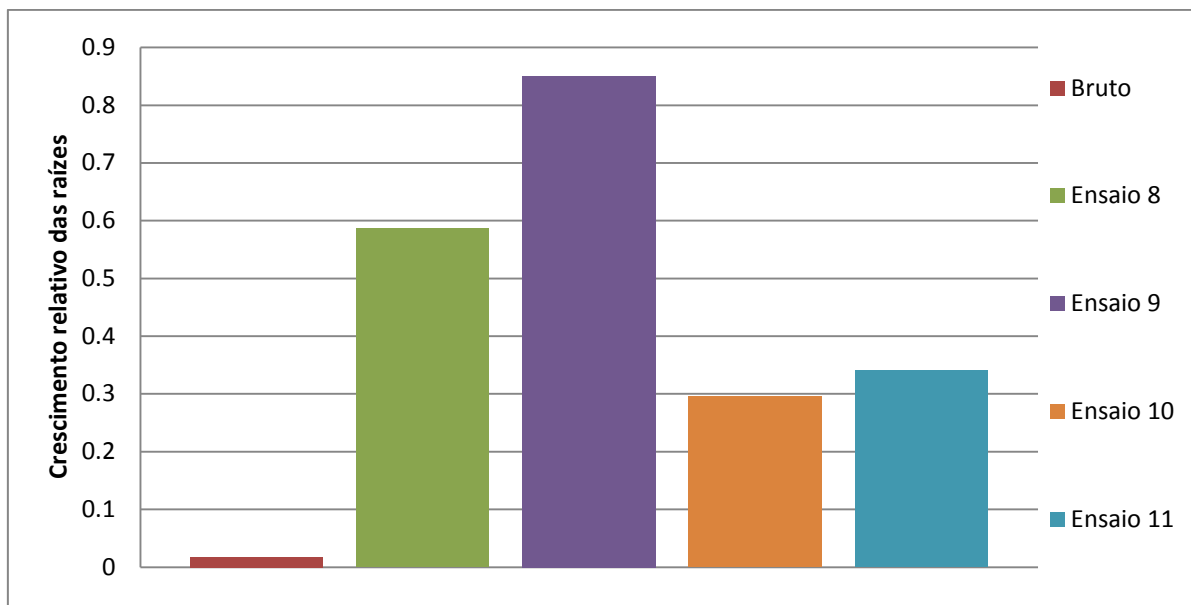


Figura 11 – Índice de crescimento relativo (ICR).

Fonte – Autoria própria.

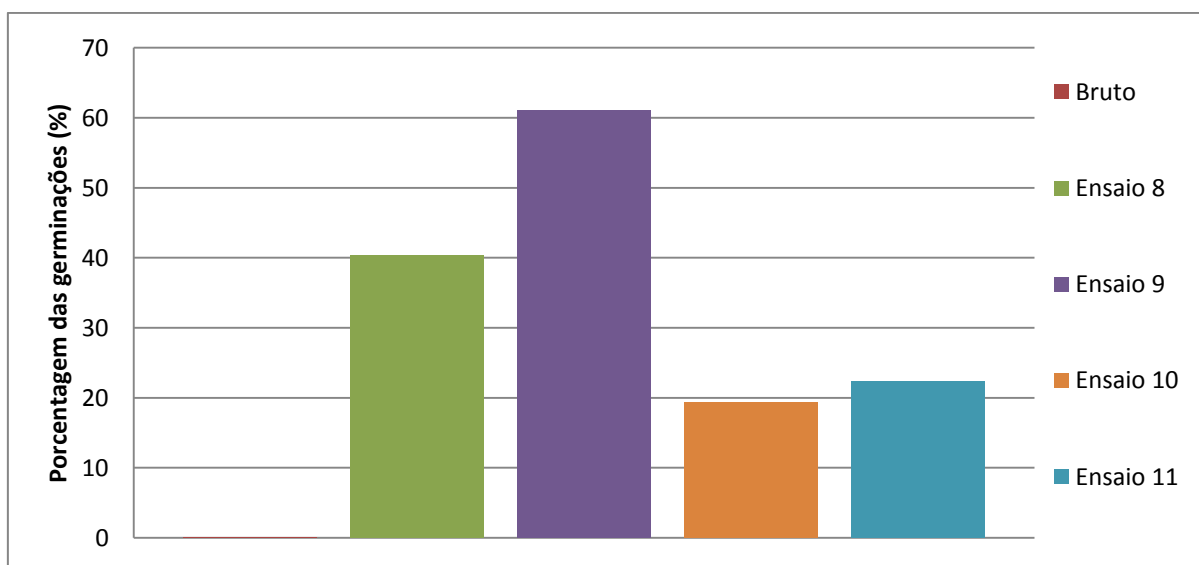


Figura 12 – Índice de germinação (IG).

Fonte – Autoria própria.

Com os resultados dos testes de toxicidade, nota-se que os tratamentos com fotocatalise obtiveram grande relevância na redução da toxicidade do lixiviado de aterro bruto. O ensaio que apresentou os melhores resultados foi o ensaio 9, seguido pelos testes com o ensaio 8, com concentrações de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ respectivamente. Os testes com o lixiviado de aterro sanitário bruto apresentaram os piores resultados, ratificando a tese de que o tratamento fotocatalítico apresentou

influência direta na redução da toxicidade, pois todas as amostras que sofreram algum tipo de tratamento obtiveram resultados melhores e muito superiores aos testes com o lixiviado de aterro bruto.

As análises estatísticas do comprimento das raízes resultaram em um $p < 0,05$, com isso foi necessário um teste a posteriori de Dunn (Quadro 1).

Comparações (método de Dunn)	p
Controle e Bruto	ns
Controle e Ensaio 8	ns
Controle e Ensaio 9	ns
Controle e Ensaio 10	< 0.05
Controle e Ensaio 11	< 0.05
Bruto e Ensaio 8	ns
Bruto e Ensaio 9	ns
Bruto e Ensaio 10	ns
Bruto e Ensaio 11	ns
Ensaio 8 e Ensaio 9	ns
Ensaio 8 e Ensaio 10	< 0.05
Ensaio 8 e Ensaio 11	ns
Ensaio 9 e Ensaio 10	< 0.05
Ensaio 9 e Ensaio 11	< 0.05
Ensaio 10 e Ensaio 11	ns

Quadro 1 – Comparação estatística dos resultados de crescimento das raízes das plântulas.
Fonte: Autoria própria.

O resultado estatístico das comparações do teste bruto com os demais testes resultou em não significativo, ou seja, que não há influência das soluções nos crescimentos quando comparadas com o teste com o lixiviado de aterro bruto. Entretanto tal resultado não foi verdadeiro por conta da baixa taxa de germinação das sementes do teste com o lixiviado de aterro sanitário bruto e pelo crescimento

das duas únicas sementes que germinaram apresentarem o mesmo comprimento de 0,2 mm, não apresentando variação.

Os ensaios 8 e 9 apresentaram um p não significativo em relação ao controle, ou seja, estatisticamente, apresentaram o mesmo crescimento. Já os ensaios 10 e 11 mostraram um $p < 0,05$ em relação ao teste de controle, indicando que houve diferença entre os crescimentos. A comparação entre os ensaios 9 e 11 com o ensaio 8 mostraram-se não significativos, ou seja, não houve diferenças em seus crescimentos, entretanto, o ensaio 8 apresentou um $p < 0,05$ quando se comparou ao ensaio 10, indicando que houve diferença em seus crescimentos.

Os ensaios 10 e 11 apresentaram um $p < 0,05$ quando comparado ao ensaio 9, indicando que houve diferença em seus crescimentos, já a comparação entre os ensaios 10 e 11 resultaram em um p não significativo, indicando que não houve interferência da solução nos crescimentos das raízes.

A análise estatística descritiva (Figura 13) foi utilizada para obtenção dos comprimentos máximos e mínimos das raízes, da amplitude dos comprimentos, da mediana e do desvio padrão.

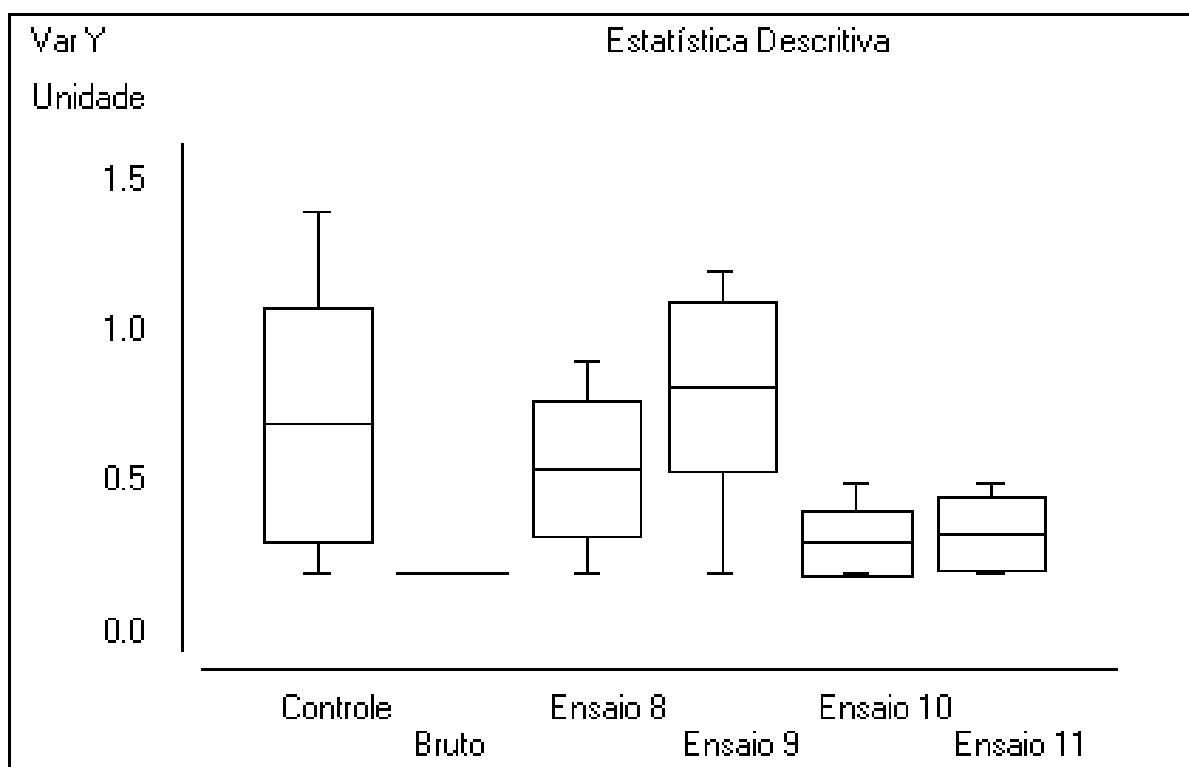


Figura 13 – Gráfico da estatística descritiva dos comprimentos das raízes.
Fonte: Autoria própria.

O controle apresentou o comprimento máximo das raízes de 1,4 mm, e mínimo foi de 0,2 mm, apresentando assim uma amplitude de 1,2 mm e uma mediana de 0,7 mm, obtendo assim, a maior raiz entre todas as raízes de todos os testes e, conseqüentemente, a maior amplitude. O desvio padrão do controle foi de 0,3913 mm.

Por conta da baixa taxa de germinação das sementes do teste com o lixiviado de aterro sanitário bruto e pelo crescimento das duas únicas sementes que germinaram apresentarem o comprimento de 0,2 mm, o teste com o lixiviado de aterro bruto apresentou amplitude e desvio padrão zero.

O teste com o ensaio 8 apresentou o comprimento máximo das raízes de 0,9 mm e o mínimo foi de 0,2 mm, apresentando assim uma amplitude de 0,7 mm e uma mediana de 0,5 mm. O desvio padrão do ensaio 8 foi de 0,2212 mm.

Os comprimentos máximo e mínimo apresentado pelo teste com o ensaio 9 foram de 1,2 mm, 0,2 mm, respectivamente, com isso a amplitude foi de 1,0 mm. O ensaio 9 apresentou uma mediana de 0,8 mm, a maior entre todos os testes. O desvio padrão foi de 0,2801 mm.

O teste com o ensaio 10 apresentou o comprimento máximo das raízes de 0,5 mm e o mínimo foi de 0,2 mm, apresentando assim uma amplitude e uma mediana de 0,3 mm. O desvio padrão do teste com o ensaio 10 foi de 0,1090 mm, o menor entre todos os testes.

Os comprimentos máximo e mínimo, amplitude e mediana apresentada pelo teste com o ensaio 11 foram de 0,5 mm, 0,2 mm, respectivamente. A amplitude e a mediana foram de 0,3 mm e o desvio padrão do ensaio 11 foi de 0,1214 mm.

Com os resultados dos testes de toxicidade, ratificado pelos testes estatísticos, fica evidente que os tratamentos com fotocatalise obtiveram grande relevância na redução da toxicidade do lixiviado de aterro bruto e influenciaram positivamente no crescimento das raízes. O ensaio que apresentou os melhores resultados foi o ensaio 9, seguido pelos testes com o ensaio 8, com concentrações de 0,25 g.L⁻¹ e 0,5 g.L⁻¹ respectivamente. Os testes com o lixiviado de aterro sanitário bruto apresentaram os piores resultados, ratificando a tese de que o tratamento fotocatalítico apresentou influência direta na redução da toxicidade, pois

todas as amostras que sofreram algum tipo de tratamento obtiveram resultados melhores e muito superiores aos testes com o lixiviado de aterro bruto.

6 CONCLUSÕES

Os resultados em relação à DQO não foram satisfatórios, pois não apresentaram uma redução constante da DQO. Muitos resultados apresentaram picos por vezes maiores do que no tempo zero, ou seja, antes do início do tratamento. O ensaio que apresentou o melhor resultado foi o ensaio 8, entretanto tal ensaio apresentou dois picos, um destes maior até do que a leitura no tempo zero, e no final apresentou um leve aumento nas leituras. Não foi possível a realização de uma curva de tendência em nenhum ensaio, pois as leituras DQO não apresentaram um decaimento ou uma redução constante.

Os resultados de metais indicaram-se bem satisfatórios, pois nas análises de cobre, zinco e alumínio a amostra que apresentou as maiores concentrações foi a de lixiviado de aterro bruto, concluindo-se que o do tratamento fotocatalítico obteve influência direta na redução de tais metais. Não foram encontrados traços de cromo em nenhuma das amostras. O ensaio 9 apresentou as menores concentrações em todos os metais, resultando em uma redução em relação ao lixiviado de aterro sanitário bruto de 28,56% de cobre, de 60,14% de zinco e de 12,46% de alumínio.

Nos testes de toxicidade, os piores resultados também foram aqueles com o lixiviado de aterro sanitário bruto, indicando também que o tratamento realizado com o TiO_2 obteve resultados positivos em relação à toxicidade, pois conseguiu reduzir a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário bruto. O ensaio 9 também apresentou os melhores resultados dentre os ensaios analisados, pois obteve o maior número de germinação, de biomassa fresca e seca, o maior comprimento das raízes, e os melhores índices de germinação e crescimento relativo.

A redução do alumínio, um metal muito tóxico às plantas, indicou relação direta com o número de germinações. Os ensaios com maiores reduções deste metal obtiveram maior número de germinações, enquanto os ensaios com menores reduções obtiveram os menores números de germinações. O ensaio 9 apresentou 12,46% de redução de alumínio e 23 germinações, o ensaio 8 obteve 10,02% de redução e 22 germinações, o ensaio 10 obteve 5,97% e 21 germinações e o ensaio 11 apresentou 0,5% de redução e 21 germinações. O lixiviado de aterro sanitário bruto apresentou uma concentração de alumínio de $13,19 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, a maior de todas as concentrações, e o menor número de germinações, com 2 apenas.

Além disso, os testes 8 e 9, estatisticamente falando, não apresentaram diferenças em relação ao crescimento das raízes das plântulas do teste controle. Tal fato indica que o tratamento dos ensaios 8 e 9, não só apresentaram os melhores dados numéricos como também apresentaram um crescimento igual ao do controle. O teste estatístico do lixiviado de aterro bruto apresentou um resultado falso, por conta do baixo número de germinações e também as duas raízes apresentarem o mesmo comprimento, resultando em uma variância igual a zero.

Portanto, a concentração de TiO_2 que se mostrou mais eficiente em termos de redução da concentração de metais e de toxicidade foi o do tratamento fotocatalítico com $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 . Apesar de existirem alguns trabalhos que apontam para a redução de DQO com o tratamento fotocatalítico com TiO_2 , nenhuma das concentrações utilizadas neste trabalho apresentou eficiência em termos de redução de DQO. O lixiviado de aterro sanitário é um efluente de composição extremamente complexa e de características singulares que modificam-se em cada aterro sanitário, o que dificulta a sua tratabilidade.

Com isso, o tratamento fotocatalítico de lixiviado de aterro sanitário com TiO_2 não apresentou resultados satisfatórios para ser usado como único tratamento deste efluente, entretanto, tal processo pode ser utilizado como um pré-tratamento. Em trabalhos já realizados, na ausência de pré-tratamento, o processo biológico aplicado por 72 h permite uma redução de carga orgânica (DQO) da ordem de 20%, enquanto que em amostras pré-tratadas a redução alcança valores próximos a 80%.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 10.004/2004. Disponível em < http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/18018FE8/Relat_LixiviacaoAmiantoFibrocimento_Rel031E09.pdf> Acesso em: 31 out. 2016.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2014. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>> Acesso em: 07 nov. 2015.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation by means of hydrogen peroxide of aromatic substrates in water/goethite slurry. **Water Research**, v. 36, p. 4691-4698, 2001.

BAUN, A.; LOTTE, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.; BJERG, P. L. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, (3-4), p. 269-291, 2003.

CASSINI, A. S.; ALVES, L. R.; TESSARO, I. C. Estudo do aumento da biodegradabilidade de chorume de aterro sanitário. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2014.

CASTRO, M. C. A. A. **Avaliação de um Sistema Australiano de Lagoas no Tratamento Conjunto de Esgoto Sanitário e Líquidos Percolados Gerados em Aterro Sanitário**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2001.

CINTRA, Ilka Soares. **Estudo da Influência da Recirculação de Chorume Cru e Chorume Inoculado na Aceleração do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos. 2003.

CLEMENT, B.; JANSSEN, R. C.; DU-DELEPIERRE, A. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2783-2796, 1997)

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com tio₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol. 9 - N^o 4, 335-342. 2004.

FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T. C. A.; CAMPOS, J. C.; LIMA, P. Z. M. III-108 - Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2001.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: micronutrientes na fisiologia de plantas: micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. International Plant Nutrition Institute. **Informações agronômicas**, nº 118, 2007

KUNZ, A.; E. R. L.; PERALTA-ZAMORA; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, vol. 25, no. 1, 78-82, 2002.

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

MARQUES, R. F. P. V. **Impactos ambientais da disposição de resíduos sólidos urbanos no solo e na água superficial em três municípios de Minas Gerais**. Lavras, Minas Gerais, Brasil, 2011.

Ministério do Meio Ambiente. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos>> Acesso em: 28 jan. 2016.

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

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PARALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, vol. 29, no. 1, 20-23, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14- 24, Jan./Apr. 1997.

NOGUEIRA, Raquel. F. P.; JARDIM, Wilson. F. A Fotocatalise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalyticbiological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.36, p. 131–144, 2002.

Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (Lei nº 12.305/2010). Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 28 jan. 2016.

Portal Brasil. Disponível em < <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2012/04/aterros-sanitarios-protagem-meio-ambiente-de-contaminacao#>> Acesso em: 28 jan. 2016.

RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, 2011. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 22 nov. 2016.

ROUT, G.; SAMANTARAY, S.; DAS, P. **Aluminium toxicity in plants: a review**. **Agronomie**, EDP Sciences, p.3-21, 2001.

SAUER, Ticiane. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 2006. 279 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação do Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. **Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos**. III Fórum de Estudos Contábeis, 2003.

SERRA, V.; GROSSI, M.; PIMENTEL, V. **Lixão, aterro controlado e aterro sanitário**. Dpto. De Química e Bioquímica. UNESP. Botucatu. S.P., Brasil, 1998.

TARR, M.A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA, E. N. **Efeito inibidor da recirculação direta de chorume na decomposição anaeróbia de resíduos sólidos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado). 1993.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; leal, e. S. **Degradação de btxs via processos oxidativos avançados.** Quimica Nova, Vol. 28, No. 1, 61-64, 2005.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Química Nova, v.21, n.3, p.319- 25, 1998.