

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

JÔNATAS MELO DE CARVALHO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON
PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

CURITIBA

2017

JÔNATAS MELO DE CARVALHO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON
PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Tecnologia em Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais.
Professor orientador: Dr^o. Marcelo Real Prado.

CURITIBA

2017

JÔNATAS MELO DE CARVALHO

APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – JOICY MICHELETTO

Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Orientador – PROF. DR. MARCELO REAL PRADO

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 07 de dezembro de 2017.

RESUMO

Os aterros sanitários são responsáveis pela geração de grandes volumes de lixiviado, que apresentam limitações de tratamento pelos métodos convencionalmente empregados. Os processos oxidativos avançados (POAs) são, em tese, métodos alternativos capazes de tratar esse material lixiviado, superando grande parte dessas limitações e promovendo a degradação da matéria orgânica a partir da geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), neste caso obtido pela reação de Fenton. Deste modo, a pesquisa avaliou a eficiência da aplicação do POA Fenton para o tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário da Caximba/PR, comparando-se os resultados com a resolução CONAMA 357/2005. Este tratamento mostrou-se eficiente na degradação da matéria orgânica, utilizando-se pH 2,8 e relação estequiometria $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ 12,9:1. Nestas condições o processo foi capaz de fornecer uma remoção de COT de 84,45% e remoção da DQO de 77,82%. Entretanto, apresentou um aumento na concentração de sólidos, na turbidez e alterações pouco relevantes nos parâmetros N-amoniaco, nitrato e nitrito, gerando um efluente tratado fora dos limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Peróxido de hidrogênio. Reação de Fenton. Aterro sanitário da Caximba. Tratamento de resíduos.

ABSTRACT

The sanitary landfills are responsible for generation of large amounts of leachate, that presents limitations of treatment in the usual methods. The advanced oxidation process (AOPs) are alternative methods able of fight this compound, promoting the degradation of these by hydroxyl radicals generation ($\cdot\text{OH}$), in this case obtained for the Fenton reaction. In this way, the project evaluated the efficiency of POA Fenton's application for the treatment of slurry from the Caximba's Sanitary Landfill, comparing the results with CONAMA 357/2005 resolution. This treatment resulted in a huge efficient in the organic material degradation, using pH 2.8 and stoichiometric ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ equal 12.9:1. In this conditions the treatment was able to provide a COT removal equal to 84.45% and COD removal equal to 77.82%. However, it showed a increase in the concentration of solids, turbidity and irrelevant alterations of nitrate, nitrite, ammoniacal-N, resulting in a treated effluent above the limits established by CONAMA 357/2005.

Keywords: Advanced oxidation processes. Hydrogen peroxide. Reaction of Fenton. Caximba sanitary landfill. Treatment of waste.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
3 OBJETIVOS	10
3.1 OBJETIVO GERAL	10
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
4 REFERENCIAL TEÓRICO	11
4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	11
4.1.1 Distribuição dos resíduos sólidos urbanos	12
4.2 O LIXIVIADO	13
4.2.1 Geração	14
4.2.2 Características	15
4.3 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO	17
4.3.1 Tratamentos biológicos	17
4.3.1.1 Lodos ativados	18
4.3.1.2 Lagoas de estabilização	18
4.3.1.3 Filtros biológicos	19
4.3.1.4 Wetlands	19
4.3.2 Tratamentos físico-químicos	20
4.3.2.1 Coagulação/Floculação	20
4.3.2.2 Precipitação química	20
4.3.2.3 Adsorção	20
4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	21
4.4.1 Caracterização dos POAs	22
4.4.2 Processo oxidativo avançado Fenton	24
4.4.3 Princípios das reações de Fenton	24
4.4.4 Reações Fenton de acordo com a estrutura dos contaminantes	25
4.4.4.1 Abstração de hidrogênio	25
4.4.4.2 Adição eletrofílica	26
4.4.4.3 Transferência eletrônica	26
4.5 O ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA	27
4.5.1 A ETE do aterro	27
5 METODOLOGIA	30
5.1 FLUXOGRAMA METODOLÓGICO	30

5.2 PONTOS DE COLETA E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
5.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.3.1 Análises realizadas	32
5.3.1.1 Conjunto de Sólidos	32
5.3.1.2 Análise de turbidez.....	33
5.3.1.3 Análise de DQO	33
5.3.1.4 Análise de carbono orgânico total	34
5.3.1.5 Análise de nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	35
5.3.1.6 Análise de nitrito (N-NO ₂ ⁻)	35
5.3.1.7 Análise de nitrato (NO ₃ ⁻).....	35
5.3.2 Aplicação do POA Fenton	35
5.3.2.1 Parâmetros operacionais (Etapa A)	36
5.3.3 Comparação dos resultados com a legislação vigente	40
6 RESULTADOS	40
6.1 A EFICIÊNCIA DA ETE DO ATERRO.....	40
6.2 ETAPA A	42
6.2.1 Análise visual	42
6.2.2 COT	43
6.3 ETAPA B	45
6.3.1 Decaimento da DQO	46
6.3.2 pH	47
6.3.3 Turbidez	48
6.3.4 Nitrato, Nitrito e N-amoniaco	48
6.3.5 Conjunto de sólidos	49
6.4 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS.....	49
6.5 COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO VIGENTE	50
7 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

O exponencial aumento populacional e seu reflexo sobre produção e consumo são fatores preponderantes na geração de resíduos das mais diversas fontes. Dentre estes, destacam-se os resíduos sólidos urbanos que são, em sua grande maioria, destinados aos aterros sanitários. Estes locais são responsáveis pela geração de inúmeros contaminantes, originados principalmente em função da liberação de chorume, uma matriz altamente complexa com elevados teores de matéria orgânica dissolvida, compostos orgânicos xenobióticos, macrocomponentes inorgânicos e metais potencialmente tóxicos. (MORAIS, 2006). Tal fator torna-se um empecilho para o tratamento deste lixiviado.

Os sistemas de tratamento de efluentes comumente empregados apresentam limitações ou demandam tempo e uma grande área de implantação. São sistemas geralmente compostos por tratamentos biológicos: lagoas de estabilização (aeróbias e facultativas) e lodos ativados; e tratamentos físico-químicos: coagulação/floculação e precipitação química.

Este tipo de tratamento requer um grande número de etapas para que o material clarificado atinja os parâmetros físico-químicos estabelecidos por legislação, podendo ainda apresentar redução considerável na eficiência. Um dos limitantes dessa eficiência relaciona-se à oxidação biológica, que cumpre bem seu papel no tratamento de lixiviado de aterro novo, rico em ácidos graxos voláteis e com elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Contudo, apresenta-se como um processo de eficiência reduzida em se tratando de lixiviado maduro, devido à baixa disponibilidade de matéria biodegradável (LANGE, 2006).

Diante de tal cenário, diversos estudos buscam novas e eficientes tecnologias, visando empregá-las no tratamento desses resíduos. Dentre estas novas tecnologias destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs). Estes processos são baseados na reação entre oxidantes de elevado potencial de oxidação ou entre oxidantes e catalisadores metálicos, alguns sob a ação da radiação ultravioleta (UV), que são dissociados para gerar radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), substâncias altamente oxidantes, instáveis e não seletivas, a ponto de mineralizar a matéria orgânica a

dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos. Para se produzir esses radicais hidroxila, pode-se utilizar agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), além de irradiação ultravioleta em combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou ainda combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$) nas reações de Fenton e foto-Fenton (FURTADO, 2011).

Tendo em vista o grande volume de lixiviado formado em aterros, sua complexidade de tratamento e as dificuldades apresentadas por tratamentos convencionalmente empregados, faz-se necessário um estudo de um método que possibilite uma maior eficácia no tratamento. Neste aspecto, os processos oxidativos avançados Fenton são, em tese, excelentes alternativas. Prova disso são os bons resultados obtidos pelas pesquisas de Moravia (2010), Lange (2006) e Alves (2004).

Por estes motivos, a presente pesquisa visou avaliar a eficiência da aplicação do POA Fenton no tratamento de lixiviado proveniente do aterro sanitário localizado no bairro da Caximba, em Curitiba/PR. Foi mensurada a eficiência do tratamento por POA Fenton, levando-se em conta a redução da carga orgânica e comparando-se os resultados obtidos àqueles resultantes do tratamento convencional utilizado no local. Para tanto, foram realizadas caracterizações físico-químicas de lixiviado bruto e tratado, conforme as metodologias descritas em APHA (2005); e definidas as condições operacionais do processo, tais como pH, tempo reacional e as quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} utilizadas. Por fim, os resultados obtidos foram comparados aos limites estabelecidos pela legislação vigente, CONAMA 357/2005.

2 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o fato de que os aterros sanitários promovem a geração de um grande volume de lixiviado, com relativa resistência aos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais, faz-se necessário o estudo da implantação de um método de tratamento que apresente maior eficácia na degradação da matéria orgânica carbonácea presente no efluente.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar, a partir de ensaios de laboratório, a aplicação do processo oxidativo avançado Fenton como tecnologia de tratamento para o lixiviado gerado no aterro sanitário da Caximba/PR.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os métodos de tratamento de lixiviado utilizados no local e sua eficiência;
- Caracterizar o lixiviado quanto aos parâmetros físicos e químicos;
- Determinar as condições operacionais do POA;
- Averiguar a eficiência do tratamento por POA Fenton, levando-se em conta a redução da carga orgânica;
- Comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos pela legislação vigente, CONAMA 357/2005.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

A problemática em torno da disposição adequada dos resíduos sólidos urbanos (RSU) está atrelada principalmente aos aspectos técnicos, econômicos e culturais do país. No Brasil, existem grandes lacunas acerca da destinação correta dos resíduos sólidos urbanos. Parte deles são alocados em depósitos a céu aberto (lixões), onde estão em contato direto com o solo. Dessa forma, estes locais representam um grande problema de saúde pública, uma vez que acarretam a liberação de odores, a poluição do solo, das águas superficiais e subterrâneas (IWAI, 2005).

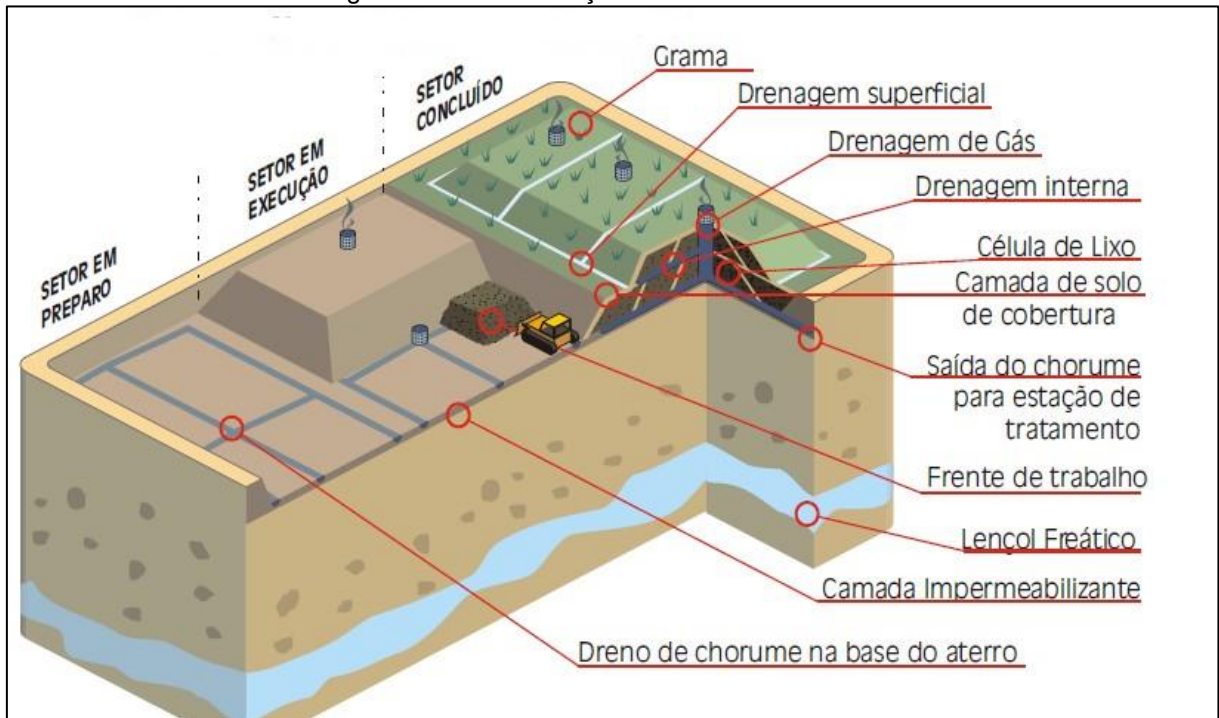
Por outro lado, os resíduos podem ser destinados a aterros controlados, os quais utilizam princípios de engenharia visando a compactação e cobertura dos resíduos com argila, afim de minimizar os impactos provocados pela poluição originada desses rejeitos. Entretanto, esse método de destinação apresenta limitações bem aparentes, já que não são empregadas técnicas para impermeabilização para prevenir a poluição decorrente da infiltração do lixiviado no solo. Além disso, esse tipo de aterro não dispõe de sistemas para a coleta e tratamento de biogás e lixiviado, materiais residuais oriundos da decomposição do lixo. Mesmo assim, os aterros controlados são preferíveis aos lixões, uma vez que ocasionam, em geral, menores impactos ambientais (IWAI, 2005).

Dentre as opções de destinação de resíduos sólidos utilizadas no Brasil o aterro sanitário é aquela tida como a mais adequada. Estes aterros são projetados de acordo com as condições mínimas estabelecidas pela NBR 8419 (ABNT, 1992). Esta norma, junto ao Órgão Seccional Estadual de Controle da Poluição e Proteção Ambiental (OECPPA), define alguns parâmetros operacionais dos sistemas de aterro sanitário, visando impedir a contaminação de águas e solo pelo contato com elementos originados da decomposição dos resíduos sólidos (ABNT, 1992).

Os critérios adotados para a operação dos aterros sanitários são fundamentados no projeto de sistemas de drenagem periférica e superficial para afastar águas de chuvas, na drenagem de fundo para a coleta do lixiviado, na implantação de sistemas de

tratamento dos líquidos percolados drenados e na queima dos gases formados no processo da bioestabilização da matéria orgânica (IWAI, 2005). A figura 1 mostra o esquema geralmente encontrado em aterros sanitários.

Figura 1 - Corte da seção de um aterro sanitário



Fonte: PRS, 2013.

4.1.1 Distribuição dos resíduos sólidos urbanos

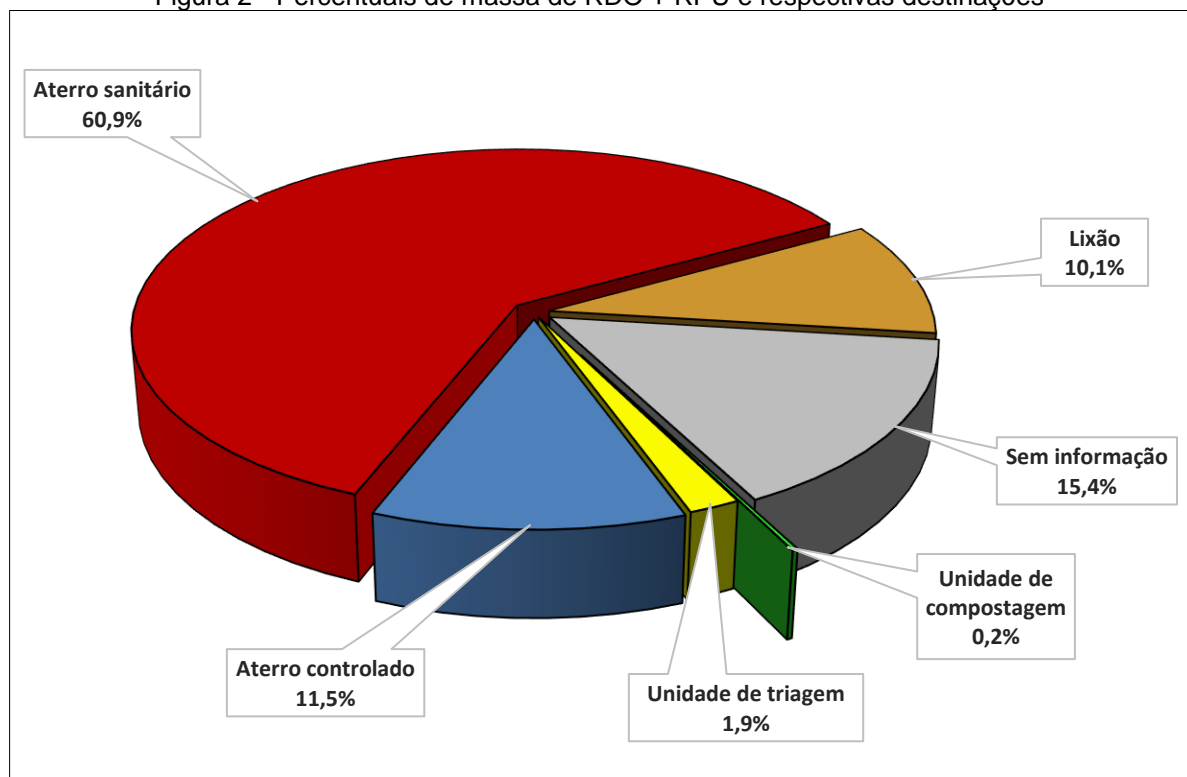
A prática de implantação de aterros sanitários tem se tornado bastante comum, uma vez que os padrões de consumo da sociedade atingem níveis alarmantes. Com isso, inúmeros municípios do Brasil optam por destinar seus resíduos nestes locais, considerando a praticidade e o baixo custo envolvido (SOUTO, 2009).

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em seu “Diagnósticos do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos” de 2015, cerca de 60,9% de todo o resíduo domiciliar e público gerado foi destinado a aterros sanitários (Figura 2), sendo que o somatório das quantidades de Resíduos Domiciliares (RDO) e Resíduos Públicos (RPU) nos lixões, aterros controlados, aterros sanitários, unidades de triagem e unidades de compostagem contempla 52,8 milhões de toneladas, o que representa 84% das 62,5 milhões de toneladas coletadas no país em 2015 (SNIS, 2015). Essa preferência pela destinação em aterros ocorre principalmente devido aos

aspectos técnicos e econômicos do país.

As características dos aterros sanitários proporcionam uma redução dos efeitos relacionados à poluição proveniente de resíduos sólidos, permitindo o controle das duas principais fontes impactantes: os gases liberados pela decomposição dos resíduos e o lixiviado, propriamente dito. Todavia, faz-se necessária a implantação de métodos eficientes de tratamento destas fontes, principalmente no que diz respeito aos lixiviados.

Figura 2 - Percentuais de massa de RDO + RPU e respectivas destinações



Fonte: SNIS, 2015.

4.2 O LIXIVIADO

A ABNT, em sua NBR 8419, define lixiviado ou chorume como um “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)”. Arrastado pelas águas das chuvas e com a elevada umidade contida nos resíduos sólidos, o lixiviado torna-se uma matriz aquosa extremamente complexa, contendo altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, em suas formas dissolvida e coloidal (ABNT, 1992).

4.2.1 Geração

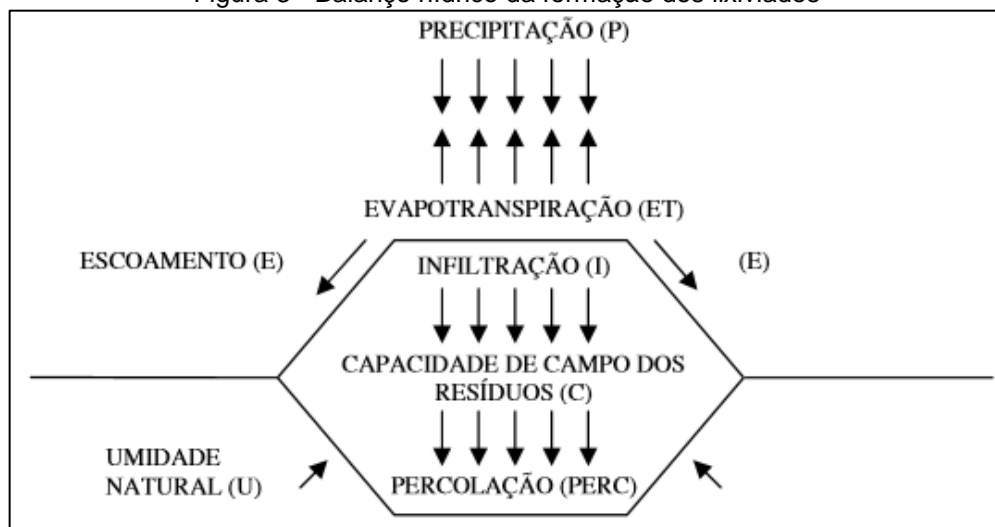
De modo geral, o lixiviado é formado quando o teor de umidade dos resíduos supera sua capacidade de campo, ou seja, a máxima umidade capaz de ser retida no meio poroso sem que se produzam percolados. Diversas determinantes podem ter relação direta com a geração de lixiviado, tais como: fatores hidrogeológicos (topografia, infiltração, escoamento superficial, etc.), climáticos (temperatura, evapotranspiração e precipitação pluviométrica), as próprias características da cobertura do aterro, além, logicamente, das características dos resíduos (MORAVIA, 2010).

Pelo volume de lixiviado gerado estar intrinsecamente atrelado a fatores não controláveis, Moravia (2010), elaborou um balanço hídrico que é capaz de fornecer uma estimativa aproximada das quantidades de lixiviado formado em aterros (Figura 3). Neste balanço foram considerados os índices de precipitação pluviométrica (P), evapotranspiração (ET), escoamento superficial (E), umidade natural local (U), infiltração (I) e a capacidade de campo dos resíduos (C), fornecendo o volume total de líquidos percolados (lixiviado) gerados, definido como “PERC”. Este balanço hídrico pode ser melhor entendido a partir da equação 1:

$$PERC = P - ET - E - C + U + I$$

Equação 1

Figura 3 - Balanço hídrico da formação dos lixiviados



Fonte: MORAVIA, 2010.

4.2.2 Características

A composição do lixiviado de aterros sanitários é variável em função dos resíduos depositados, os quais podem conferi-lo diferentes propriedades físico-químicas. Fatores como a localização do aterro, geologia, temperatura, a capacidade do solo em reter umidade, o grau de compactação dos resíduos e fatores hidrológicos, definem a composição do lixiviado, e também, como citado anteriormente, os volumes gerados. Em épocas de grande precipitação de chuvas, por exemplo, o aumento da diluição do lixiviado afeta diretamente suas propriedades, alterando a concentração dos componentes da solução e também aumentando o número de microrganismos decompositores, tanto anaeróbios como aeróbios (LINS, 2005).

Outros dois fatores são preponderantes na variação das características do lixiviado: a idade do aterro sanitário e o período de amostragem. Nos aterros jovens, constituídos por grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável, o processo de fermentação anaeróbia resulta na formação de ácidos graxos voláteis (fase acidogênica) e biogás (fase metanogênica). Neste ponto, as concentrações de nitrogênio aumentam consideravelmente, sobretudo na forma de amônia, substância que em altos teores apresenta elevado nível de toxicidade. Se a amostragem for realizada durante a fase acidogênica os valores de pH serão menores. Em contrapartida, os parâmetros como DBO, COT, DQO, nutrientes e metais pesados serão elevados. Já na fase metanogênica, estes mesmos parâmetros sofrerão quedas significativas (MORAVIA, 2010).

A tabela 1 demonstra os parâmetros médios da composição de lixiviado, levando em conta aterros novos, de idade inferior a 2 anos, e aterros antigos, com idade superior a 10 anos. Por se tratar de ser uma tabela de fonte internacional, a faixa de cada parâmetro pode não se aplicar aos aterros brasileiros.

Tabela 1 – Valores típicos da composição de lixiviado em aterros novos e antigos

Características	Valores (mg/L)	
	Novos aterros (menos de 2 anos)	Aterros antigos (mais de 10 anos)
U _y =u DBO	2.000 - 30.000	100 - 200
COT	1.500 - 20.000	80 - 160
DQO	3.000 - 60.000	100 - 500
Sólidos suspensos totais	200 - 2.000	100 - 400
Nitrogênio orgânico	10 – 800	80 - 120
Nitrogênio amoniacal	10 – 800	20 - 40
Nitrato	5 – 40	5 - 10
Fósforo total	4 – 100	5 - 10
Alcalinidade	1.000 - 10.000	200 - 1.000
Dureza	300 - 10.000	200 - 500
PH	4,5 - 7,5	6,6 - 7,5

Fonte: IWAI, 2005.

As Tabelas 2 e 3 representam valores típicos encontrados nos aterros do Brasil, considerando valores mínimos e máximos, mas não dando destaque à influência da idade dos aterros ou da fase biológica em que esses se encontram.

Tabela 2 - Característica dos lixiviados de aterros da região Nordeste do Brasil

Características	Valores (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
DBO	275	453
DQO	1.230	6.027
Nitrogênio amoniacal	526	1.787
Fósforo total	3,81	7.342
Alcalinidade	3.325	5.015
PH	7,8	8,5

Fonte: SOUTO (2009).

Tabela 3 – Variação da composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros

Características	Valores (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
DBO	480	19.800
DQO	966	28.000
Nitrogênio amoniacal	6,0	2.900
Fósforo total	3,7	14,3
PH	5,9	8,7
Nitrito	0,0	0,1
Nitrato	0,0	5,5

Fonte: SOUTO, 2009.

4.3 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

A grande variabilidade da composição química do lixiviado de aterros é, sem dúvidas, o maior desafio para seu tratamento. No Brasil, diversos aterros sanitários não dispõem de nenhum tipo de tratamento ou, na maioria dos casos, são incapazes de tratar os percolados de modo eficiente, o que torna a implementação das ETEs uma medida de extrema relevância, principalmente em função dos aspectos de proteção ambiental.

De modo geral, o tratamento de lixiviados é baseado em processos biológicos e físico-químicos. Os primeiros são indicados para lixiviados de alta relação DBO/DQO, assumindo-se ainda o baixo custo operacional. Os tratamentos físico-químicos, por sua vez, são comumente utilizados para o tratamento de lixiviado antigo, de reduzida biodegradabilidade (MORAVIA, 2010). Desta forma, a idade do aterro é fator fundamental para o projeto de ETEs, tendo em vista a procura constante por métodos que se apresentem mais eficazes.

4.3.1 Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos baseiam-se na atividade microbiana sob o substrato poluente, podendo atuar como sistemas com ausência ou presença de oxigênio, de acordo com o aceptor de elétrons utilizado. Estes são métodos amplamente aplicados

em efluentes das mais diversas fontes, como forma de remover ou reduzir a matéria orgânica presente, convertendo compostos complexos em CO₂ e H₂O (processo aeróbio) ou CH₄ e CO₂ (processo anaeróbio) a partir da metabolização dos poluentes pelos microrganismos (MORAVIA, 2010).

4.3.1.1 Lodos ativados

Lodos ativados é um processo no qual o material orgânico solúvel e coloidal, proveniente do afluente, é degradado na presença de oxigênio. Neste processo o lodo ativado, produzido pelo crescimento de determinados microrganismos, é misturado ao afluente e aerado mecanicamente em tanques de aeração. Posteriormente, lodo e afluente são separados por sedimentação em decantadores. A maior parcela do lodo retorna ao processo, aumentando a concentração de microrganismos no sistema. Embora estes sejam sistemas bastante utilizados em tratamentos de esgotos, sua eficiência em tratamento de lixiviado pode ser prejudicada por alguns fatores, como: inibição da atividade microbiana pela presença de substâncias tóxicas no chorume e variações de temperatura e pH (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

4.3.1.2 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização são lagoas naturais ou artificiais em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica e/ou redução fotossintética das algas. Neste processo, as lagoas atuam como grandes reatores biológicos, onde microrganismos degradam a matéria orgânica do despejo.

Segundo Jordão e Constantino (2011), as lagoas podem ser classificadas de acordo com a forma pela qual se dá a estabilização da matéria orgânica a ser tratada. A seguir estão listados os principais tipos de lagoas de estabilização:

Lagoas anaeróbias: onde a matéria orgânica é degradada a partir de processos de fermentação anaeróbia;

Lagoas facultativas: nas quais ocorrem, de maneira simultânea, processos de oxidação aeróbia, redução fotossintética e fermentação anaeróbia;

Lagoas de maturação: utilizada para a remoção de organismos patogênicos, reduzindo ou eliminando bactérias, vírus, cistos de protozoários e ovos de helmintos;

Lagoas aeradas: nas quais o oxigênio é introduzido no meio líquido através de um sistema mecanizado de aeração, possibilitando que os microrganismos aeróbios degradem o substrato do sistema.

4.3.1.3 Filtros biológicos

Os filtros biológicos são sistemas em que ocorre o contato do afluente com a massa biológica contida no filtro, propiciando uma oxidação bioquímica. Se caracterizam por possuírem uma configuração de reator pela qual ocorre o preenchimento interno com material de enchimento inerte, que acaba servindo como suporte para os microrganismos. Estes processos sob alimentação e percolação contínua do afluente através do meio de suporte, onde os microrganismos formam películas ou biofilmes na sua superfície, retendo altas concentrações de massa biológica no reator. Estes filtros podem agir tanto em ausência como em presença de oxigênio, sendo que, no último caso, há a necessidade de uma ampla ventilação através dos interstícios, de forma suficiente a suprir a necessidade do gás (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

4.3.1.4 Wetlands

Os *wetlands* são sistemas projetados com o intuito de se utilizar macrófitas em substratos específicos, como areia ou cascalho, para a proliferação de biofilmes de microrganismos, capazes de processar biológica, física e quimicamente águas residuária. Esse sistema de tratamento pode ser classificado em: *wetlands* emergentes e *wetlands* flutuantes, de acordo com as macrófitas a serem utilizadas. A escolha de cada um deles é feita com base em critérios como a facilidade de propagação e crescimento das plantas, a capacidade de absorção de poluentes e a tolerância em ambientes eutrofizados (SOUZA, 2004).

Este processo pode ser utilizado para a remoção de alguns nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, que são incorporados à biomassa das plantas e microrganismos. Além disso, pode atuar na remoção de alguns metais, como o ferro (SOUZA, 2004).

4.3.2 Tratamentos físico-químicos

Os processos físico-químicos apresentam menores custo e área de implantação se comparados aos processos biológicos, além de possuir maior flexibilidade, podendo ser adaptados de maneira relativamente fácil em unidades já existentes. No cenário brasileiro, as técnicas de tratamento físico-químico mais utilizadas são: coagulação/floculação, precipitação química e a adsorção. Estes processos são capazes de promover a retirada ou mesmo a degradação da matéria poluente refratária (MORAVIA, 2010).

4.3.2.1 Coagulação/Floculação

Os processos de coagulação e floculação atuam de maneira conjunta, visando a remoção de partículas coloidais em suspensão, metais pesados e alguns compostos orgânicos. Na coagulação, as partículas coloidais são desestabilizadas por um agente coagulante, que elimina a carga eletrostática negativa da superfície destas, diminuindo a repulsão entre elas. A floculação é empregada para promover o aumento do tamanho e peso das partículas, formando coágulos ou flocos maiores e mais suscetíveis à sedimentação (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

4.3.2.2 Precipitação química

Na precipitação química, íons dissolvidos na solução reagem quimicamente, sendo convertidos em uma fase sólida insolúvel de alta sedimentabilidade. É um processo que vem sendo empregado em estações de tratamento de efluentes para a remoção de compostos orgânicos refratários, amônia, e metais pesados. A precipitação é acompanhada pela redução de alcalinidade e do pH (GUALBERTO, 2009).

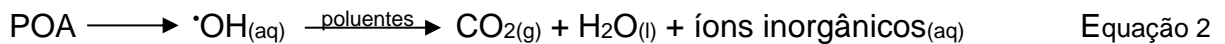
4.3.2.3 Adsorção

A adsorção é um processo no qual ocorre a transferência de massa, onde a fase líquida é realocada em uma matriz sólida, como o carvão ativado, ficando retida nesta por meio de interações físicas ou químicas. Geralmente é aplicado para remoção de material dissolvido, como metais pesados, íons metálicos e diversas outras

substâncias, como matéria orgânica recalcitrante de lixiviado (MORAVIA, 2010).

4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A busca por uma maior eficácia no tratamento de efluentes possibilitou o estudo de novos métodos, dentre os quais estão os processos oxidativos avançados, que têm servido como uma opção interessante no tratamento de compostos recalcitrantes e de alto teor de matéria orgânica. Estes processos funcionam a partir da formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de alto poder oxidante, que promovem a quebra de diversas estruturas moleculares complexas de vários tipos de compostos orgânicos decompondo-as em estruturas mais simples, como CO_2 e compostos inorgânicos, ou transformando-os em produtos menos tóxicos, tal como descrito na equação 2 (SOUZA, 2011).



Os principais processos oxidativos empregados em tratamento de efluentes utilizam, em sua maioria, os oxidantes apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação

Oxidantes	Potencial de Oxidação Eletroquímica (v)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,20
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: CAVALCANTI, 2012.

Segundo Domènech *et al.* (2001) a utilização dos POAs é capaz de proporcionar algumas vantagens com relação à outros tratamentos, dentre as quais podem ser citadas as seguintes: não proporcionam somente a troca de fase do contaminante,

como ocorre em processos de absorção ou no tratamento com carvão ativo, mas são capazes de transformá-lo quimicamente; geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) dos contaminantes, em comparação com as tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação; são ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção; servem para tratar contaminantes em concentrações muito baixas, como por exemplo, da ordem de ppb; geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada, tais como cor e odor; são capazes de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos; permitem transformar contaminantes refratários em produtos degradáveis por métodos mais econômicos.

Em contrapartida, Fioreze *et al.* (2013), destaca alguns fatores que podem ser limitantes na aplicação dos POAs Fenton. O primeiro está relacionado aos altos custos do processo, uma vez que exigiria grandes quantidades de reagentes e energia, como ocorre no POA foto-Fenton. O segundo está atrelado à formação de quantidades consideráveis de subprodutos da reação, os quais, em alguns casos, podem apresentar toxicidade.

4.4.1 Caracterização dos POAs

Os POAs podem ser classificados de acordo com a presença ou ausência de catalisadores sólidos. Na presença destes catalisadores o sistema é denominado como sistema heterogêneo (polifásico) e na ausência destes o POA é classificado como sistema homogêneo (monofásico). Para ambos os casos os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta e podem envolver a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) (FLORES, 2008).

A tabela 5 apresenta os sistemas típicos de POAs com as associações possíveis dos oxidantes.

Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)
	Feixe de elétrons
	Ultrassom
	H ₂ O ₂ /Ultrassom
	UV/Ultrassom
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH [·]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton

Fonte: FURTADO, 2011.

Os POAs são caracterizados também pela sua versatilidade, uma vez que a obtenção dos radicais [·]OH pode ser realizada por vários meios e combinações entre os oxidantes, de modo a se obter a associação mais apropriada para um problema específico, conforme representado na tabela 6 (CAVALCANTI, 2012).

Tabela 6 – Poluentes alvos e os tipos de associação comumente utilizadas

Tipos de associação	Poluentes alvos
POA-Fenton	Fenóis, corantes, derivados de petróleo, DQO, recalcitrantes.
POA Ozônio + Peróxido	Amônia, corantes, recalcitrantes em geral.
POA/H ₂ O ₂ Foto-ativado com UV	Fenóis, corantes, DQO, recalcitrantes em geral.

Fonte: Adaptado de Cavalcanti (2012).

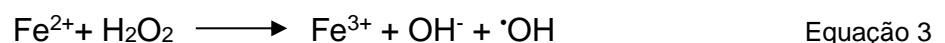
4.4.2 Processo oxidativo avançado Fenton

Apesar de ser uma tecnologia empregada recentemente nos sistemas de tratamento de efluentes, o processo oxidativo avançado Fenton tem seus estudos iniciais datados em 1894, quando Henry John Horstman Fenton publicou um estudo descrevendo como a união entre peróxido de hidrogênio e sais de ferro proporcionou uma solução com extraordinário poder oxidante, capaz de oxidar os ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos (BARBUSIŃSKI, 2009). Mais tarde, descobriu-se que este processo ocorria essencialmente pela geração de radicais hidroxilados altamente reativos ($\cdot\text{OH}$). Assim, o peróxido de hidrogênio quando catalisado com ferro resulta na chamada *reação de Fenton*, que é utilizada em processos de tratamento de uma grande variedade de poluentes orgânicos, tais como, hidrocarbonetos do petróleo, benzeno, MTBE, fenóis, etenos clorados, etanos clorados, e dioxinas cloradas, resultando na redução de toxicidade e em melhorias das condições organolépticas, no caso da água, e de biodegradabilidade (remoção de DQO/DBO). Por estes motivos a reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes (OLIVEIRA, *et al.* 2001).

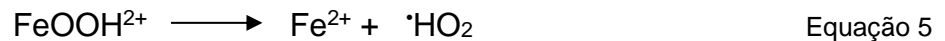
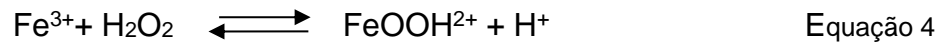
4.4.3 Princípios das reações de Fenton

Como mencionado anteriormente, a geração do radical hidroxila pode ser realizada de diferentes formas, dependendo do processo empregado. Além disso, a eficiência dos POAs está diretamente relacionada à geração destes radicais, uma vez que são os que condicionam o poder oxidante (CAVALCANTI, 2012).

No início do processo de Fenton o íon Fe^{+2} , normalmente adicionado na forma de sulfato de ferro II (FeSO_4) inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 resultando na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (equação 3) (MARTINS *et. al.*, 2011).



Pela equação 4 o Fe^{3+} pode formar, junto ao H_2O_2 , o chamado complexo *hidroper+oxil* (FeOOH^{2+}) o qual se decompõe para, posteriormente, formar Fe^{2+} e radical *hidroperoxila* ($\cdot\text{HO}_2$) (equação 5) (BRITO, 2012).



O $\cdot\text{HO}_2$ é capaz de oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} (equação 6), que posteriormente é reduzido a Fe^{2+} (equação 7), liberando O_2 e H^+ , tendo-se então uma reação autocatalítica capaz de fornecer Fe^{2+} durante todo o processo (SOUZA, 2011).



É importante salientar que neste ponto o controle do pH é algo imprescindível. PH menores ou iguais a 3 são tidos como ideais para que seja minimizada a formação do hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que é caracterizado por Vogel (1981) como sendo de coloração verde suja em condições normais e solúvel em água apenas em valores abaixo deste limite de pH. Embora as reações em pH ácido sejam ideais para o POA Fenton ocorra de maneira satisfatória, valores de pH abaixo de 2,5 podem vir a exercer um efeito indesejável, visto que a velocidade de degradação acaba sendo diminuída pelo excesso de H^+ presente na solução, uma vez que este cátion acaba atuando como sequestrador de $\cdot\text{OH}$ (equação 8) (SOUZA, 2011).



4.4.4 Reações Fenton de acordo com a estrutura dos contaminantes

As reações podem ocorrer de diferentes maneiras, de acordo com a estrutura do contaminante orgânico. As três principais reações envolvem abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, além de transferência eletrônica (NOGUEIRA, 2007).

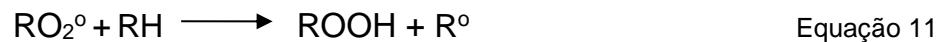
4.4.4.1 Abstração de hidrogênio

Este é o principal mecanismo de reação do POA Fenton. É caracterizado pelo rápido ataque dos radicais hidroxila, proveniente do Fenton, aos substratos orgânicos (RH), onde há a formação de radicais orgânicos (R°). As equações de 9 a 11 representam

o mecanismo mais aceito para a degradação de substratos orgânicos pelo $\cdot\text{OH}$ (AMORIM, 2009).

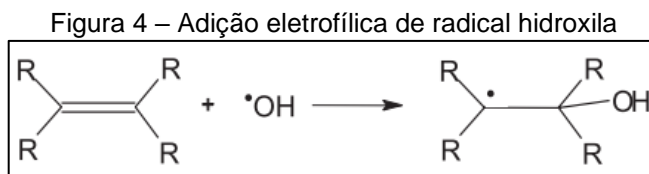


O radical orgânico produzido reage de forma instantânea com o oxigênio dissolvido no meio para produzir um radical peroxil (RO_2^\cdot), o qual possui a capacidade de iniciar reações em cadeia, possibilitando a degradação até CO_2 , água e ácidos inorgânicos (equações 10 e 11) (MARTINS, 2011).



4.4.4.2 Adição eletrofílica

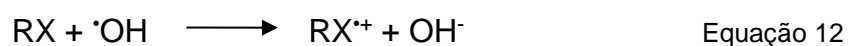
Esta reação ocorre em compostos orgânicos que possuem ligações do tipo π em sua estrutura, onde acontece uma adição eletrofílica do radical hidroxila a partir da quebra da ligação π da molécula orgânica. Esta adição resulta na formação de radicais orgânicos (Figura 4) (NOGUEIRA, 2007).



Fonte: NOGUEIRA, 2007.

4.4.4.3 Transferência eletrônica

As reações de transferência eletrônica ocorrem nos casos em que a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio não são favorecidas, principalmente por conta do alto grau de impedimento estérico, tal como ocorre em hidrocarbonetos halogenados (RX). Deste modo, elétrons podem ser transferidos para o radical hidroxila, constituindo outra via para o mecanismo de degradação (equação 12) (NOGUEIRA, 2007).



4.5 O ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA

O objeto de estudo foi o lixiviado proveniente do aterro sanitário de Curitiba (Figura 5), localizado ao sul do município, no bairro da Caximba. O local possui área total de 439.540 m², destinada à disposição de resíduos sólidos urbanos. O aterro iniciou a operação em 20 de novembro de 1989 e foi desativado em 31 de outubro de 2010. Ao longo da vida útil, o aterro recebeu mais de 12 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos da coleta pública de Curitiba e de outros 17 municípios da região metropolitana (SEMA, 2016).

Figura 5 – Aterro sanitário de Curitiba (Caximba)



Fonte: SEMA, 2016.

4.5.1 A ETE do aterro

A vazão média de lixiviado no aterro é aproximadamente 12 m³/h. O sistema de drenagem desse lixiviado é feito por meio de canaletas meia cana. Inicialmente, o efluente passa por um desarenador (caixa de areia), seguido de um controlador de vazão (calha Parshall) (Figuras 6 e 7).

Figura 6 – Chegada do chorume à ETE



Figura 7 – Calha Parshall



Em seguida, o lixiviado segue para a lagoa de equalização (Figura 8), sendo posteriormente direcionado a duas lagoas aeróbias operantes em paralelo (Figura 9).

Figura 8 – Lagoa de equalização



Figura 9 – Lagoas aeróbias (em paralelo)



Após a detenção em lagoa aeróbia, o lixiviado segue para a lagoa facultativa (Figura 10). Posteriormente, dá-se início ao tratamento físico-químico, à base de coagulação, floculação e sedimentação. No início do tratamento é feita a adição de um agente oxidante à base de cloro, o FILTROX. Essa adição é feita no tanque representado na figura 11. O lixiviado é então encaminhado para os decantadores primários, os quais recebem o efluente pronto para a formação do floco.

Figura 10 – Lagoa Facultativa



Figura 11 – Tanque de adição do agente oxidante



Deste modo, o lixiviado é direcionado para tratamento por lodos ativados (Figura 12), com três reatores e dois aeradores, para o fornecimento do oxigênio necessário à reação aeróbia. Depois disso o efluente segue para o decantador secundário, onde ocorre a sedimentação do lodo. E, por fim, segue para a última etapa do tratamento nas três *wetlands* (Figura 13). Em seguida, o lixiviado é destinado ao Rio Iguaçu, corpo hídrico definido pelo IAP como rio Classe II (SUREHMA, 1992).

Figura 12 - Lodos ativados

Figura 13 - *Wetlands*

O quadro 1 demonstra o tempo de detenção das principais etapas do tratamento empregado e a dimensão de alguns dos equipamentos utilizados no processo.

Quadro 1 – Dimensionamento e tempo de detenção hidráulica na ETE

Etapa	Tempo de detenção	Volume
Lagoa de Equalização	5 dias	1.500 m ³
Lagoa Facultativa	171 dias	49.529 m ³
Wetland 1	31 dias	17.963 m ³
Wetland 2	84 dias	47.870 m ³
Wetland 3	35 dias	19.923 m ³
Lagoas aeróbias	23 dias	6.750 m ³ cada

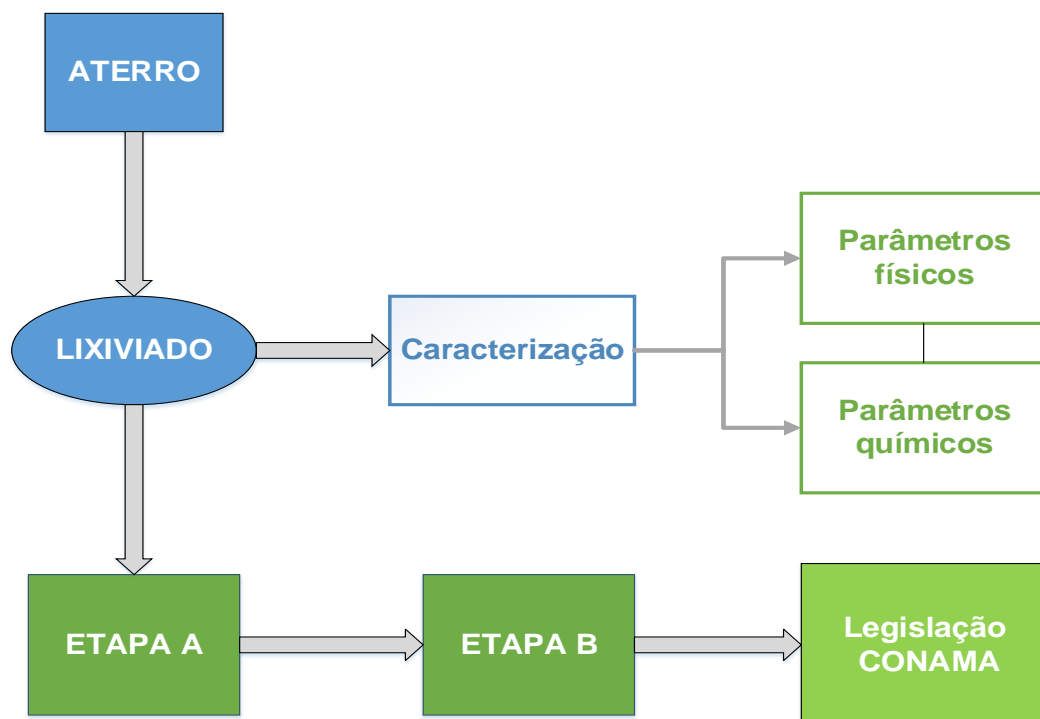
5 METODOLOGIA

Este estudo é classificado como uma pesquisa experimental, devido à manipulação de variáveis para coleta de dados. Possui um objetivo descritivo. O instrumento de pesquisa foi a observação, que visa analisar os dados obtidos com os experimentos. A pesquisa foi de caráter quantitativo e qualitativo, visto que os dados coletados foram quantificados e utilizados em fórmulas, tabelas e gráficos, além de serem observadas as manifestações ocorridas durante os experimentos.

5.1 FLUXOGRAMA METODOLÓGICO

A figura 14 demonstra esquematicamente a metodologia empregada no estudo, iniciando pela visita ao aterro, com a coleta do lixiviado. Esse lixiviado passou por caracterização química (pH, DQO, COT, N-amoniaco, nitrato e nitrito) e física (conjunto de sólidos e turbidez). Em seguida, deu-se início aos experimentos da Etapa A, que definiu as condições operacionais do processo. Com essas condições ideais, foi iniciada a Etapa B, que aplicou o POA Fenton no lixiviado por 90 minutos, realizando-se todas as análises propostas neste estudo. Por fim, os resultados foram comparados com a legislação CONAMA 357/2005.

Figura 14 – Fluxograma metodológico



5.2 PONTOS DE COLETA E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

A coleta das amostras de lixiviado foi feita na canaleta que interliga a calha Parshall à lagoa de equalização. Este ponto foi escolhido por estar localizado na fase inicial do tratamento, permitindo assim obter a eficiência da aplicação do POA Fenton como etapa única para o tratamento do lixiviado bruto.

No mesmo dia da coleta, parte do lixiviado bruto foi encaminhado para o laboratório responsável pela caracterização do efluente. O restante do lixiviado amostrado foi conservado em ambiente refrigerado até que fosse dado início às etapas experimentais. Desta forma, foi possível reduzir a atividade microbológica no efluente e promover uma minimização de possíveis alterações em propriedades físico-químicas das amostras.

Para dar início aos experimentos, as amostras foram retiradas do refrigerador e postas em repouso sobre a bancada até que atingissem a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos da pesquisa foram realizados no laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, com os reagentes e equipamentos fornecidos pela Instituição.

Os procedimentos analíticos tiveram como referência os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21nd edition* (APHA, 2005). Todas as análises, com exceção do pH e COT, foram feitas por laboratório contratado, o LimnoBras, localizado na Rua Rua Lamenha Lins, 2498, Rebouças, Curitiba/PR. O laboratório é acreditado pela ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

A tabela 7 relaciona os métodos de análise utilizados durante a pesquisa para a caracterização do lixiviado bruto e tratado por POA Fenton. Com essas análises foi possível definir a eficiência do sistema de tratamento empregado no aterro, para posterior comparação com o método proposto neste estudo.

Tabela 7 – Métodos de análise empregados na pesquisa

PARÂMETRO	MÉTODOS
Sólidos	2540 B. <i>Total Solid Dried at 103-105°C</i>
	2540 C. <i>Total Dissolved Solids Dried at 180°C</i>
	2540 D. <i>Total Suspended Solids Dried at 103-105°C</i>
	2540 E. <i>Fixed Volatile Solids Ignited at 550°C</i>
	2540 F. <i>Setteable Solids</i>
Turbidez	2130 B. <i>Nephelometric Method</i>
PH	4500-H ⁺ A. <i>pH VALUE</i>
DQO	5220 B. <i>Open Reflux Method</i>
	5220 C. <i>Closed Reflux, Titrimetric Method</i>
COT	5310 B. <i>Total Organic Carbon (TOC)</i>
N-Amoniacal	4500-NH ₃ F. <i>Phenate Method</i>
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B. <i>Colorimetric Method</i>
Nitrato	4500-NO ₃ ⁻ E. <i>Cadmium Reduction Method</i>

5.3.1 Análises realizadas

5.3.1.1 Conjunto de Sólidos

Dentre as características físicas do efluente, o teor de material sólido mostra-se como o fator preponderante no que se refere ao dimensionamento e controle operacional de sistemas de tratamentos (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

APHA (2005), divide o conjunto de sólidos em:

- Sólidos totais - todo o material residual persistente após a total secagem (103-105°C) de um determinado volume de amostra;
- Sólidos dissolvidos - porção de sólidos que não fica retida em filtros de abertura igual a 2,0 µm ou menor;
- Sólidos fixos - substâncias que persistem após processo de calcinação (ignição a 550°C) em forno-mufla;
- Sólidos voláteis - todas as substâncias que volatilizam após a calcinação;
- Sólidos suspensos totais - porção de sólidos que fica retida no filtro;

- Sólidos suspensos fixos - as substâncias que permanecem retidas na membrana filtrante após filtração, secagem e calcinação em forno-mufla;
- Sólidos em suspensão voláteis - o material retido que se volatiliza após a calcinação no forno-mufla;
- Sólidos sedimentáveis - material da amostra que sedimenta por ação da gravidade.

5.3.1.2 Análise de turbidez

A turbidez está diretamente relacionada ao teor de sólidos suspensos e dissolvidos na solução estudada (LOCH, 2013). Quanto maior o valor da turbidez, maior a quantidade de sólidos dissolvidos e/ou suspensos. Este parâmetro assume importância particular em casos onde ocorrem lançamento de efluentes em corpos d'água, quando os aspectos organolépticos se mostram mais relevantes (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

A análise de turbidez foi realizada pelo método nefelométrico, que consiste na comparação entre a intensidade de luz dispersa pela amostra em ângulo de 90° da luz incidente, em relação à intensidade da luz dispersa por uma suspensão-padrão nas mesmas condições. Quanto maior a intensidade de luz espalhada, maior é a turbidez (APHA, 2005).

5.3.1.3 Análise de DQO

As análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO) são muito utilizadas no monitoramento de estações de tratamento para a avaliação da contaminação de efluentes. Esse é um parâmetro que é usado para indicar a concentração de matéria orgânica presente em águas residuais ou superficiais (BADO, 2013). A DQO é definida ainda como a quantidade equivalente de O₂ consumido na oxidação química da matéria orgânica por um oxidante forte (K₂Cr₂O₇) (SALAZAR, 2009).

As análises de DQO foram realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado, conforme padronizado pelos métodos 5220 B e 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Para este padrão de análise

duas soluções típicas foram necessárias: solução digestora de alto teor, à base de $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 e $HgSO_4$; e solução catalítica, à base de Ag_2SO_4 e H_2SO_4 .

5.3.1.4 Análise de carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (COT) são capazes de fornecer uma medida da matéria orgânica presente em líquidos. Essa medida é feita por meio da mensuração do carbono orgânico que é liberado como CO_2 após processo de oxidação. É uma análise de tempo reduzido, se comparado aos testes feitos para análises de DBO ou DQO. Além disso, não sofre interferências de átomos que possivelmente estejam ligados a cadeia orgânica, o que aumenta a confiabilidade dos resultados. (MORAVIA 2010).

Nesta análise a amostra passou por um homogeneização, seguida de diluição de 60 vezes para o lixiviado bruto e 30 vezes para o lixiviado tratado. Os analitos foram então injetados em uma câmara de reação aquecida com um catalisador oxidativo, neste caso o persulfato de sódio. No processo a água foi vaporizada e o carbono orgânico oxidado a CO_2 e H_2O . O CO_2 foi então transportado por correntes de gás de arraste e sua medida foi feita por um analisador infravermelho. A partir disso, foi possível realizar a leitura da concentração de COT existente na amostra.

A figura 15 mostra o aparelho *Thermo Scientific HiperTOC*, utilizado para a medição do COT.

Figura 15 – Analisador de COT



5.3.1.5 Análise de nitrogênio amoniacal (N-NH₃)

As análises de nitrogênio permitem constatar sua presença e estimar o grau de estabilização da matéria orgânica, de acordo com a forma com que o nitrogênio se encontra na água, podendo apresentar-se como amônia, nitritos e nitratos. Grande parte do nitrogênio orgânico presente em corpos hídricos está combinado com proteínas, aminoácidos e ureia. Pela ação das bactérias, a partir da oxidação biológica, ocorre a conversão deste nitrogênio orgânico em sua primeira forma oxidada, o nitrogênio amoniacal (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011).

Para as análises desta forma de nitrogênio, foi utilizado o método do fenato, que consiste na formação de composto de cor azul intensa, o indofenol. Este composto é originado da reação da amônia com hipoclorito e fenol, catalisada por nitroprussiato de sódio (APHA, 2005).

5.3.1.6 Análise de nitrito (N-NO₂⁻)

Os nitritos representam a segunda forma oxidada do nitrogênio. Segundo Jordão e Constantino (2011), a presença destes compostos indica uma poluição já antiga, ou seja, mais estável que a forma anterior. A análise foi realizada por meio do método colorimétrico.

5.3.1.7 Análise de nitrato (NO₃⁻)

Os nitratos são a forma final da estabilização dos compostos de nitrogênio, podendo ser utilizados por alguns organismos para a formação de proteínas, que decompostas por bactérias dão origem ao nitrogênio amoniacal, completando-se o ciclo (JORDÃO e CONSTANTINO, 2011). O método empregado baseia-se na redução do nitrato presente na amostra a nitrito, pela passagem em uma coluna contendo cádmio. A quantificação do nitrito permite conhecer a concentração de nitrato presente na amostra (APHA, 2005).

5.3.2 Aplicação do POA Fenton

Os experimentos da aplicação do tratamento por POA Fenton foram realizados em

duas etapas. A primeira, denominada “Etapa A”, consistiu na obtenção dos parâmetros ideais para que o POA ocorresse de forma eficiente. Nessa etapa foram realizados 7 experimentos de aplicação direta do POA Fenton. Ao término dos experimentos, foram feitas análises de COT, averiguando-se a influência da alteração nas proporções de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio sob este parâmetro. A segunda etapa, “Etapa B”, foi realizada aplicando-se os parâmetros ideais, obtidos na primeira, em um ensaio de tempo reacional igual a 90 minutos, analisando-se ao término do processo todos os parâmetros físicos (turbidez e conjuntos de sólidos) e químicos (pH, DQO, COT, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato) propostos no estudo.

5.3.2.1 Parâmetros operacionais (Etapa A)

Para que o experimento fosse posto em prática foi imprescindível a definição dos parâmetros operacionais, tais como: pH, quantidades dos reagentes e o tempo reacional do POA. A definição e otimização destes parâmetros são os fatores que influenciam diretamente na obtenção de resultados mais satisfatórios.

➤ pH

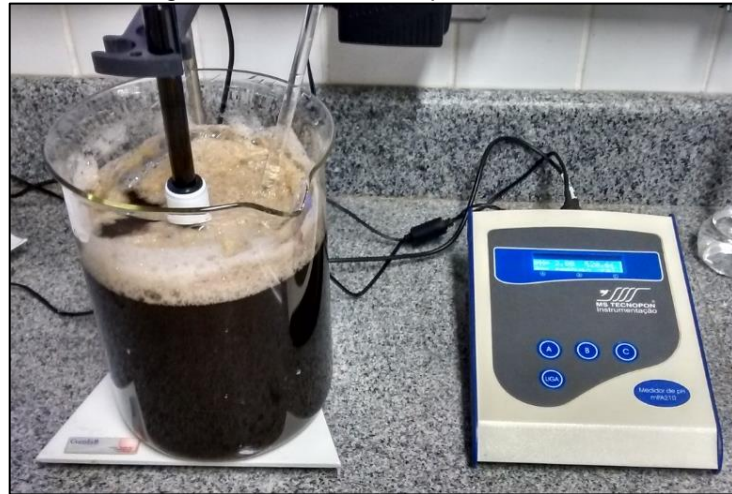
Conforme Brito (2012) e Souza (2011), pH entre 2,5 e 3 são tidos como ideais para que os POAs do tipo Fenton sejam realizados de forma eficaz. Este é um valor considerado ótimo, principalmente em razão de prevenir a precipitação das formas férricas geradas no processo. Ebrahiem *et al.* (2017) define que a máxima atividade catalítica do processo ocorre entre pH 2,8 e 3,0. Portanto, para esta pesquisa, foi definido um valor fixo de pH inicial igual a 2,8, valor que se encontra entre as médias referenciadas.

➤ Análise e controle do pH

Os valores do pH foram obtidos a partir de um pHmetro da marca *MS Tecnopon* modelo mPA-210, previamente calibrado com soluções padrões. O lixiviado foi transferido para um Becker de vidro. Foi feita a adição, gota a gota, de H₂SO₄ P.A. com o auxílio de uma pipeta Pasteur. A solução foi homogeneizada por agitação com bastão de vidro, até que o lixiviado atingisse pH igual a 2,8. Este procedimento foi adotado tanto no planejamento experimental (Etapa A), como no ensaio de 90 minutos (Etapa B).

A figura 16 ilustra a fase de controle e análise de pH do lixiviado.

Figura 16 – Controle do pH do lixiviado



➤ Proporção dos reagentes

As proporções de H_2O_2 e de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ são de suma relevância para que as reações de Fenton ocorram em boas condições, principalmente no que diz respeito à sua relação estequiométrica para a produção do radical hidroxila e, em consequência, para a eficiência do processo de degradação.

Com o objetivo de investigar o efeito da variação das quantidades de reagentes no COT do lixiviado, foi adotado um planejamento experimental 2^2 com ponto central, admitindo-se H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em níveis maiores (+) e menores (-) (Tabela 8). Os valores de cada nível foram definidos com base na otimização realizada por Moravia (2010), que fez uso de H_2O_2 na proporção de 13,8 g/L de lixiviado em um dos seus ensaios de maior eficiência na remoção de DQO. Este ensaio também foi o que utilizou o menor pH entre todos os realizados (3,78), que é o mais próximo dos 2,8 previamente definidos para o tratamento do lixiviado do aterro da Caximba.

Partindo disso, os níveis de ferro foram calculados em função da relação estequiométrica otimizada por Moravia (2010), que utilizou uma quantidade de Fe^{2+} 5,3 vezes menor que a requerida pela estequiometria. Exemplificando, pela estequiometria se tem a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ de 1:1 (equação 2), o que permite inferir que 34,016 g de H_2O_2 são necessários para reagir completamente com 278,032 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Portanto, para 1,38 g de H_2O_2 são necessários 2,1282 g

[1,38.(278,032/5,3)/34,016] de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Cabe ressaltar que as quantidades de reagentes utilizadas levaram em conta o tratamento de ensaios contendo 100 mL de lixiviado. Dessa forma foi construído o planejamento experimental, representado pelo quadro 2.

Tabela 8 - Massa dos reagentes correspondentes a cada nível da matriz experimental 2²

Variáveis	Nível (-)	Nível Central (0)	Nível (+)
H_2O_2	0,690 g	1,380 g	2,760 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0641 g	2,1282 g	4,2564 g
Fe^{2+}	0,2137 g	0,4275 g	0,8550 g

Quadro 2 – Níveis utilizados nos ensaios realizados na etapa A

Amostra	Variável		Relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
	H_2O_2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
1	-	-	5,3:1
2	-	+	1,32:1
3	+	-	12,9:1
4	+	+	5,3:1
5	0	0	5,3:1
6	0	0	5,3:1
7	0	0	5,3:1

➤ Tempo de retenção

O tempo de retenção é considerado o tempo em que o lixiviado será tratado pelo POA Fenton. Quanto maior for a retenção, maior será a taxa de remoção dos contaminantes (LOCH, 2013).

Para a otimização das concentrações de reagentes (Etapa A), um tempo de retenção total de 15 minutos foi admitido para cada amostra. Após o processo, as amostras foram coletadas e encaminhadas para as análises de COT. Para Etapa B um tempo de retenção de 90 minutos foi definido, tendo como base os bons resultados obtidos em diversos estudos de tratamento por POA Fenton, tais como o de Zanella *et al.* (2010) e de Moravia (2010).

➤ Execução das etapas

Na Etapa A, foi utilizada uma proveta para a medição de 100 mL de lixiviado já com pH fixado em 2,8. A este material foi adicionado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ P.A. (99%) da marca *Alphatec* pesado em balança analítica. Em seguida, com o auxílio de micropipetas, foi feita a adição do H_2O_2 35% da marca *Biotec*, de acordo com o volume requerido. Neste processo, a solução esteve em agitação durante todo o procedimento para garantir a homogeneização do meio. Após os 15 minutos preestabelecidos, o lixiviado foi encaminhado para a centrifugação por 10 minutos a 2000 rpm. Depois disso o material foi filtrado em papel filtro e encaminhado para o leitor de COT.

As Figuras 17 e 18 demonstram fases da Etapa A.

Figura 18 – Centrifugação do lixiviado

Figura 17 - Fase de tratamento



Na Etapa B os procedimentos de pesagem de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de transferência do H_2O_2 foram feitos baseados nos mesmos princípios da Etapa A, alterando-se apenas o volume de lixiviado a ser tratado, que passou de 100 mL para 1,4 L, volume suficiente para realização de todas as análises propostas. A coleta das amostras ocorreu em intervalos de 15 minutos durante um tempo de retenção total de 90 minutos, analisando-se a Demanda Química de Oxigênio (DQO) nestes intervalos. Ao final da Etapa B foram analisados todos os parâmetros físico e químicos presentes na tabela 5. Cabe ressaltar que esta etapa não fez uso de processo de decantação após a aplicação do POA, para houvesse uma melhor quantificação na formação de sólidos

e lodo, tanto pelas análises do conjunto de sólidos, como pela turbidez do efluente tratado.

5.3.3 Comparação dos resultados com a legislação vigente

Os resultados obtidos foram comparados à resolução CONAMA 357/2005. Esta resolução dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta comparação foi realizada com base no quadro 3, que destaca os valores máximos dos principais parâmetros analisados neste estudo. Cabe ressaltar, porém, que esta resolução não estabelece limites quanto aos parâmetros de DQO e COT.

Quadro 3 – Limites estabelecidos pela legislação CONAMA 357/2005

Parâmetro	Valor máximo		
	Classe 1 - Águas doces	Classe 2 - Águas doces	Classe 3 - Águas doces
SDT	≤ 500 mg/L	≤ 500 mg/L	≤ 500 mg/L
Turbidez	≤ 10 NTU	≤ 100 NTU	≤ 100 NTU
PH	Entre 6,0 e 9,0	Entre 6,0 e 9,0	Entre 6,0 e 9,0
DBO (5 dias)	≤ 3 mg/L	≤ 5 mg/L	≤ 10 mg/L
Cloretos	≤ 250 mg/L	≤ 250 mg/L	≤ 250 mg/L
Nitrato	≤ 10 mg/L	≤ 10 mg/L	≤ 10 mg/L
Nitrito	≤ 1 mg/L	≤ 1 mg/L	≤ 1 mg/L
N - Amoniacal	3,7mg/L, (pH ≤ 7,5)	3,7mg/L, (pH ≤ 7,5)	13,3 mg/L, (pH ≤ 7,5)
	2,0 mg/L (7,5 < pH ≤ 8,0)	2,0 mg/L, (7,5 < pH ≤ 8,0)	5,6 mg/L, (7,5 < pH ≤ 8,0)
	1,0 mg/L, (8,0 < pH ≤ 8,5)	1,0 mg/L, (8,0 < pH ≤ 8,5)	2,2 mg/L, (8,0 < pH ≤ 8,5)
	0,5 mg/L, (pH > 8,5)	0,5 mg/L, (pH > 8,5)	1,0 mg/L, (pH > 8,5)

Fonte: CONAMA, 2005

6 RESULTADOS

6.1 A EFICIÊNCIA DA ETE DO ATERRO

Para se conhecer a eficiência média da Estação de Tratamento de Efluentes do aterro, foi feito um levantamento dos principais parâmetros físico-químicos do lixiviado, com base nos laudos disponibilizados pelo Departamento de Limpeza Pública de Curitiba. Os dados referem-se aos meses de janeiro de 2017 a julho de 2017. Os quadros 4 e

5 demonstram os resultados referentes ao lixiviado pré e pós-tratamento, respectivamente.

Quadro 4 – Parâmetros físico-químicos do lixiviado pré-tratamento na ETE

Parâmetro	Referência						
	jan/17	fev/17	mar/17	abr/17	mai/17	jun/17	jul/17
PH	7,91	8,33	8,24	8,44	8,35	8,11	8,27
COT (mg/L)	392,0	74,5	641,0	718,0	3.490,0*	454,0	762,0
DQO (mg O ₂ /L)	1.348,0	1.305,1	1.943,0	2.190,3	2.732,0	1.112,0	1.940,4
DBO _{5d} (mg O ₂ /L)	82,27	87,66	85,39	40,57	87,9	81,51	35,4
N-Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	974,0	1.168,0	787,0	1.217,0	1.249,0	941,0	1.149,0
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	0,3	< 0,1	< 0,1	0,1	5	0,1	1,5

* Resultado discrepante e desconsiderado do cálculo de eficiência média.

Quadro 5 – Parâmetros físico-químicos do lixiviado pós-tratamento na ETE

Parâmetro	Referência						
	jan/17	fev/17	mar/17	abr/17	mai/17	jun/17	jul/17
PH	6,52	8,22	7,61	7,49	6,66	7,35	7,81
COT (mg/L)	172,0	8,90*	180,0	169,0	369,0	198,0	287,0
DQO (mg O ₂ /L)	410,5	391,7	425,0	410,0	431,0	422,0	393,2
DBO _{5d} (mg O ₂ /L)	11,59	32,77	8,26	< 5,0	< 5,0	11,36	< 3,0
N-Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	< 2	< 2	< 2	4	< 2	4	5
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	19,97	< 0,11	60,74	< 0,11	35,16	< 0,11	36,4
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	55	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sólidos Totais (mg/L)	2.491,0	2.415,0	2.575,0	2.310,0	2.420,0	2.347,0	2.376,0

* Resultado discrepante e desconsiderado do cálculo de eficiência média.

Os laudos fornecidos não incluem os resultados de nitrato, nitrito, sólidos suspensos totais e sólidos totais para o lixiviado bruto (Quadro 4), apenas para o lixiviado tratado (Quadro 5).

Ao se comparar os Quadros 4 e 5 fica evidente uma redução considerável em todos os parâmetros em questão. Em termos de redução de carga orgânica, a ETE do aterro da Caximba promove, em média, uma redução de 85,49% de DBO, 77,06% de DQO e 54,79% de COT. É nítida também a redução de Nitrogênio Amoniacal, com uma remoção de cerca de 99,71% deste nutriente.

Entretanto, um ponto que merece destaque é a ineficiência da estação quanto à remoção de nitrato nos meses de janeiro, março, maio e julho. Nestes casos o tratamento aplicado não foi suficientemente capaz de enquadrar seu efluente nos limites definidos por lei (≤ 10 mg/L), demonstrando certa limitação dos tratamentos biológicos.

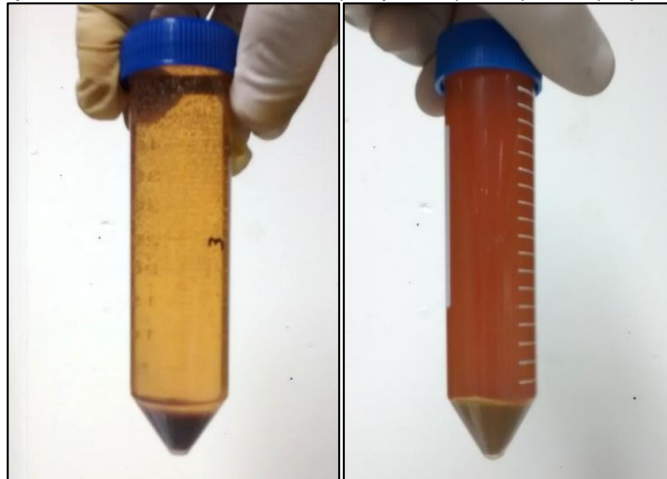
Apesar dos valores de DBO do efluente tratado estarem, em alguns meses, fora dos limites da resolução CONAMA 357/2005 ($< 5,0$ mg O₂/L), este parâmetro enquadra-se na legislação por promover uma eficiência na DBO (5 dias) superior a 60% (CONAMA, 2011).

6.2 ETAPA A

6.2.1 Análise visual

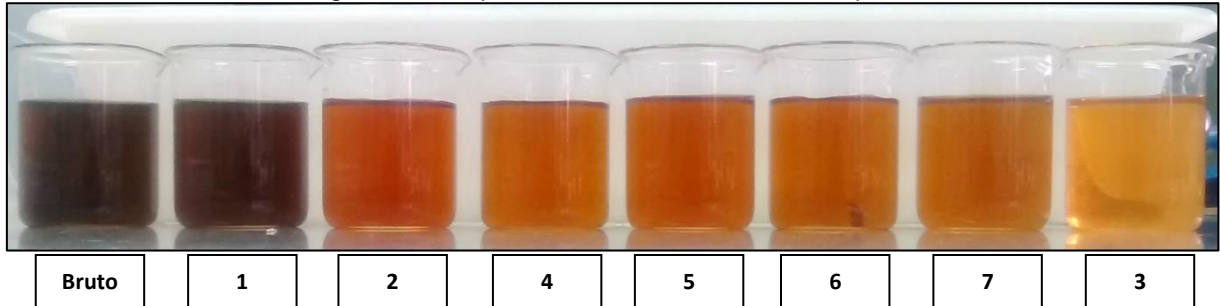
Inicialmente, foi realizada uma análise visual dos resultados obtidos nos 7 ensaios propostos, após processo de centrifugação de 10 minutos a 2.000 rpm e com posterior filtração em papel filtro. Dentre estes, o ensaio 3 foi o que obteve a coloração mais clara dentre todas as amostras, com pouca formação de precipitado e baixo teor de sólidos suspensos visíveis. A liberação de gás pôde ser observada de forma constante durante todo o ensaio. Em contrapartida, o ensaio 2 foi o que demonstrou maior formação de material suspenso e precipitado. Devido a maior turbidez, a visualização da liberação de gases foi dificultada. O resultado de ambos os ensaios pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 – Aspecto visual dos ensaios 3 (esquerda) e 2 (direita) após centrifugação



Para melhor comparação entre os resultados da Etapa A as amostras foram transferidas para béckers e postas lado a lado, juntamente com uma amostra de lixiviado bruto (Figura 20).

Figura 20 – Aspecto visual dos ensaios da Etapa A



É possível notar que o ensaio 1, o qual utilizou a menor proporção Fe^{2+} em relação ao H_2O_2 , apresentou pouquíssima mudança visível, demonstrando que a quantidade deste metal foi insuficiente para que a reação ocorresse de maneira satisfatória. O ensaio 2, por sua vez, além de ter formado maior quantidade de precipitado e sólidos em suspensão, deu origem a um efluente tratado de cor alaranjada (tijolo) mais intensa. Uma pequena melhora foi notada no ensaio 4. Os ensaios 5, 6 e 7, que representaram uma triplicata no planejamento experimental, mostraram-se bastante similares a olho nu. Mas nenhum deles demonstrou melhores resultados que o ensaio 3, de maior relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

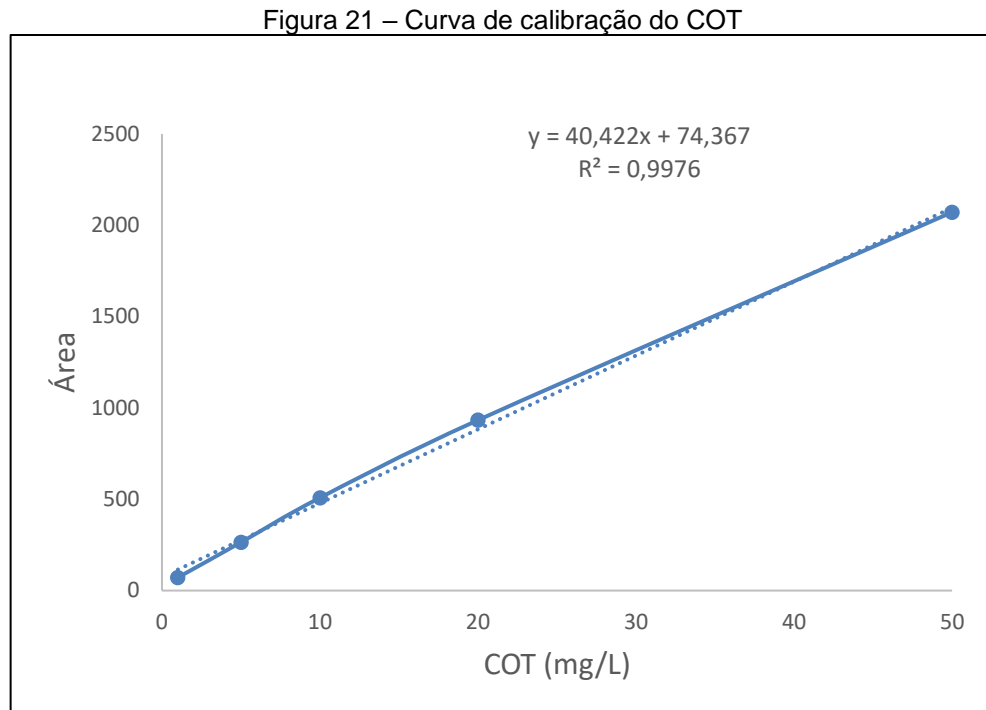
6.2.2 COT

Como forma de validar as conclusões obtidas pela análise de aspecto visual da amostra, foram realizadas análises de COT em todas elas. Para tanto, foram feitas soluções padrão de biftalato de potássio para a construção da curva de calibração do COT, correlacionando a área lida pelo aparelho com a quantidade de COT presente nas soluções.

Quadro 6 – Resultados da área lida x COT

Área	COT (mg/L)
71,1592	1
264,2911	5
508,0114	10
933,1028	20
2071,537	50

Com os dados obtidos pelo leitor de COT (Quadro 6) foi possível traçar a curva de calibração (Figura 21).



$$y = 40,422x + 74,367$$

Equação 13

Onde,

x = concentração de COT

y = área lida

Como esperado, dos 7 ensaios propostos no planejamento experimental, o ensaio 3 foi o que se demonstrou o mais efetivo na redução de COT, com redução de COT na ordem de 84,39% (Quadro 7).

Quadro 7 – Carbono Orgânico Total Etapa A (15 min. $H_2O_2/Fe^{+2} = 12,9:1$)

Ensaio	COT (mg/L)	Eficiência (%)
Lixiviado Bruto	1.807,16	-
1	315,53	82,54
2	372,91	79,36
3	282,13	84,39
4	282,88	84,34
5	314,81	82,58
6	314,10	82,61
7	344,56	80,93

Mesmo que não tenha apresentado uma grande diferença visual se comparado ao lixiviado bruto, o ensaio 1 demonstrou uma redução de COT maior do que a observada no ensaio 2. Isso demonstra que, até certo ponto, uma maior relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ é fator preponderante para obtenção de melhores resultados na remoção de COT. Porém, a otimização do processo também depende do uso de H_2O_2 e Fe^{2+} em quantidades mínimas suficientes para que ocorra uma mineralização de matéria orgânica de forma mais satisfatória.

É interessante notar que o ensaio 3 foi o que admitiu a maior diferença entre os dois reagentes, sendo utilizados 2,76 g de H_2O_2 e 0,2137 g de Fe^{+2} . Estas quantidades refletem em uma relação estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ de 12,9:1, ou seja, maior que a relação de 5,3:1 proposta por Moravia (2011). Tal diferença pode estar atrelada às diferentes condições do lixiviado, considerando a variação dos parâmetros físico-químicos de aterro para aterro. Porém, a relação obtida na Etapa A foi próxima às relações de 10:1 e 15:1 resultantes dos estudos de Lange (2006) e Alves (2004).

Apesar de ter sido avaliado como o mais eficiente, este ensaio formou um precipitado de coloração esverdeada durante o processo, assim como os outros 6. Em geral, este tipo de precipitado pode ser removido com facilidade por decantação, processo que por fazer uso apenas da força gravitacional não acrescentaria custos adicionais tão relevantes, caso o tratamento fosse empregado em larga escala. Além disso, sabe-se que o precipitado formado é composto por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e, portanto, uma alternativa a ser estudada seria a reutilização deste material no tratamento de uma nova batelada, estudando-se uma alteração no pH do precipitado como forma de se obter a sua solubilização, buscando a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , conforme a equação 7.

Com o planejamento experimental, foi possível observar a influência direta de se utilizar maiores teores de Fe^{+2} no tratamento, onde a cada aumento na quantidade desta espécie férrica, ocorria uma maior formação de precipitado, principalmente em função da geração de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em maiores concentrações na solução (VOGEL, 1981).

6.3 ETAPA B

Com a otimização do POA Fenton, deu-se início à Etapa B, cujo ensaio durou 90

minutos. O quadro 8 expõe de maneira comparativa os resultados da caracterização do lixiviado bruto e do tratado pelo POA Fenton. As alterações nos parâmetros serão discutidas no decorrer do capítulo.

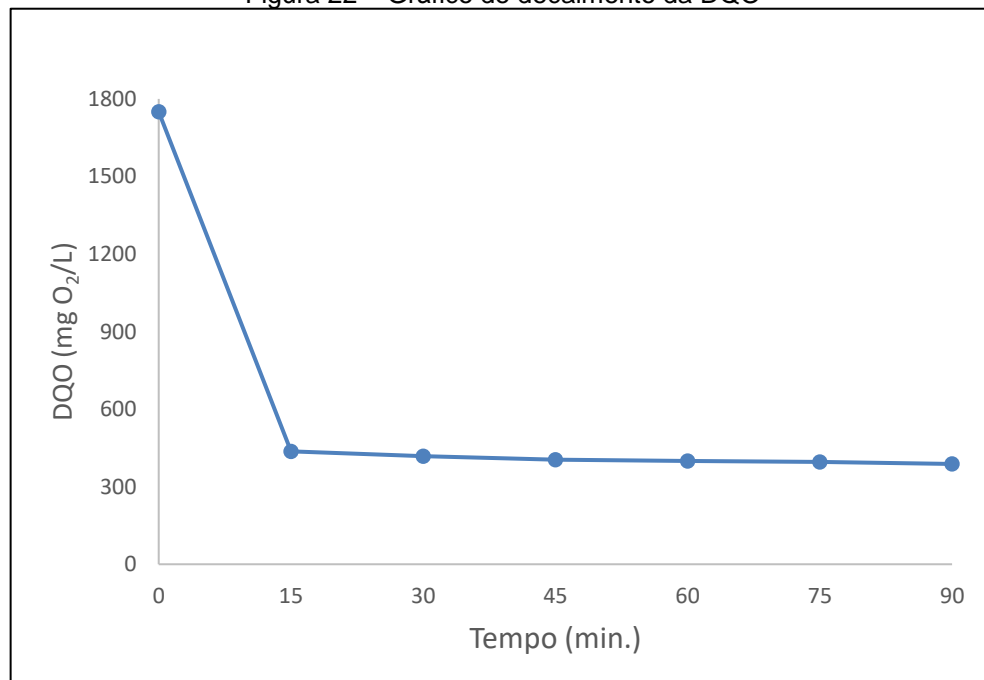
Quadro 8 – Resultados da Etapa B (90 min. $H_2O_2/Fe^{+2} = 12,9:1$)

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Lixiviado Pós POA
pH	8,04	2,77
COT (mg/L)	1.291,85	280,95
DQO (mg O ₂ /L)	1.750,0	388,0
N-Amoñiacal (mg N-NH ₃ /L)	1.170,0	1.120,0
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	22,0	105,0
Nitrito (mg N-NO ₂ /L)	0,80	6,80
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	5.550,0	13.410,0
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	4.560,0	7.020,0
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	1.630	10.570,0
Sólidos Totais (mg/L)	6.190,0	17.590,0
Turbidez (NTU)	16,3	203,0

6.3.1 Decaimento da DQO

Durante esta etapa foram coletadas amostras do lixiviado a cada 15 minutos da aplicação do tratamento. Assim, foi realizada uma curva de decaimento da DQO pelo tempo, representada pela Figura 22.

Figura 22 – Gráfico de decaimento da DQO



Pelo gráfico nota-se que o decréscimo da DQO não deixa de ocorrer durante os 90 minutos em que o processo oxidativo avançado Fenton foi realizado, sendo que os primeiros 15 minutos representam a maior taxa de remoção (75,03%), corroborando com os resultados obtidos por Moravia (2010). Contudo, a DQO atingiu uma certa estabilidade após essa queda brusca, com alterações pouco significativas após esse tempo. Assim, embora a utilização de 90 minutos no ensaio tenha promovido uma remoção da DQO de 77,82%, este fato não justifica a utilização de um tempo reacional maior que 45 minutos, considerando que tempos superiores a este envolveriam custos adicionais que não seriam refletidos em um aumento considerável na eficiência do processo.

Essa remoção de DQO durante o processo comprova a alta eficiência da aplicação do POA Fenton na remoção de matéria orgânica de lixiviados. Nesse sentido este processo apresentou resultados mais satisfatórios do que a eficiência observada na ETE do aterro da Caximba.

Contudo, apesar de um tempo de retenção bem menor do que os vários dias necessários no aterro, o POA Fenton pode se tornar inviável financeiramente, já que utiliza reagentes em grandes proporções.

A partir dos resultados das análises da DQO, também foi possível fazer uma relação DQO/COT, tanto em lixiviado bruto (1,35) como no lixiviado tratado (1,38), valores que demonstram uma certa uniformidade desta relação.

6.3.2 pH

O pH obtido após 90 minutos de tratamento foi de 2,77 o que representou um uma pequena redução dos 2,80 fixados ao início do processo. Este aumento da acidez ocorre devido a dois fatores: a liberação do H^+ durante o tratamento (equações 3 e 6); e a formação de CO_2 durante a mineralização da matéria orgânica, que acaba promovendo a formação de ácido carbônico (H_2CO_3).

Essa acidez gerada no lixiviado após o tratamento impossibilita que o efluente seja descartado em corpos hídricos (Quadro 2), visto que o pH obtido ao fim do processo

não atende ao limite mínimo estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005. Cria-se então a necessidade de correção do pH ao término do tratamento por POA, que poderia ser feita pela adição de NaOH ao efluente.

Uma segunda proposta para a correção do pH seria a utilização carbonato de cálcio (CaCO_3). Desta forma o lixiviado tratado poderia, por exemplo, ser experimentado em processos de calagem de solos, onde promoveria a contenção de compostos indesejados no solo, tais como o Al^{+3} , além da possibilidade de fornecer Ca^{+2} como nutriente (PREZOTTI, 2013). Entretanto, para o despejo em corpos hídricos, a aplicação de NaOH é mais indicada, uma vez que evitaria problemas relacionados ao aumento da dureza da água.

6.3.3 Turbidez

Conforme representado no quadro 8 é possível observar que ao término dos 90 minutos do processo Fenton constatou-se um considerável aumento na turbidez da lixiviado, que passou de 16 NTU antes do tratamento para 203 NTU após o tratamento. Embora tenha ocorrido este aumento na turbidez este se apresentou como um resultado previsto, visto que a formação de sólidos suspensos e precipitados, principalmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$, é apenas minimizada pelo controle do pH, não sendo possível evitar completamente a formação destes sólidos durante o processo.

6.3.4 Nitrato, Nitrito e N-amoniaco

O POA Fenton não atuou de maneira satisfatória na remoção de N-amoniaco, nitrato ou nitrito. Este fato demonstra uma limitação do método neste quesito. Apesar de ser notada uma pequena redução do N-amoniaco, houve um aumento nas concentrações de nitrato e nitrito. Este aumento pode ser explicado pela ação dos microrganismos atuantes no intervalo de 2 dias entre a caracterização do lixiviado bruto e tratado. Dessa forma, houve a conversão do N-amoniaco nas formas mais estáveis (nitrato e nitrito), refletindo em um ligeiro aumento nestes parâmetros.

Essa baixa eficiência sob as formas de nitrogênio pode ser eliminada a partir da aplicação de tratamentos biológicos em conjunto com o POA.

6.3.5 Conjunto de sólidos

Outro fator que demonstrou ser um grande limitante do POA Fenton foi o aumento considerável de sólidos em solução, sendo de 7.860 mg/L para SDT, 2460 mg/L para STF, 8.940 para STV e 11.400 para ST. Isto ocorreu em função da geração de lodo após o tratamento, devido a formação e precipitação de formas férricas. Pode-se inferir também que, após o tratamento por POA, ainda há presença de substâncias de natureza orgânica, fato que pode ser constatado pela relação STV/ST (0,60) maior do que a do lixiviado bruto (0,26).

6.4 COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS

É possível comparar os resultados desta pesquisa a outros estudos de aplicação por POA Fenton em lixiviados de aterros sanitários do Brasil (Quadro 9). Os trabalhos utilizados para efeito de comparação são de autoria de Lange (2006), Moravia (2011) e Alves (2004).

Quadro 9 – Comparação de resultados com outros estudos

Parâmetro	Lange (2006)	Moravia (2010)	Alves (2004)	Estudo proposto
pH admitido	5,0	3,8	3,0	2,8
Relação H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	10,0	5,3	15,0	12,9
Remoção de COT	-	67%	56,30%	84,45%
Remoção de DQO	75%	76,70%	64%	77,82%

É possível notar uma similaridade na remoção de DQO com os estudos de Lange e Moravia, que conseguiram uma eficiência de cerca de 76%. A relação H₂O₂/ Fe²⁺ apresentou-se mais próxima dos resultados otimizados por Alves (2004) e Lange (2006), situando-se entre 10:1 e 15:1. A eficiência na remoção de COT foi muito superior no estudo feito no lixiviado do aterro da Caximba. A diferentes formas de otimização (pH e H₂O₂/Fe²⁺) do POA Fenton podem ter contribuído para esta diferença nos resultados. Além disso, a concentração inicial dos reagentes aplicados sobre o lixiviado foi diferente dos estudos de Lange e Alves.

6.5 COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO VIGENTE

O Quadro 10 demonstra um comparativo entre os parâmetros obtidos após o tratamento do lixiviado e a legislação CONAMA 357/2005.

Nota-se que nenhum dos parâmetros avaliados se enquadra dentro dos limites para lançamento em corpos hídricos Classe II. Isso deixa claro que o tratamento por POA exige a aplicação de tratamentos primários (biológicos) e/ou secundários (filtração e decantação) no efluente.

Quadro 10 – O lixiviado tratado e a legislação

Parâmetro	Lixiviado Pós POA	Limite de lançamento CONAMA 357/2005
pH	2,77	6 a 9
COT (mg/L)	280,95	Não definido
DQO (mg O ₂ /L)	388,0	Não definido
N-Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	1.120,0	0,5 a 3,7
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	105,0	≤ 10
Nitrito (mg N-NO ₂ /L)	6,80	≤ 1
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	13.410,0	≤ 500
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	7.020,0	Não definido
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	10.570,0	Não definido
Sólidos Totais (mg/L)	17.590,0	Não definido
Turbidez (NTU)	203,0	≤ 100

É importante salientar que as análises foram realizadas sem que houvesse processos de sedimentação ou filtração do lodo gerado. Por isso, era esperado que os sólidos dissolvidos totais e a turbidez pudessem se apresentar como fatores limitantes do POA Fenton. A aplicação de um processo de decantação seguida de filtração reduziria consideravelmente os teores de sólidos em solução e, possivelmente, a turbidez. Isso faria com que esses parâmetros se aproximassem daqueles estipulados em legislação, contudo não garantiria um enquadramento nos limites legislados. Além

disso, o emprego de tratamentos biológicos seria capaz de fornecer uma redução e um melhor enquadramento de N-amoniaco, nitrato e nitrito.

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pela caracterização do lixiviado do aterro sanitário da Caximba, pode-se constatar que se trata de um aterro estabilizado, levando em conta a DQO média de 1.795,83 mg O₂/L, se forem considerados os meses de janeiro a julho de 2017.

O objetivo proposto foi atingido, uma vez que o tratamento por POA Fenton foi capaz de degradar grande parte da matéria orgânica do lixiviado. Este fato pode ser comprovado com base nos 84,45% de remoção de COT, na remoção de 77,82% da DQO e também na melhoria do aspecto visual do efluente.

O estudo da relação estequiométrica H₂O₂/FeSO₄.7H₂O contribuiu para a otimização do POA Fenton, uma vez que demonstrou estar diretamente relacionado à eficiência da mineralização da matéria orgânica.

O monitoramento da DQO foi de suma importância para se averiguar o comportamento da matéria orgânica durante a aplicação do POA Fenton. Após 90 minutos de aplicação, houve uma redução total da DQO de 77,82%, o que comprova a eficiência deste processo na eliminação compostos orgânicos. A maior taxa de remoção foi observada nos primeiros 15 minutos de atuação do POA, sendo que a partir daí houve uma diminuição dessa taxa, demonstrando que um tempo de 45 minutos é suficiente para promover, de forma considerável, a degradação da matéria orgânica.

Observou-se que a grande maioria dos resultados está de acordo com as vantagens citadas na literatura disposta por Domènech *et al.* (2001), incluindo melhorias no aspecto visual do lixiviado e a transformação química da matéria orgânica. Entretanto, o processo apresentou uma formação de subprodutos relativamente alta, fato comprovado pela formação de material sólido insolúvel, como Fe(OH)₃. Esta formação de sólidos foi quantitativamente avaliada pelas análises de turbidez e pelo conjunto de sólidos. Houve um aumento de 187 NTU na turbidez e de 7.860 mg/L de SDT após a aplicação do tratamento proposto.

Assim, turbidez e sólidos devem ser encarados como um empecilho no tratamento por POA, uma vez que resultam em lixiviado tratado fora dos padrões legislados na CONAMA 357/2005. Além disso, o pH de 2,77 obtido ao término do tratamento dificulta o descarte do lixiviado em corpos hídricos, porque torna necessária a correção da acidez na solução de tal forma que esta atinja um pH mínimo igual a 5 (CONAMA, 2005).

Observou-se também que o POA/Fenton não tratou outros poluentes de forma satisfatória. Isso pôde ser observado pela persistência de nutrientes (nitrogênio), que prevaleceram com altos valores após a aplicação do tratamento.

Por fim, a realização desta pesquisa permitiu evidenciar as dificuldades na tratabilidade de lixiviado de aterros sanitários. Também foi possível demonstrar que o POA Fenton é um tratamento de alta eficiência na redução da carga orgânica, mas que apresenta limitações bem aparentes, levando em conta a grande formação de subprodutos da reação e a ínfima eficiência no combate a certos poluentes, como o nitrogênio.

Estudos futuros voltados à recuperação de precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e tratamentos primários e secundários aliados ao POA Fenton, como processos de decantação, filtração e tratamento biológico, seriam bastante promissores para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e para o desenvolvimento dos POAs. Além disso, permitiriam um melhor enquadramento do efluente tratado nos padrões de lançamento de estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). **NBR 8419** – “Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos”.

ALVES, Juliana Felisberto. **Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários**. 2004. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: <<http://www.marh.eng.ufmg.br/defesas/134M.PDF>>. Acesso em: 13 novembro 2017.

AMORIM, C. C.; LEÃO M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, v. 14, n 4, p. 543-550, out./dez. 2009. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n4/14.pdf>>. Acesso em: 18 abril 2017.

*APHA; American Water Works Association, Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition.** Washington. 2005.*

BARBUSIŃSKI, Krzysztof. Henry John Horstman Fenton – Short biography and brief history of Fenton reagent discovery. **Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia**, n. 1-2, p. 101-105. Institute of Water and Wasterwater Engineering. Gliwice: Poland, 2009.

BRITO, N. N. de; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **REEC - Revista eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, abr. 2012. Disponível em: < <https://www.revistas.ufg.br/reec/article/download/17000/10840>>. Acesso em 18 abril 2017.

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 2ª Edição Ampliada. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, 2012.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357/2005** - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." - Data da legislação: 17/03/2005 – Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430/2011** - " Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA". - Data da legislação: 13/05/2011 – Publicada no DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89

DOMÈNECH, X. *et al.* **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: BLESÁ, M.A. (Org). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, cap. 1. La Plata: Rede CYTED, 2001. Disponível em: < https://www.researchgate.net/profile/Marta_Litter/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la_eliminacion_de_contaminantes/links/0046352729223ae0fb000000/Procesos-avanzados-de-oxidacion-para-la-eliminacion-de-contaminantes.pdf >. Acesso em: 05 outubro 2017.

EBRAHIEM, E. E. *et al.* Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n.2, p. 1674-1679, Maio 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001767?via%3Dihub>>. Acesso em: 15 novembro 2017.

FIOREZE, M. *et al.* Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. Ano 2013, v. 18, n. 1. p. 79-91, abr. 2014. Disponível em: < <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/10662/pdf> >. Acesso em: 16 novembro 2017.

FLORES, Gomes Rubia. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume.** 2008. Dissertação – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. Disponível em: < <https://oatd.org/oatd/search?q=rubia+gomes+flores&form=basic> >. Acesso em 17 abril 2017.

FURTADO, M. Processos oxidativos avançados: Universidades e indústrias se aliam para difundir a eficaz tecnologia ambiental. **Revista Química e Derivados**, Ano 2011, n. 515. p. 16-28, novembro de 2011.

GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante.** 2009. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-20072009-150538/publico/FernandaGualberto_R1.pdf >. Acesso em: 08 maio 2017.

IWAI, Cristiano Kenji. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos.** 2005. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Disponível em: < http://limpezapublica.com.br/textos/tratamento_de_chorume_-iwai_ck_me_bauru.pdf >. Acesso em: 14 abril 2017.

JORDÃO, E. P; CONSTANTINO, A. P. **Tratamento de esgotos domésticos.** 6ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

LANGE, L. C. *et al.* Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 175-183, abril./jun. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522006000200011>. Acesso em: 28 março 2017.

LINS, Manuela Cristina Mora. **Avaliação microbiológica e fitotóxica do chorume da estação de tratamento do aterro da Muribeca – PE.** 2005. Recife. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Produtos Bioativos, Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br:8080/bitstream/handle/123456789/1608/arquivo4492_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 abril 2017.

MARTINS, M. L. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** 2011. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Piauí, Teresina. Disponível em: <<http://www.leg.ufpi.br/subsiteFiles/mestambiente/arquivos/files/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20-%20LEONARDO%20MADEIRA.pdf>>. Acesso em: 18 abril 2017.

MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; SITORI, C. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova.** Curitiba, v. 29, n. 1, p. 20-23. 2006. Disponível em: <http://www.quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2342>. Acesso em: 28 março 2017.

MORAVIA, Wagner Guadagnin. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas.** 2010. Belo Horizonte. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/ENGD-89WPAG>>. Acesso em: 18 abril 2017.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. 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,** Belo Horizonte, v. 34, n 8, p. 1370-1377. 2011. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4464>. Acesso em 09 novembro 2017.

NOGUEIRA, R. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova,** São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, mar./abr. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030>. Acesso em: 18 abril 2017.

OLIVEIRA, M.C. *et al.* Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação fotoFenton. **Química Nova.** v. 24, n. 2, p 188-190, mar./abr. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000200007>. Acesso em 18 abril 2017.

PREZOTTI, Luiz Carlos. **Guia de interpretação de análise de solo e foliar.** Vitória: DCM/Incaper, 2013. Disponível em: <<http://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/40/1/Guia-interpretacao-analise-solo.pdf>>. Acesso em: 09 outubro 2017.

PRS – Portal Resíduos Sólidos. 2013. Disponível em: <<http://www.portalresiduosolidos.com/aterro-sanitario/>>. Acesso em 18 abril 2017.

SALAZAR, R. F. S. et al 2009. Validação e calibração de metodologia para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por análise comparativa. In: XII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VIII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA. 2008, São José dos Campos. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2008/anais/arquivosEPG/EPG01003_01_A.pdf>. Acesso em: 09 novembro 2017.

SEMA – Secretaria Municipal do Meio Ambiente. 2016. Disponível em: <<http://www.curitiba.pr.gov.br/conteudo/aterro-sanitario-smma/454>>. Acesso em 26 maio 2017.

SNIS – Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2015. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos>>. Acesso em 18 abril 2017.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. São Carlos. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19022009-121756/pt-br.php>>. Acesso em: 14 abril 2017.

SOUZA, Danilo Rodrigues. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. Tese de doutorado – Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. Disponível em: <http://www.lafot.iqfu.ufu.br/textos/Tese_de_Doutorado-Danilo_Rodrigues_de_Souza.pdf>. Acesso em: 18 abril 2017.

SOUZA, J. T. *et. al.* Utilização de wetland construído no pós-tratamento de esgotos domésticos pré-tratados em reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Campina Grande, v. 9, n 4, p. 285-290, out/dez. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v9n4/v9n4a03>>. Acesso em: 09 novembro 2017.

SUREHMA – Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Portaria n. 020/92 de 12 de maio de 1992. Disponível em: <<http://www.recursoshidricos.pr.gov.br/arquivos/File/enquadramento-b-iguacu.pdf>>. Acesso em: 13 novembro 2017.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª Edição. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

ZANELLA, G. et al. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos fotoFenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**. v. 33, n. 5, p. 10391043, mar. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000500006>. Acesso em 07 novembro 2017.