

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**FOTOCATÁLISE DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO
TRATADO POR FILTRAÇÃO LENTA**

NÚBIA NATÁLIA DE BRITO PELEGRINI

CAMPINAS
OUTUBRO DE 2008.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

FOTOCATÁLISE DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO POR FILTRAÇÃO LENTA

Tese submetida à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola na área de concentração Água e Solo.

NÚBIA NATÁLIA DE BRITO PELEGRINI
Orientador: Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani

CAMPINAS
OUTUBRO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Pelegri, Núbia Natália de Brito
Fotocatálise de percolado de aterro sanitário tratado
por filtração lenta: P362f / Núbia Natália de Brito
Pelegri. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: José Euclides Stipp Paterniani.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Lixiviação por percolação. 2. Percolação. 3.
Aterro sanitário. 4. Filtros e filtração. 5. Fotocatálise. I.
Paterniani, José Euclides Stipp. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Agrícola. III. Título.

Título em Inglês: Sanitary landfill leachate photocatalysis treated by slow sand filter:

Palavras-chave em Inglês: Leachate, Sanitary Landfill, Slow sand filtration,
Photocatalysis, Residues

Área de concentração: Água e Solo

Titulação: Doutor em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Denis Miguel Roston, Luiz Antônio Daniel, Renato Sanches
Freire, Edson A. Abdul Nour

Data da defesa: 06/10/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Nubia Natalia de Brito Pelegrini, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de outubro de 2008, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.



Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani – Presidente e Orientador
Feagri/Unicamp



Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel - Membro Titular
EESC/USP



Prof. Dr. Renato Sanchez Freire - Membro Titular
IQ/USP



Prof. Dr. Elson Aparecido Abdul Nour - Membro Titular
FEC/Unicamp



Prof. Dr. Denis Miguel Roston - Membro Titular
Feagri/Unicamp

Dedico este trabalho ao meu Pai (Miguel de Brito), a
minha Mãe (Wilma Ribeiro de Brito) e ao meu marido
(Ronaldo Pelegrini), pelo amor, carinho e confiança.

AGRADECIMENTOS

- Primeiro lugar a DEUS por iluminar meu caminho.
- Ao Professor Dr. José Euclides Stipp Paterniani pela oportunidade, competente orientação e confiança depositada em mim.
- Ao Professor Dr. Ronaldo Pelegrini, pela co-orientação competente e dedicada a este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Denis Miguel Roston, Prof. Dr. Marcelus A. Valentin, Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel, Prof. Dr. Renato Sanches Freire e Prof. Dr. Edson A. Abdul Nour pelas sugestões e contribuições a este trabalho.
- Aos alunos de iniciação científica do Laboratório de Tratamento de Efluentes (LTE) do Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) que contribuíram com o desenvolvimento da parte prática deste trabalho, em especial ao técnico em química do laboratório da FEAGRI Giovani Archanjo Brota pela paciência e dedicação ao trabalho no laboratório referente à fotocátalise.
- A todos os Professores que tive contato durante o curso de doutorado.
- Aos colegas de turma que desenvolvemos trabalhos em equipes, agradeço o coleguismo e a contribuição nos estudos.
- Agradecimentos ao Centro Superior de Educação Tecnológica (UNICAMP) pela oportunidade para realização do trabalho de pesquisa.
- Ao meu marido Ronaldo Pelegrini pelo companheirismo e amor.
- Aos familiares: Pai (Miguel), Mãe (Wilma); à minha Avó (Madalena); minhas Irmãs (Ariana e Wanessa) e à minha tia (Ilma) pela compreensão, incentivo e carinho.
- Ao CNPq pelo financiamento concedido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIV
1.0 INTRODUÇÃO	01
2.0 OBJETIVO GERAL	04
2.1 Objetivos específicos	04
3.0 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	05
3.1 Percolado de aterro sanitário	05
3.2 Alguns métodos de tratamento de percolado de aterro	08
3.3 Filtração lenta para águas residuárias	11
3.4 Fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2/UV	16
3.5 Mecanismos que envolvem a fotocatálise heterogênea	18
3.6 Fotocatálise homogênea utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	20
3.7 Estudos toxicológicos utilizando sementes	21
4.0 MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 Local do experimento	24
4.2 O aterro sanitário de Limeira	24
4.3 Reagentes para o tratamento fotocatalítico	25
4.4 Tratamento fotocatalítico	26
4.5 Metodologia experimental	29
4.6 Equipamentos e métodos analíticos	30
4.6.1 Ensaios de toxicidade crônica	31
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Estudo da otimização do processo fotocatalítico heterogêneo utilizando TiO_2/UV	34
5.2 Estudo da otimização do processo fotocatalítico homogêneo	45

utilizando H ₂ O ₂ /UV	
5.3 Foto-Fenton no tratamento fotocatalítico do percolado	70
5.4 Parâmetros analisados	71
5.5 Estudo da cor verdadeira	72
5.6 Estudo dos valores de pH	76
5.7 Estudo da turbidez	77
5.8 Estudo de fenóis totais	78
5.9 Estudo do nitrogênio amoniacal, nitrito (NO ₂ ⁻) e nitrato (NO ₃ ⁻)	78
5.10 Estudo do carbono orgânico total (COT)	81
5.11 Estudo da alcalinidade	82
5.12 Estudo do potencial de germinação de sementes	83
6.0 CONCLUSÕES	91
7.0 SUGESTÕES	94
8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico	17
Figura 2 - Aterro sanitário de Limeira	25
Figura 3 - Esquema do reator fotocatalítico	26
Figura 4 - Foto do reator fotocatalítico em funcionamento	27
Figura 5 - Esquema do filtro lento	28
Figura 6- Estudo do potencial de germinação da semente de flor balsamina mediante concentrações de percolado tratado por fotocatalise homogênea. CENO- 50% e CEO- 51%	33
Figura 7- Estudo da tendência do tratamento fotocatalítico através do tempo. Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 40°C ; Lâmpada de 250 W	37
Figura 8 - Otimização da massa de TiO_2 para estudo da descoloração do percolado de aterro empregando lâmpada de 400 watts. Vazão de ar: 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 40°C ; Tempo de tratamento 240 min.	39
Figura 9- Evolução da descoloração do percolado empregando Tratamento Fotocatalítico. Concentração do semicondutor (TiO_2) 700 mg.L^{-1} , Vazão de ar 15 L.min^{-1} , Temperatura de 45°C	42
Figura 10 - Evolução da redução da cor do percolado “in natura” por Tratamento fotocatalítico sem passar por processo de filtração lenta. Condições: concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; vazão de ar 15 L.min^{-1} ; temperatura de 45°C ; lâmpada de 400 W	43
Figura 11 - Comparação das metodologias de tratamento. A: fotocatalise seguida de filtração lenta; B: filtração lenta seguida de fotocatalise	44
Figura 12 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H_2O_2 a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura 45°C ; Lâmpada de 400 W	46
Figura 13 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro	47

pós filtração lenta. Adição de 20 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W

- Figura 14 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 48
- Figura 15 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 50
- Figura 16 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 51
- Figura 17 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 52
- Figura 18 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 54
- Figura 19 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H₂O₂ a 10% sendo uma alíquota de 15 mL e duas de 10 mL a cada 30 min. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W 55
- Figura 20 - Comparação da evolução da descoloração do percolado de aterro pós filtração lenta por fotocatalise homogênea. Curva A: 35 mL de solução de H₂O₂ a 10%, sendo 15 mL no início seguidos de alíquotas de 10 mL a cada 30 min. Curva B: 45 mL de solução de H₂O₂ a 10%, sendo 15

	mL no início seguidos de alíquotas de 10 mL a cada 30 min. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	
Figura 21	-Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta usando volume de 40 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% (20 mL no início e duas alíquotas de 10 mL a cada 30 min). Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	58
Figura 22	- Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume de 30 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% (20 mL no início e 10 mL em 30 min). Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	59
Figura 23	-Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume de 35 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% (20,00 mL no início, 10 mL em 30 min. e 5 mL em 60 min.). Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	61
Figura 24	- Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume 30 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% (20 mL no início e alíquotas de 5 mL nos tempos de 30 e 60 min). Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	62
Figura 25	- Melhores metodologias de tratamento fotocatalítico do percolado. <u>Curva A</u> - (40 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); <u>Curva B</u> - (35 mL: 15 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); <u>Curva C</u> - (35 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 5 mL em 60 min); <u>Curva D</u> - (30 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min)	63
Figura 26	- Transmitância da luz através do vidro Pyrex e Quartzo em função do comprimento de onda	68
Figura 27	- Comparação da Coloração do percolado: A- pós filtração lenta; B- pós fotocatalise homogênea	73
Figura 28	- Estudo da varredura de comprimento de ondas do percolado tratado por filtração lenta e com seqüencial fotocatalise homogênea	75
Figura 29	- Seqüência de reações da oxidação fotocatalítica do fenol	77
Figura 30	- Estudo da concentração do efeito não observável (CENO) utilizando	84

como agente estressor percolado de aterro pós filtração lenta e pós fotocátalise H_2O_2/UV , para as sementes de *Abelmoschus esculentus L* (quiabo), *Lactuca sativa L.* (alface), *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista de galo).

- Figura 31 - Estudo da concentração do efeito observável (CEO) utilizando como agente estressor percolado de aterro pós filtração lenta e pós fotocátalise H_2O_2/UV , para as sementes de *Abelmoschus esculentus L* (quiabo), *Lactuca sativa L.* (alface), *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista de galo). 85
- Figura 32- Estudo do potencial germinativo das sementes de *Abelmoschus esculentus L* (quiabo); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 91% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 92%. 86
- Figura 33- Estudo do potencial germinativo das sementes de *Lactuca sativa L.* (alface); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 27% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 28%. 87
- Figura 34- Estudo do potencial germinativo das sementes de *Impatiens balsamina* (balsamina); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 50% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 51%. 88
- Figura 35- Estudo do potencial germinativo das sementes de *Celósia cristata* (crista de galo); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 36% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 37%. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do percolado de aterro sanitário no Brasil	06
Tabela 2 - Caracterização do percolado pós filtração lenta	15
Tabela 3 - Exemplo do Planejamento Fatorial 2^3 para o tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta.	29
Tabela 4- Exemplo do Planejamento Fatorial 3^2+3^1 (três variáveis e dois parâmetros mais três variáveis e um parâmetro) para o tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta.	30
Tabela 5 - Concentração dos nutrientes em mg.L^{-1} para as espécies de sementes	32
Tabela 6 - Otimização por Planejamento Fatorial 2^3 , do tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta. Condições: Lâmpada 250 watts; Tempo 240 min.	34
Tabela 7 -Variação da massa de TiO_2 em torno da concentração otimizada (900 mg.L^{-1}) no planejamento fatorial. Condições: Lâmpada 250 W; Tempo 240 min; Vazão de ar 15 L/min^{-1} ; Temperatura de 40°C	35
Tabela 8-Estudo da variação do tempo para fotocatalise do percolado. Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L/min^{-1} ; Temperatura de 40°C ; Lâmpada de 250 W	36
Tabela 9 -Estudo fotocatalítico da concentração ótima de TiO_2 para lâmpada de 400 watts. Temperatura 40°C ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Tempo de tratamento 240 min	38
Tabela 10 - Otimização da temperatura para estudos fotocatalíticos de redução de cor de percolado. Lâmpada de 400 watts; Tempo de tratamento 240 min; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Concentração TiO_2 700 mg.L^{-1}	39
Tabela 11 - Otimização da vazão de ar para estudos fotocatalíticos de redução de cor do percolado. Lâmpada de 400 watts; Tempo de tratamento 240 min; temperatura 45°C ; Concentração TiO_2 700 mg.L^{-1}	40
Tabela 12-Estudo da variação do tempo para fotocatalise do percolado. Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ;	41

Temperatura de 45°C; Lâmpada de 400 W

Tabela 13-Tratamento fotocatalítico do percolado “in natura”. Condições: Concentração de TiO ₂ de 700 mg.L ⁻¹ ; Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura de 45°C; Lâmpada de 400 W	43
Tabela 14 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	45
Tabela 15 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 20 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	47
Tabela 16 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	48
Tabela 17 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	49
Tabela 18 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	50
Tabela 19 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	52
Tabela 20 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H ₂ O ₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	53
Tabela 21 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H ₂ O ₂ 10% em uma alíquota de	54

	15 mL e duas de 10 mL. Vazão de ar 15,00 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	
Tabela 22 -	Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 45 mL de solução de H ₂ O ₂ 10% em uma alíquota de 15 mL e três de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	56
Tabela 23 -	Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H ₂ O ₂ 10% em uma alíquota de 20 mL e duas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	57
Tabela 24 -	Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H ₂ O ₂ 10% sendo uma alíquota de 20 mL e uma de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	59
Tabela 25 -	Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H ₂ O ₂ 10%: 20 mL no início, 10 mL (30 min) e 5 mL (60 min). Vazão de ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	60
Tabela 26 -	Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H ₂ O ₂ 10% (20 mL no início e duas alíquotas de 5 mL a cada 30 min). Vazão ar 15 L.min ⁻¹ ; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W	61
Tabela 27 -	Estudo da concentração de H ₂ O ₂ residual no percolado pós tratamento fotocatalítico: <u>Curva A</u> (40 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); <u>Curva B</u> (35 mL: 15 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); <u>Curva C</u> (35 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 5 mL em 60 min); <u>Curva D</u> (30 mL: 20 mL no início, 10mL em 30 min)	64
Tabela 28-	Comparação da evolução da descoloração das quatro melhores metodologias de tratamento fotocatalítico do percolado de aterro pós filtração lenta	64

Tabela 29 - Planejamento Fatorial $3^2 + 3^1$. Otimização do tratamento fotocatalítico do percolado pós filtração lenta. Condições: metodologia de aplicação de H_2O_2 10% idem Curva “B” (35 mL: 15; 10; 10); Tempo de tratamento 90 min.	66
Tabela 30 - Estudo da fotocátalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta empregando luz visível. Condições: uso de tubo Pyrex; 35 mL de solução de H_2O_2 10%; Vazão de ar: $0,0 L.min^{-1}$; Temperatura $45^{\circ}C$; Lâmpada de 400 W	67
Tabela 31 - Estudo da degradação da cor do percolado de aterro pós filtração lenta sem emprego de luz	69
Tabela 32 - Condições que apresentaram melhores resultados de descoloração do percolado de aterro para as fotocátalise heterogênea e homogênea.	70
Tabela 33 - Valores médios dos parâmetros analisados e porcentagem de redução após filtração lenta e fotocátalise homogênea	72

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA- American Public Health Association
BC- Banda de Condução
BV- Banda de Valência
CENO- Concentração do Efeito Não Observável
CEO- Concentração do Efeito Observável
CE50- Concentração Efetiva 50%
CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
cm- Centímetro
COX- Compostos Orgânicos Xenobióticos
COT- Carbono Orgânico Total
DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO- Demanda Química de Oxigênio
ISO- International Standard Organization
 λ - Comprimento de onda
 h^+ - Lacuna fotogerada
 e^- - Elétron fotogerado
 $h\nu$ - Energia de band gap do TiO_2
 μS - Microsimens
 μg - Micrograma
 $M.O_{(ads)}$ - Matéria orgânica adsorvida na superfície do TiO_2
 $M.O^*_{(ads)}$ - Matéria orgânica reduzida adsorvida no TiO_2
 OH^\bullet - Radical hidroxila
 OH^- - Íon hidroxila
MOD- Matéria Orgânica Dissolvida
NTU- Unidade Nefelométrica de Turbidez
NBR- Normas Brasileiras
ONU- Organização das Nações Unidas
pH- Potencial hidrogeniônico
POA- Processos Oxidativos Avançados
UV- Radiação ultravioleta

Pelegri, Núbia Natália de Brito; **Fotocatálise de Percolado de Aterro Sanitário Tratado Por Filtração Lenta**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola FEAGRI. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) (2008).

RESUMO

Atualmente, uma das maiores preocupações ambientais está relacionada à grande geração de resíduos sólidos urbano. A disposição final em aterros sanitários é ainda uma prática que traz sérios impactos ao meio ambiente. Os resíduos em decomposição geram uma fração líquida conhecida como percolado de aterro sanitário, que é um líquido escuro com elevado potencial poluente. Os métodos convencionais de tratamento, comumente empregados em esgotos, têm demonstrado ineficiência na remediação do percolado que tem sido descartado nos corpos receptores com intensa coloração, elevadas concentrações de matéria orgânica, metais tóxicos e apresentando ainda alta toxicidade.

Este trabalho teve como objetivo estudar um sistema integrado para o tratamento do percolado proveniente do aterro sanitário da cidade de Limeira-SP.

O sistema consistiu em um tratamento preliminar por processo de filtração lenta e seqüencial tratamento por processos oxidativos avançados, sendo que, as técnicas fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV e fotocatalise homogênea com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram experimentadas no processo de remediação.

O filtro lento foi constituído por um tanque cilíndrico de polipropileno tendo como meio filtrante areia e mantas sintéticas não tecidas. A taxa de filtração adotada durante os experimentos foi de $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$.

Os tratamentos fotocatalíticos foram realizados em um reator de vidro Pyrex com capacidade volumétrica de 1,7 L (com dimensões de: 100 mm de diâmetro interno, 145 mm de diâmetro externo e altura total de 300 mm) equipado com refrigeração à água e sistema de recirculação interna do percolado.

Para otimizar o processo de tratamento foi avaliada a melhor metodologia para minimizar a coloração do percolado, um dos parâmetros de maior dificuldade de remoção. Foram estudadas as combinações: filtração lenta seguida de fotocatalise e fotocatalise seguida

de filtração lenta, sendo que a primeira proposta apresentou melhores resultados. Na seqüência foram avaliadas as tecnologias: fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV e fotocatalise homogênea com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Os resultados apresentaram-se bastante satisfatório após a aplicação dos dois processos oxidativos avançados, com redução da coloração do percolado na ordem de: 66% em 180 min e 76% em 540 min de tratamento com a fotocatalise heterogênea, empregando 700 mg.L^{-1} de TiO_2 , temperatura 45°C , vazão de ar 15 L.min^{-1} e lâmpada de 400 Watts. Com a fotocatalise homogênea obteve-se 91% de descoloração em 90 min de tratamento empregando condições experimentais otimizadas: volume de H_2O_2 35 mL (concentração: $205 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) adicionados ao reator em alíquotas de 15 mL (início); 10 mL (30 minutos) e 10 mL (60 minutos), temperatura 45°C e lâmpada de 400 Watts.

Após a fotocatalise homogênea também foi observado reduções consideráveis nos valores de vários parâmetros importantes para o controle ambiental, tais como: 90% de turbidez, 46% de carbono orgânico total (COT), 93% de fenóis totais e 97% de nitrogênio amoniacal.

Ensaio toxicológicos empregando sementes hortaliças e flores demonstraram melhora significativa no potencial de germinação, apresentando possibilidade de utilização de uma maior concentração do percolado tratado na germinação das sementes, indicando que o sistema de tratamento estudado é capaz de reduzir também a toxicidade do percolado.

Palavras-chave: Percolado, Aterro Sanitário, Filtração Lenta, Fotocatalise.

SANITARY LANDFILL LEACHATE PHOTOCATALYSIS TREATED BY SLOW SAND FILTER.

ABSTRACT

Nowadays, one of the great environmental concerns is related to the great generation of urbane solid residues. The final disposition in sanitary landfill is a practice that still brings serious impacts to the environment. The residues goes through physical, chemical and biological decomposition processes, generating into a gas phase (mainly composed by CH₄ and CO₂) and a liquid phase known as leachate, that is a dark liquid with potential pollutant high. The conventional methods used in the treatment of this residue lead to a discharge with intense coloration, high organic matter concentration, toxic metals and high toxicity.

This work had as objective to study a system integrated for the remediation of the leachate originating from the sanitary landfill of Limeira-SP city

The system consisted in a preliminary treatment by a system of slow sand filtration and the subsequent treatment through advanced oxidative processes, such as: heterogeneous photocatalysis UV/TiO₂ and homogeneous photocatalysis UV/H₂O₂.

The slow sand filter was constituted by a polypropylene cylindrical tank, sand and non-woven synthetic fabrics. The filtration rate of 3 m³/m².day was adopted during the experiments.

The photocatalytic treatment was accomplished in a Pyrex glass reactor of approximately 1.7 L (100 mm of internal diameter, 145 mm of external diameter and total height of 300 mm). The experiments were carried out through water refrigeration and internal recirculation system of the leachate.

To optimize the treatment process the best methodology it was evaluated to minimize the coloration of the leachate, one of the parameters of larger removal difficulty. They were studied the combinations: slow filtration followed by fotocatalise and fotocatalise followed by slow filtration, and the first proposal presented better results. In the sequence they were evaluated the technologies: photocatalysis UV/TiO₂ and homogeneous photocatalysis UV/H₂O₂.

The results were satisfactory after the application of the two advanced oxidativos processes, with leachate coloration reduction in the order of: 66% in 180 min and 76% in 540 min of treatment with the heterogeneous fotocatalise, using 700 mg.L⁻¹ of TiO₂, 45°C

temperature, 15 L.min⁻¹ air flow and 400 Watts lamp. The highest reduction of the leachate coloration was 91% using the following optimized experimental conditions: homogeneous photocatalysis with H₂O₂ 35 mL added to the reactor in aliquots of 15 mL (starting), 10 mL (30 minutes), 10 mL (60 minutes), 45°C temperature, 400 Watts lamp and 90 minutes treatment time.

After the homogeneous photocatalysis also was observed considerable reduction of the values of environmental control parameters, such as: 90% turbidez, 46% total organic carbon (TOC), 93% total phenols and 97% amoniacal nitrogen.

For the toxicological studies the vegetables and flowers seeds germination potential after homogeneous photocatalytic treatment got better, presenting the possibility of use of a leachate concentration larger in the seeds germination in study, showing that the treatment can to also reduce the leachate toxicity.

Keywords: Leachate, Sanitary Landfill, Slow Filtration, Photocatalysis.

1.0. INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram caracterizadas por acelerado crescimento demográfico. Entre 1950 e 2000, a população mundial cresceu de três para seis bilhões de pessoas e, conforme previsões, em 2050 serão mais de dez bilhões com 70% dos habitantes do planeta enfrentando deficiências no suprimento de água. No Brasil, as preocupações de cientistas e ambientalistas nem sempre são levadas a sério. Afinal, tem-se mais de 12% da água potável do globo. Uma riqueza, porém, onde cerca de 80% encontra-se na região amazônica e os 20% restantes se distribuem pelo país atendendo mais de 90% da população (SILVA, et al., 2008).

Atualmente, uma das grandes preocupações ambientais está relacionada aos resíduos sólidos gerados pela sociedade moderna e consumista. Com a intensificação do processo industrial, aliada ao crescimento da população e a conseqüente demanda por bens de consumo, o homem tem produzido quantidades significativas de resíduos sólidos, que acabam sendo constituídos de uma mistura muito complexa e de natureza diversa, cujos principais constituintes são: material orgânico, papel, vidro, plástico e metais (CELERE, et al., 2007).

Segundo jornal O ESTADO DE SÃO PAULO (2007), em reportagem do jornalista Washington Novaes, 80,5% de PET dos cerca de 10 bilhões de embalagens de refrigerantes (fora as de alimentos e outras) circulam a cada ano no país e que pouco menos de 50% delas são recicladas. O restante vai para aterros, entupir as redes urbanas de drenagem ou o leito dos cursos d'água. A produção de cerveja (9,06 bilhões de litros anuais), hoje majoritariamente engarrafadas em vidro (70%), alumínio (27%) e garrafas long neck (3%), pode, por questões de custos, transferir-se para o PET, gerando, nesse caso, 11 bilhões de embalagens desse tipo por ano e impactando ainda mais os aterros. Essas e outras razões fizeram o uso de garrafas de PET para alimentos e bebidas aumentar 450% entre 1994 e 2005. Enquanto nada acontece elas vão sendo levadas para aterros, onde podem levar um século para se degradar. É preciso ter urgência. As questões da insustentabilidade dos padrões de produção e consumo, emissão de gases nos aterros (influenciando mudanças do clima) e necessidade de justiça social assim o exigem (NOVAES, 2007).

Em 1989, a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) mostrava que o percentual de municípios que depositam seus resíduos de forma adequada era de apenas 10,7%. Em 2000 em média por município, 63,6% utilizavam lixões, 13,8%, aterros sanitários, 18,4%,

aterros controlados, e 5% não informaram para onde iam seus resíduos. (CELERE, et al., 2007). Apesar do avanço apresentado, a situação ainda é muito preocupante do ponto de vista ambiental, dado que, os lixões, caracterizados por serem depósitos a céu aberto, sem nenhum tipo de tratamento, apresentam alta contaminação do solo e da região nos arredores, contaminando também o lençol freático através da percolação dos líquidos.

Os aterros controlados são ambientes menos perigosos que os lixões, geralmente são em locais que recebem uma impermeabilização do solo, feito regularmente por polipropileno, porém os gases e líquidos produzidos não recebem qualquer forma de tratamento (PACHECO, 2004).

Os aterros sanitários são locais com sistema de coleta e tratamento dos líquidos e gases produzidos no aterro, o local é impermeabilizado com materiais resistentes e os resíduos são alocados em celas de controle. Em geral, os gases gerados a partir da decomposição são queimados, mas podem ser canalizados para serem reaproveitados como fonte de energia (PACHECO, 2004; AL-MUZAINI, et al., 1995).

O aterramento de resíduos sólidos municipais é a forma de gerenciamento predominante. Nos Estados Unidos, por ano, aproximadamente 50% ou 128.3 milhões de toneladas de resíduos sólidos municipais são gerados e descartados em aterros. Os resíduos juntamente com a infiltração da água da chuva produzem o que chamamos de percolado ou chorume de aterro (MARNIE, et al., 2005) um líquido escuro com forte mau cheiro e muito tóxico (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002). Sua origem decorre de três principais fontes: da umidade natural de resíduos aumentada no período chuvoso, da água de constituição da matéria orgânica que escorre durante o processo de decomposição e das bactérias existentes em resíduos que secretam enzimas dissolvendo a matéria orgânica formando líquidos (PELEGRINI-BRITO, et al., 2007 a).

O tratamento de águas residuárias, efluentes e percolados de aterros é extremamente importante porque a disponibilidade de água doce no mundo de fácil acesso é de 0,007% e a fonte de vários nutrientes é cada vez mais escassa. A agricultura é uma das atividades que mais demanda grandes quantidades de água doce acessível (em torno de 70%) (ONU, 2008).

Portanto, buscar metodologias de tratamento torna-se fundamental nos dias atuais demonstrando assim comprometimento e responsabilidade social e ambiental, visto que, a demanda de água suplanta cada vez mais a oferta. Os cursos de água e os lençóis freáticos

estão diminuindo, os aquíferos sofrem fortes depleções e com isso dezenas de países enfrentam problemas extremamente difíceis, sem perspectivas de melhora em curto prazo.

Importante ressaltar também que a falta de controle e tratamento adequado do percolado gerado em sistemas de disposição de resíduos sólidos promove a contaminação do solo, do ar e das águas superficiais e subterrâneas, além de propiciar a proliferação de vetores de doenças, em detrimento da qualidade do meio ambiente e da saúde pública (CELERE, et al., 2007).

Diante disto, o tratamento de percolados gerados em aterros torna-se fundamental. As técnicas comumente empregadas no tratamento de rejeitos industriais têm sido empregadas na remediação de percolado, incluindo os tradicionais processos aeróbios e anaeróbios. No entanto, através dos métodos convencionais de tratamento, esse resíduo tem sido descartado apresentando ainda forte coloração e alta toxicidade, constituindo graves problemas para os corpos receptores.

Os desenvolvimentos de métodos alternativos que podem degradar compostos orgânicos tóxicos tem-se tornado cada vez mais urgentes. Dentre os métodos modernos de tratamentos, em especial os processos oxidativos avançados, tem atraído grande atenção. A fotocatalise heterogênea mediante o uso de TiO_2 é considerada um método interessante no tratamento de águas residuárias. Muitos semicondutores como TiO_2 , ZnO e CdS são empregados em fotocatalise. Em geral observa-se que o TiO_2 é um semicondutor eficiente com altos rendimentos energéticos (FREIRE, et al., 2000).

A fotocatalise homogênea empregando H_2O_2 também tem-se apresentado como uma excelente alternativa no tratamento de efluentes recalcitrantes (PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004). Estudos empregando metodologias combinadas como: tratamento biológico seguido de tratamento fotoquímico e um terceiro biológico tem apresentado resultados satisfatórios para depuração de águas residuárias resistentes a determinados métodos de tratamento (DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

O presente trabalho visou estudar a eficiência da oxidação do percolado do aterro sanitário de Limeira-SP por fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta com dióxido de titânio e fotocatalise homogênea utilizando radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio, após este passar por tratamento primário através do sistema de filtração lenta.

2.0. OBJETIVO GERAL

Este estudo visou o emprego de técnicas avançadas de tratamento tais como: fotocatalise homogênea e heterogênea na remediação do percolado pós filtração lenta proveniente do aterro sanitário de Limeira-SP.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar os diferentes sistemas de tratamento fotocatalítico, com TiO_2 /UV e H_2O_2 /UV;
- Avaliar a integração do processo de filtração lenta com a fotocatalise.
- Avaliar a diminuição dos níveis de cor, matéria orgânica, nitrogênio, alcalinidade, turbidez e fenol no percolado pós-tratamento fotocatalítico;
- Verificar o potencial de germinação das sementes de *Abelmoschus esculentus L. (quiabo)*, *Lactuca sativa L. (alface)*, *Impatiens balsamina (balsamina)*, *Celósia cristata (crista-de-galo)* frente às diversas diluições de percolado por meio de ensaios de toxicidade crônica.

3.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Percolado de aterro sanitário

A decomposição de resíduos em aterros se dá em três fases e dura cerca de 15 anos até a estabilização final, mas o aterro continua a produzir percolado por cerca de 50 anos mesmo após sua desativação (CAMPOS, et al., 2002 a).

A primeira fase de decomposição dos resíduos sólidos se caracteriza pelo consumo de oxigênio e produção de grandes quantidades de CO₂ e H₂. Essa primeira fase dura cerca de 1 mês (PACHECO, 2004; CHRISTENSEN, et al., 2001).

A segunda fase se caracteriza pela presença de microrganismos anaeróbios acetogênicos e facultativos que hidrolisam e fermentam a celulose e outros materiais putrescíveis, produzindo compostos simples e solúveis, como ácidos voláteis e produtos nitrogenados. Essa fase dura cerca de 5 anos apresentando pH ácido entre 5,0 e 6,0 e compostos inorgânicos em grandes quantidades (PACHECO 2004; CHRISTENSEN, et al., 2001).

Na terceira fase caracterizada pela ação das arqueas metanogênicas, os compostos produzidos na fase anterior (segunda fase de decomposição do percolado) começam a ser fonte de nutrientes para os novos microrganismos presentes no meio (arqueas metanogênicas). Os compostos que restam após a ação das arqueas metanogênicas são altamente recalcitrantes e com altas concentrações de nitrogênio. Essa fase apresenta o pH acima de 7,0, grandes quantidades de sulfetos (S²⁻), precipitação de cátions inorgânicos, principalmente os metais tóxicos (PACHECO 2004; CHRISTENSEN, et al., 2001).

O percolado é um subproduto poluente dos resíduos sólidos e pode conter altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos, resultado da passagem da água através de resíduos sólidos oriundos de resíduos domésticos em processo de decomposição em aterros sanitários (LIN e CHANG, 2000). Sua composição físico-química é extremamente variável dependendo de fatores que vão desde as condições pluviométricas, tempo de disposição, idade do aterro, condições ambientais e características do próprio despejo (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; JEONG-HOON, et al., 2001; MARNIE, et al., 2005). Uma composição média do percolado no Brasil pode ser visualizada na Tabela 1 (DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Tabela 1 – Composição média do percolado de aterro sanitário no Brasil.

Parâmetro	Faixa
pH	4,5 – 9
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2500 – 35000
Sólidos totais (mg L^{-1})	2000 – 60000
Matéria orgânica (mg L^{-1})	
Carbono Orgânico Total	30 – 29000
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	20 – 57000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	140 – 152000
Nitrogênio Orgânico	14 – 2500
Macrocomponentes inorgânicos (mg L^{-1})	
Fósforo total	0,1 – 23
Cloretos	150 – 4500
Sulfatos	8 -7750
HCO_3^-	610 – 7320
Sódio	70 -7700
Potássio	50 – 3700
Nitrogênio amoniacal	50 – 2200
Cálcio	10 -7200
Magnésio	30 -15000
Ferro	3 -5500
Manganês	0,03 -1400
Elementos traços inorgânicos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Arsênico	0,01- 1
Cádmio	0,0001- 0,4
Cromo	0,02 -1,5
Cobalto	0,005 -1,5
Cobre	0,005 -10
Chumbo	0,001 -5
Mercúrio	0,00005 -0,16
Níquel	0,015 -13
Zinco	0,03 – 1000

Fonte: (DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Dessa forma não é possível estabelecer uma composição fixa para o percolado. CHRISTENSEN e colaboradores (2001) e PACHECO (2004), dividem os compostos presentes em quatro grandes categorias:

- **Matéria Orgânica Dissolvida (MOD):** correspondem às macromoléculas como ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. A presença de substâncias húmicas e fúlvicas no percolado em grandes quantidades faz com que este apresente características bem definidas, como elevada cor, tensoatividade, atividade fotoquímica, alta capacidade de tamponamento, os quais afetam o comportamento das substâncias químicas no ambiente e modificam processos redox, solubilizando determinados metais e variando a toxicidade
- **Compostos Orgânicos Xenobióticos (COX):** constituem-se de hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente tóxicas, presentes em concentrações muito menores que os ácidos húmicos e fúlvicos, porém com toxicidade muitas vezes maior que os outros componentes presentes no percolado.
- **Macrocomponentes Inorgânicos:** caracterizam-se por apresentar substâncias inorgânicas essenciais em grandes quantidades, como sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), cloreto (Cl), sulfato (SO_4^{2-}) e amônia (NH_4^+). A elevada concentração desses compostos está associada à sua alta solubilidade em água, variando consideravelmente sua concentração ao longo das fases de decomposição do percolado.
- **Metais Tóxicos:** a principal fonte de introdução de diversos metais considerados perigosos aos ecossistemas é decorrente principalmente da decomposição de embalagens metálicas, pilhas, baterias e outros materiais descartados. A mobilização dos metais em decomposição nos resíduos sólidos para o percolado se processa por meio da formação de íons hidratados e pela complexação com substratos inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular (aminoácidos e açúcares, por exemplo), com polímeros (ácidos fúlvicos e húmicos), e com os colóides de alto peso molecular (ARAÚJO, et al., 2006). Quantidades significativas de metais podem associar ao material particulado

orgânico ou inorgânico, podendo ser também um importante meio de transporte para o percolado (ARAÚJO, et al., 2006). Estes compostos em geral estão presentes em pequenas concentrações, as quais ainda diminuem ao longo dos anos. A formação de sulfeto na fase metanogênica faz com que grande quantidade desses metais seja precipitada. Uma pequena parcela presente no percolado pode estar na forma complexada e outro fator importante é a presença de colóides, metais tóxicos têm alta afinidade com colóides e por isso são adsorvidos na matéria orgânica dissolvida (CHRISTENSEN, et al., 2001; PACHECO 2004).

O sinergismo dos compostos poluentes e a mobilização de uma mistura complexa de constituintes orgânicos e inorgânicos podem ocasionar elevadas toxicidades e grandes riscos à saúde pública (MARNIE, et al., 2005; BERNARD, et al., 1997). Um exemplo disso é que, segundo ALUKO e SRIDHAR (2005), na Nigéria o percolado tem causado doenças em produtores rurais através do desenvolvimento de anomalias, baixo peso no nascimento de crianças, incidências de leucemia e outros tipos de câncer. Percolados de aterros também têm sido suspeitos de causarem distúrbios na reprodução de peixes em lagos na Suécia onde é descartado em afluentes após tratamento biológico (DAVE e NILSSON, 2005).

3.2. Alguns métodos de tratamento de percolado de aterro

Os processos de tratamentos dos percolados de aterro foram iniciados a partir dos processos de tratamento de esgoto doméstico. Como esse resíduo é bem diferente os processos convencionais nem sempre respondem com a mesma eficiência obtida nos efluentes domésticos.

Os principais tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- transferência de fases: adsorção, extração por solventes;
- separação molecular: ultrafiltração, osmose reversa, diálise (FREIRE, et al., 2000).

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas

transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Problemas associados à perda de atividade dos adsorventes, tornam os procedimentos pouco viáveis economicamente (FREIRE, et al., 2000).

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possuem extrema importância em um tratamento efetivo. Neste sentido o tratamento de percolado baseado em processos de adsorção por precipitação-floculação apresentam elevada eficiência de depuração de poluentes. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, o que necessariamente implica a geração de fases sólidas (lodos) altamente contaminados (FREIRE, et al., 2000).

Uma metodologia que tem demonstrado reduzir a poluição de percolados é a sua recirculação pós-tratamento para dentro do aterro. Essa prática melhora a biodegradação da matéria orgânica presente em resíduos através da introdução de oxigênio dissolvido estendendo as atividades aeróbias por mais tempo, reduz a vazão a tratar, garantindo assim a manutenção de um nível admissível no interior das células que não iniba o processo de decomposição dos resíduos, além de assegurar a estabilidade geotécnica do depósito (CHAN, et al., 2002; SAN e ONAY, 2001). No entanto a recirculação de percolado deve ser cuidadosamente observada. Se uma grande quantidade de percolado é recirculada pode ocasionar problemas relacionados à saturação (SAN e ONAY, 2001).

O tratamento bioquímico através de wetlands que utiliza plantas aquáticas (flutuantes ou emergentes), solos e a associação de microrganismos para remoção de contaminantes de diversos tipos de águas residuárias, também são empregados no tratamento de percolado. Na Nigéria estudos utilizando wetlands têm demonstrado sustentabilidade, baixo custo e altas diminuições de alguns valores de parâmetros analíticos importantes: sólidos suspensos (81%), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (86%) e nitrogênio amoniacal (98%) (ALUKO e SRIDHAR, 2005). Outros estudos relatam também que através de wetlands o percolado apresentou reduções consideráveis da concentração de metais, fósforo total, nitrogênio amoniacal e nível da toxicidade aguda (BLOOR e BANKS, 2005; FRASER, et al., 2004; SOGUT, et al., 2005; WALSH, et al., 2002; TYRREL, et al., 2002).

Em tratamento biológico por lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias.

Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidas. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastantes críticos (FREIRE, et al., 2000).

O tratamento por lodos ativados, utilizado em esgotos sanitários, talvez seja o sistema de bioremediação mais versátil e eficiente. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microrganismos, que podem favorecer a diminuição de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de percolados de aterros (FREIRE, et al., 2000).

O tratamento biológico mais utilizado em tratamento de percolado é através de lagoas de estabilização que se caracteriza pela simplicidade, eficiência e baixo custo, onde a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e redução fotossintética das algas (ORUPOLD, et al., 1997). Segundo MAEHLUM (1995), sistemas biológicos de tratamento de percolado de aterro composto por uma lagoa anaeróbia seguido de uma lagoa aeróbia e wetlands demonstraram diminuições promissoras de nitrogênio, fósforo, ferro e organismos patogênicos (70-95%). Diversos estudos relatam que a tecnologia de tratamento através de lagoas de estabilização são experiências bem sucedidas na remediação de percolado de aterros, além disso, são sistemas indicados para as condições brasileiras devido aos seguintes aspectos: clima favorável (temperatura e insolação elevadas), operação simples, necessidade de pouco ou nenhum equipamento (ORUPOLD, et al., 1997; ROBINSON e LUO, 1991; ROBINSON e BARR, 1999).

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais. Dentre os processos químicos de eliminação de compostos poluentes há métodos bastante

discutíveis como, por exemplo, a precipitação e a incineração. A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental (FREIRE, et al., 2000).

A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente de organoclorados. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos. A formação de dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados em processos de incineração de resíduos domésticos é um fato bastante documentado (FREIRE, et al., 2000).

O tratamento químico através de Processos Oxidativos Avançados (POA) é capaz de promover a degradação da matéria poluente e representa uma das tecnologias mais promissoras para tratamento de águas residuárias. Segundo DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA (2005), o percolado quando tratado por POA como metodologia terciária pode promover uma depuração bastante significativa. Também podem ser utilizadas como pré-tratamento favorecendo a biodegradação. Esse manejo é mais indicado quando o percolado é originário de aterros “velhos” por possuírem macromoléculas orgânicas resistentes à degradação microbiológica.

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos. Os tratamentos químicos como, por exemplo, os POA podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

3.3. Filtração lenta para águas residuárias

A filtração lenta tem sido usada no tratamento de água para abastecimento público desde o começo do século XIX e tem se mostrado um sistema eficaz de tratamento (DI BERNARDO, 1999). Em 1828 os filtros de areia foram utilizados pela primeira vez para abastecimento público na cidade de Londres, visando, principalmente a remoção de sólidos suspensos da água bruta (DI BERNARDO, 1993 a).

Em 1980, no Reino Unido, a filtração lenta era o processo utilizado em cerca de 27,6% do total da água tratada, além disso, em outras regiões da Inglaterra mais de 70% da água tratada estava envolvida com a filtração lenta como processo secundário de tratamento, MBWETTE E GRAHAM (Citado por LONDE e PATERNIANI, 2002).

Entre 1914 e 1918 o interesse por essa tecnologia de tratamento diminuiu sensivelmente devido ao crescimento da filtração rápida, que possibilitou a aplicação de taxas mais elevadas e conseqüentemente a produção de um volume maior de água tratada por unidade de área, BOLLMANN (Citado por LONDE e PATERNIANI, 2002). No Brasil, esta tecnologia foi utilizada em algumas cidades até a década de 60. Posteriormente com aumento da degradação da qualidade dos mananciais, a maioria das instalações de filtração lenta foi modificada por sistemas mais completos (DI BERNARDO, 1993 a).

No entanto em todo o mundo tem se renovado o interesse pelo potencial de utilização desse processo, especialmente em pequenas comunidades rurais, apesar de ser também uma técnica adotada como método de tratamento em grandes cidades européias (MURTHA e HELLER, 2003). Cerca de 20% da água potável no Reino Unido ainda possui como etapa de tratamento o sistema de filtração lenta assim como 80% de toda água de Londres (ADIN, 2003).

Segundo ADIN (2003), os mecanismos mais importantes para remoção de impurezas da água são: alta atividade biológica, mecanismos de filtração e adsorção. Estas características fazem com que a filtração lenta torne-se um dos mais atraentes tratamentos para efluentes.

Além disso, a possibilidade de supressão de organismos patogênicos por meio naturais e a simplicidade operacional contribuem para a sustentabilidade de pequenos sistemas e compatibilização com princípios naturais, apresentando algumas vantagens sobre outras tecnologias: não necessita da utilização de produtos químicos, não exige equipamentos sofisticados, nem operadores altamente qualificados, além de ser de simples construção (MURTHA e HELLER, 2003; FERRAZ e PATERNIANI, 2002 a).

Existem ainda alguns fatores que limitam o uso dessa tecnologia de tratamento de águas, por exemplo, a operação de limpeza dos filtros lentos, normalmente realizada através da raspagem da camada superior de areia, (aproximadamente 5 cm) a lavagem e a recolocação da areia no leito filtrante (FERRAZ e PATERNIANI, 2002 b). No entanto, a espessura da camada de areia pode ser diminuída quando são empregadas mantas sintéticas não tecidas no topo da

camada de areia (PATERNIANI, 1991). As mantas não tecidas possuem maior capacidade de retenção de impurezas do que a areia aumentando a duração da carreira de filtração (DI BERNARDO, 1999).

Outra limitação desta tecnologia que deve ser citada é a característica da água a ser filtrada em função da degradação da qualidade de mananciais. Mais recentemente tem sido focada a atenção no uso da filtração lenta como tratamento terciário de águas residuárias (NAKHLA e FAROOQ, 2003). Para ampliar a utilização de filtros lentos para águas com qualidade inferior é necessária a adoção de sistemas de pré-tratamento que permitam condicionar a qualidade da água bruta às limitações das unidades de filtração (DI BERNARDO, 1999).

Estudos recentes têm demonstrado que o sistema de filtração lenta pode ser usado para tratamento de águas residuárias com alta eficiência na redução da concentração da matéria orgânica e derivados de nitrogênio (MERMILLOD-BLONDIN, et al., 2005; CAMPOS, et al., 2002 b), reduções da concentração de espécies orgânicas tóxicas (CHEN e LU, 2004) e reduções da concentração de metais tóxicos de alto impacto ambiental, por exemplo, cádmio, cromo e chumbo (MUHAMMAD e HOOKE, 2003).

BEAVERS e TULLY (2005), obtiveram consideráveis diminuições da concentração de nitrogênio (em torno de 52%) através da utilização de quatro tecnologias de tratamento de esgoto para pequenas comunidades, dentre as tecnologias de tratamento escolhidas observou-se a utilização de um filtro lento.

Segundo PATERNIANI e LONDE (2003), a filtração lenta utilizada como tecnologia complementar em sistemas de tratamento de águas residuárias possui algumas vantagens: simplicidade de instalação, operação e manutenção, baixo custo, e redução dos valores de alguns parâmetros analíticos de controle ambiental.

No sistema de filtração lenta existe a formação de uma camada biológica no topo do meio filtrante denominada de Schmutzdecke constituída fundamentalmente de partículas inertes, matéria orgânica e uma grande variedade de microrganismos, tais como bactérias, algas, protozoários, etc (DI BERNARDO, 1993 a). Essa camada biológica contribui significativamente para degradação de alguns compostos poluentes. MUHAMMAD e HOOKE (2003) estudaram a susceptibilidade aos metais tóxicos cádmio, cromo e chumbo de três

espécies de bactérias todas do gênero *Pseudomonas* presentes no Schmutzdecke de filtros lento. Observou-se que todas três espécies toleraram altas doses dos metais tóxicos.

Essa intensa atividade biológica é uma das características importantes do filtro lento para o tratamento de águas residuárias, além disso, existe a possibilidade de seu funcionamento como um reator aeróbio e anaeróbio simultaneamente (ADIN, 2003). Segundo ELLIS e AYDIN (1995), nas profundidades da camada de areia também ocorrem atividades biológicas. Essas características contribuem para redução da concentração da matéria orgânica nitrogenada e carbonácea (ADIN, 2003).

Segundo conclusões de NAKHLA e FAROOQ (2003), durante dois anos de estudo em escala piloto a filtração lenta pode ser usada como tratamento terciário de água residuárias, apresentando remoções de sólidos suspensos, turbidez, contaminantes microbiológicos e remoções de nitrogênio. Foi confirmado também que nitrificação e desnitrificação simultânea ocorrem no filtro lento e suas eficiências de remoção estão correlacionadas com a taxa de filtração e tamanho dos grãos de areia.

A taxa de filtração nos filtros lentos é limitada em $6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ quando se tem meio filtrante constituído unicamente de areia (DI BERNARDO, 1999). Embora as pesquisas realizadas com mantas sintéticas indiquem a possibilidade da utilização de taxa de filtração dessa ordem de grandeza, têm sido recomendados valores da taxa de filtração entre 2 e $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$, dependendo da qualidade do afluente e da carga hidráulica disponível total. Para águas com valores permanentemente baixo de turbidez, cor verdadeira, concentração de algas, concentração de coliformes totais e fecais, etc (características similares às da classe 1 da Resolução nº 375 do CONAMA), os filtros lentos podem comportar taxas de filtração mais elevadas desde que fossem comprovadas em instalação piloto. No entanto, se fosse observada deterioração da qualidade da água bruta ao longo da operação, há possibilidade de adequar o sistema, ampliando os filtros ou instalando mantas (DI BERNARDO, 1999).

PELEGRINI-BRITO e PATERNIANI, (2006) obtiveram resultados consideráveis no tratamento de percolado de aterro utilizando sistema de filtração lenta. As principais reduções dos valores de alguns parâmetros analíticos encontradas neste trabalho foram: 49% de turbidez, 21% da coloração, 40% de dureza e redução máxima de 39% de carbono orgânico total (COT). A caracterização do percolado pós filtração lenta pode se visualizada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização do percolado pós filtração lenta.

Parâmetros	Percolado “in natura”	Percolado pós filtração lenta
Turbidez (NTU)	68,7	34,9
Cor verdadeira (Absorvância 400 nm)	2,5	1,9
Dureza (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	934,0	564,3
pH	8,01	8,14
COT (mg.L ⁻¹)	1086,1	655,0
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	432,0	381,0
Toxicidade para rúcula (CE50)	46%	46%
Toxicidade para cebola (CE50)	35%	37%
Toxicidade para algas (CE50)	14,3%	12,5%
Toxicidade para <i>Daphnias similis</i> (CE50)	9,0%	8,6%

Fonte: (PELEGRINI- BRITO e PATERNIANI, 2006).

O percolado apresentou características extremamente poluentes mesmo pós tratamento por filtração lenta: alta coloração, toxicidade para rúcula, cebola, algas verdes (*Selenastrum capricornutum*), microcrustáceo (*Daphnias similis*) e alta concentração de matéria orgânica, sugerindo dessa forma outras etapas de tratamento que proporcionem maiores reduções de alguns valores de parâmetros analíticos.

Dessa forma, a partir deste estudo verificou-se a necessidade de complementar o sistema de filtração lenta com outra tecnologia de tratamento visando uma melhor depuração do percolado. Segundo DE MORAIS e PERALTA-ZAMORA (2005), percolado de aterro quando tratado por Processos Oxidativos Avançados (POA) como metodologia terciária pode promover uma depuração bastante significativa. O tratamento químico através de (POA) é capaz de promover a degradação da matéria poluente e representa uma das tecnologias mais promissoras para tratamento de águas residuárias principalmente no que se refere à redução da coloração e da concentração de matéria orgânica.

3.4. Fotocatálise heterogênea utilizando TiO₂/UV

Dentre as novas tendências para o tratamento de resíduos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ocupam um lugar de destaque, principalmente em função de sua elevada capacidade de degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental, minimizando impactos ao meio ambiente (PERALTA-ZAMORA e LIMA, 2005; PELEGRINI-BRITO, et al., 2007 b).

Os processos fotocatalíticos, também considerados POA tiveram sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de FUJISHIMA e HONDA, descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímicas, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A possibilidade de aplicação da fotocatálise em descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de PRUDEN e OLLIS (1983 a e b), onde foi demonstrada a degradação de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO₂. Desde então, a fotocatálise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisadores em todo mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Na fotocatálise heterogênea uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada “band gap” (Figura 1). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h⁺) gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

As reações podem ser efetuadas por meio da oxidação dos substratos na lacuna ou mais precisamente através de radicais hidroxilas produzidos no mesmo sítio oxidante ou por meio da redução do oxigênio na banda de condução (ZIOLLI e JARDIM, 1998). A despoluição

dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser decomposta até CO_2 e H_2O (PELEGRINI-BRITO, et al., 2007 b).

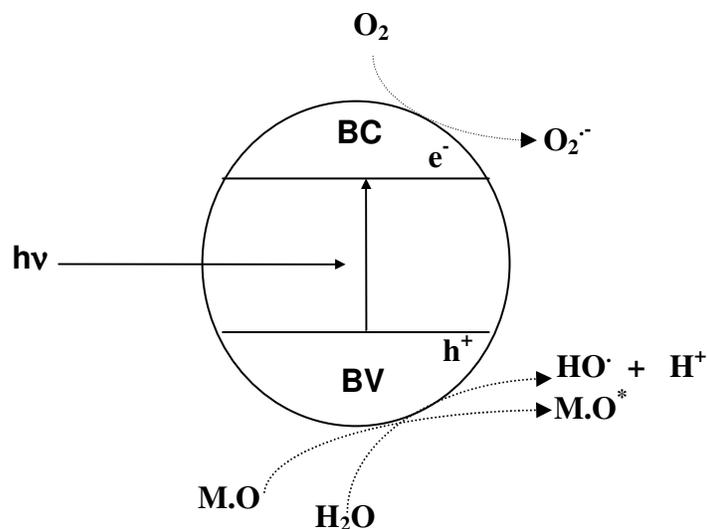


Figura 1 - Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico

BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução;

e^- , h^+ : par elétron-lacuna; $h\nu$: Radiação Externa (UV)

M.O: Matéria Orgânica; $M.O^*$: Matéria Orgânica Oxidada.

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente, apresenta insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização e ausência de toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por estas razões o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: semicondutores, catálise, fotocatalise, fotoeletroquímica, sensores e células solares. Grandes partes das propriedades anteriormente mencionadas provêm da estrutura cristalina, de bandas e defeitos deste material (GONZÁLEZ, et al., 2004 a).

Dentre as estruturas do TiO_2 a forma anatase é a que apresenta fotoatividade, porém há estudos comprovando que a estrutura rutilica pode apresentar uma pequena fotoatividade (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Muitos estudos tem sido desenvolvido com uma porcentagem de

75% de estrutura Anatase e 25% Rutilo apresentando maior eficiência fotoativa (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As aplicações do TiO_2 na decomposição de compostos orgânicos nos últimos anos tem demonstrado ser um método inovador e alternativo para descontaminar água de compostos tóxicos. Durante o processo de degradação fotocatalítica utiliza-se um comprimento de onda apropriado ($< 400 \text{ nm}$). A diferença do que ocorre com outras tecnologias é que as substâncias mais complexas podem decompor-se em substâncias mais simples diminuindo acentuadamente a concentração da matéria orgânica. (GONZÁLEZ, et al., 2004 a).

É bem conhecido que o semicondutor TiO_2 possui uma alta sensibilidade à radiação eletromagnética e em conjunto apresentam uma elevada atividade catalítica na decomposição de compostos tóxicos em solução aquosa (GONZÁLEZ, et al., 2004 b).

A principal razão para a elevada atividade catalítica do TiO_2 deve-se a sua capacidade para gerar radicais hidroxilas (OH^\bullet), os quais são fortes oxidantes que atacam as moléculas até degradá-las. Ainda que existam diferentes rotas para gerar radicais hidroxilas, um dos mais importantes é por meio da geração do par elétron-lacuna criado durante a excitação eletromagnética do semicondutor. Os radicais hidroxila podem ser produzidos através da interação de moléculas de água com a lacuna da banda de valência (GONZÁLEZ, et al., 2004 b).

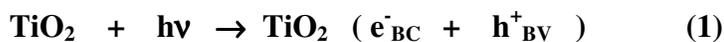
Até hoje não está claro qual das espécies geradas (elétrons, lacuna ou OH^\bullet) é a responsável pela degradação dos poluentes. Não obstante é muito provável que as três espécies estejam envolvidas e que isto pode ser uma das razões principais do poder bactericida, oxidativo e redutor dos processos fotocatalíticos (GONZÁLEZ, et al., 2004 b).

Prevê-se que no futuro os métodos fotoquímicos serão os mais eficientes para a purificação de várias classes de águas residuárias industriais e domésticas (GONZÁLEZ, et al., 2004 b).

3.5. Mecanismos que envolvem a fotocatalise heterogênea

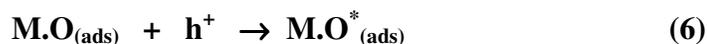
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor (TiO_2) por luz solar ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap”

resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência (eq. 1) (ZIOELLI e JARDIM, 1998). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq. 2) (ZIOELLI e JARDIM, 1998), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico (eq. 3) (ZIOELLI e JARDIM, 1998). A eficiência da fotocatalise depende da competição entre processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio (eq. 4) (ZIOELLI e JARDIM, 1998; VANDEVIVERE, 1998), evitando o processo de recombinação do par elétron/lacuna. Quando há a recombinação resulta na liberação de calor e a desativação do processo (eq. 5) (ZIOELLI e JARDIM, 1998). A reação mais importante é o ataque do radical hidroxila sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do semicondutor provocando a degradação da substância (eq. 3) (ZIOELLI e JARDIM, 1998).



Os pesquisadores concordam que os mecanismos fotocatalíticos podem ocorrer conforme as equações apresentadas de 1 a 5. A maioria dos pesquisadores admite que o mecanismo da degradação fotocatalítica da matéria orgânica ocorre via radical hidroxila gerada na lacuna através da oxidação da água (eq. 2) (HOFFMANN, et al., 1995; NOORJAHAN et al., 2003; SAKKAS et al., 2004).

Alguns pesquisadores admitem que a reação da matéria orgânica pode ocorrer diretamente na lacuna (CARRAWAY, et al., 1994; PERALTA-ZAMORA et al., 2004; PELIZZETTI, 1995), apesar desta hipótese ser pouco aceita (eq. 6) (ZIOELLI e JARDIM, 1998).



Entretanto, há estudos que demonstram mecanismos de degradação por outros radicais derivados de oxigênio através da reação na banda de condução, inclusive formando o radical hidroxila (eq. 7-11) (PERALTA-ZAMORA, et al., 1998).



3.6. Fotocatálise homogênea utilizando H₂O₂/UV

Uma das formas de emprego da Fotocatálise Homogênea se baseia na geração do radical hidroxila (·OH) utilizando peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio, por ser um oxidante energético, é muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e também para eliminar a coloração persistente de efluentes pós-tratamentos biológicos. Por meio deste método, SHEN e colaboradores (1995), estudaram a eficiência da decomposição de vários clorofenóis e verificaram que a substância 2-clorofenol, por exemplo, foi degradada em quase 100%, com 1 hora de tratamento.

O emprego do peróxido de hidrogênio combinado com a radiação UV (reação indireta) gera o radical hidroxila que é um agente químico com grande poder de oxidação (eq. 12). Radiações abaixo de 400 nm são capazes de fotolisar o H₂O₂ provocando a cisão da molécula em dois radicais hidroxilas. O mecanismo aceito para a fotólise de peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula para radicais hidroxilas de acordo com a seguinte reação:



A reação do radical hidroxila é muito eficiente porque seu potencial de oxidação (E° = +2,8 V) é mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular (E° = +1,78 V), podendo promover oxidação mais eficiente. Além disso, os radicais hidroxilas reagem com quase todo tipo de substância subtraindo dela elétrons ou átomos de hidrogênio ou ainda adicionando-se às

duplas ligações (DOMINGUEZ, et al., 2005; XU, et al., 2005). Desta forma, o emprego do H₂O₂ combinado com a radiação UV tem despertado grande interesse para uso em processos ambientais.

A decomposição de vários poluentes orgânicos presentes em rejeitos industriais tem sido efetivamente verificada através da geração de radicais hidroxila utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV (SCHRANK, et al., 2005; INCE, et al., 2002).

3.7. Estudos toxicológicos utilizando sementes

A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado pelos botânicos como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento pela radícula. Entretanto, para os tecnologistas de sementes, a germinação é definida como a emergência e o desenvolvimento das estruturas essenciais do embrião, manifestando a sua capacidade para dar origem a uma planta normal, sob condições ambientais favoráveis (NASSIF, et al., 1998).

O processo de germinação depende de uma seqüência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação) às sementes. Em síntese, tendo-se uma semente viável em repouso, por quiescência ou dormência, quando são satisfeitas uma série de condições externas (do ambiente) e internas (intrínsecas do indivíduo), ocorrerá o crescimento do embrião, o qual conduzirá à germinação. Por isso, do ponto de vista fisiológico, germinar é simplesmente sair do repouso e entrar em atividade metabólica (NASSIF, et al., 1998).

FILHO (citado por MACHADO, et al., 2002), destaca que no processo de germinação ocorre uma série de atividades metabólicas, baseadas em reações químicas e que cada uma delas apresenta determinadas exigências quanto à temperatura, principalmente porque dependem da atividade de sistemas enzimáticos complexos, cuja eficiência é diretamente relacionada à temperatura e à disponibilidade de oxigênio. Sendo que, para a maioria das espécies tropicais, a temperatura ótima de germinação encontra-se entre 15°C e 30°C e a máxima varia entre 35°C e 40°C.

Entre os fatores do ambiente, a água é o que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e,

consequentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário (NASSIF, et al., 1998).

Os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando certos constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientemente altas para provocar danos e reduzir seus rendimentos (AYERS e WESTCOT, 1991).

De acordo com QUEIROZ e colaboradores (2006), geralmente o agente estressor leva a planta a sair da condição de normalidade do metabolismo e estabelecer um novo equilíbrio, sendo que a resposta da planta ao estresse, denomina-se “strain”, ou seja, as mudanças morfológicas que a planta estabelece para poder lutar contra o estresse e pelo menos sobreviver por algum tempo à condição estabelecida pelo agente estressor.

De acordo com as REGRAS PARA ANÁLISE DE SEMENTES (citado por MACHADO, et al., 2002), os estudos do potencial de germinação de sementes podem ser desenvolvidos em suportes como: papéis de filtro, mata-borrão ou papel toalha. Devem ser compostos de 100% de fibra de celulose de madeira, algodão ou outro tipo de celulose vegetal, isentos de fungos, bactérias e de substâncias tóxicas que possam interferir no desenvolvimento ou na avaliação das plântulas. Devem ter textura porosa, sem permitir a penetração das raízes, mas com resistência suficiente para serem manuseados durante o teste e apresentar capacidade de retenção de água suficiente para todo o período do estudo.

A utilização de um suporte adequado é fundamental para a germinação das sementes, pois é por meio dele que serão supridas as quantidades de água e oxigênio necessárias para o desenvolvimento da plântula. Além disso, também devem ser observadas algumas condições, tais como: o valor de pH deverá permanecer entre 6,0 e 7,5, característica da espécie a ser analisada (tamanho das sementes), quantidade adequada de água e a luminosidade do ambiente, bem como a escolha do frasco onde será realizado o experimento a fim de facilitar a contagem e a avaliação das plântulas INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION (citado por MACHADO, et al., 2002).

Sendo assim, a semente torna-se um organismo bem apropriado para avaliação da qualidade do tratamento de águas residuárias que se pretende utilizar em atividades agrícolas. Portanto, neste trabalho foram empregadas algumas sementes para avaliar o potencial de

germinação frente as diferentes diluições de percolado a fim de verificar a diminuição da toxicidade crônica deste agente estressor após tratamento fotocatalítico.

4.0. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local do experimento

Os experimentos foram realizados no Centro Superior de Educação Tecnológica – CESET (UNICAMP), onde foi construído um reator fotocatalítico em nível laboratorial para tratamento do percolado pós filtração lenta proveniente do aterro sanitário de Limeira-SP.

Os laboratórios utilizados para realização das análises foram os laboratórios de físico-química e de tratamento de efluentes.

4.2. O aterro sanitário de Limeira

O aterro sanitário da cidade de Limeira-SP iniciou sua atividade em 1984 (fase I) com características de um lixão e recebia apenas resíduos domésticos até o ano de 1998. Em 1989 iniciaram-se os estudos para implantação de um aterro sanitário, conforme as normas da CETESB. A partir de 1998 iniciou-se a fase II do aterro já com características de um aterro sanitário e preparado para receber resíduos domésticos e resíduos industriais classe IIA não inertes e IIB inertes. A área utilizada atualmente para fase II está em estágio de finalização e uma fase III já está sendo preparada para receber os resíduos sólidos urbanos e industriais apresentando vida útil em média, de 15 anos (GUIZARD, et al., 2004).

Segundo NBR 10.004 (2004), os resíduos classe IIA não inertes compreendem os resíduos que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente, mas não se enquadram nas classificações de resíduos classe I perigosos. Os resíduos classe IIB inertes são aqueles que por suas características intrínsecas não oferecem riscos à saúde ou ao meio ambiente.

O aterro sanitário de Limeira localiza-se na Rodovia Tatuíbi. O local é limitado ao norte pelo kartódromo, a leste pelo ribeirão Tatu (afluente do rio Piracicaba), ao sul pela rodovia municipal de Limeira-Tatuíbi e a oeste pela área de cultivo municipal. Sua área total é de aproximadamente 500.000 m², sendo que 190.000 m² são destinados para a disposição dos

resíduos domésticos e resíduos industriais classe IIA não inertes e IIB inertes Diariamente são gerados cerca de 53 a 85 m³/d de percolado. (GUIZARD, et al., 2004).

No aterro sanitário de Limeira o percolado de resíduos é tratado por uma lagoa anaeróbia com dimensões de 30 x 30 x 3,5 metros seguida de uma facultativa com dimensões de 30 x 70 x 1,5 metros. Após o tratamento o percolado é recirculado para a massa de resíduos. A lagoa anaeróbia é responsável pelo tratamento primário da água residuária e é dimensionada para receber cargas orgânicas elevadas, que impedem a existência de oxigênio dissolvido no meio líquido. O aterro dispõe ainda de uma lagoa facultativa que é responsável pelo tratamento secundário do percolado e refere-se à dualidade ambiental característica desse tipo de lagoa: aeróbia na superfície e anaeróbia no fundo. Uma foto do aterro pode ser vista na Figura 2, na qual podem ser visualizadas as duas lagoas de tratamento.



Figura 2- Aterro sanitário de Limeira.

4.3 Reagentes para o tratamento fotocatalítico

O semicondutor utilizado no processo fotocatalítico heterogêneo Dióxido de Titânio - Degussa P25 (TiO₂) foi adquirido da indústria Degussa S.A. na cidade de São Paulo.

O peróxido de hidrogênio utilizado no processo fotocatalítico homogêneo foi o da marca Lafan- Química Fina, 10% m/m padronizado por titulação permanganométrica.

4.4. Tratamento fotocatalítico

Amostras de percolado para os testes foram coletadas em garrafas de polipropileno e mantidas a 4°C, protegidas da luz.

O tratamento fotocatalítico foi realizado em um reator de vidro Pyrex com capacidade volumétrica de 1,7 L (100 mm de diâmetro interno, 145 mm de diâmetro externo e altura total de 300 mm) equipado com refrigeração à água e recirculação do percolado, conforme esquema apresentado na Figura 3.

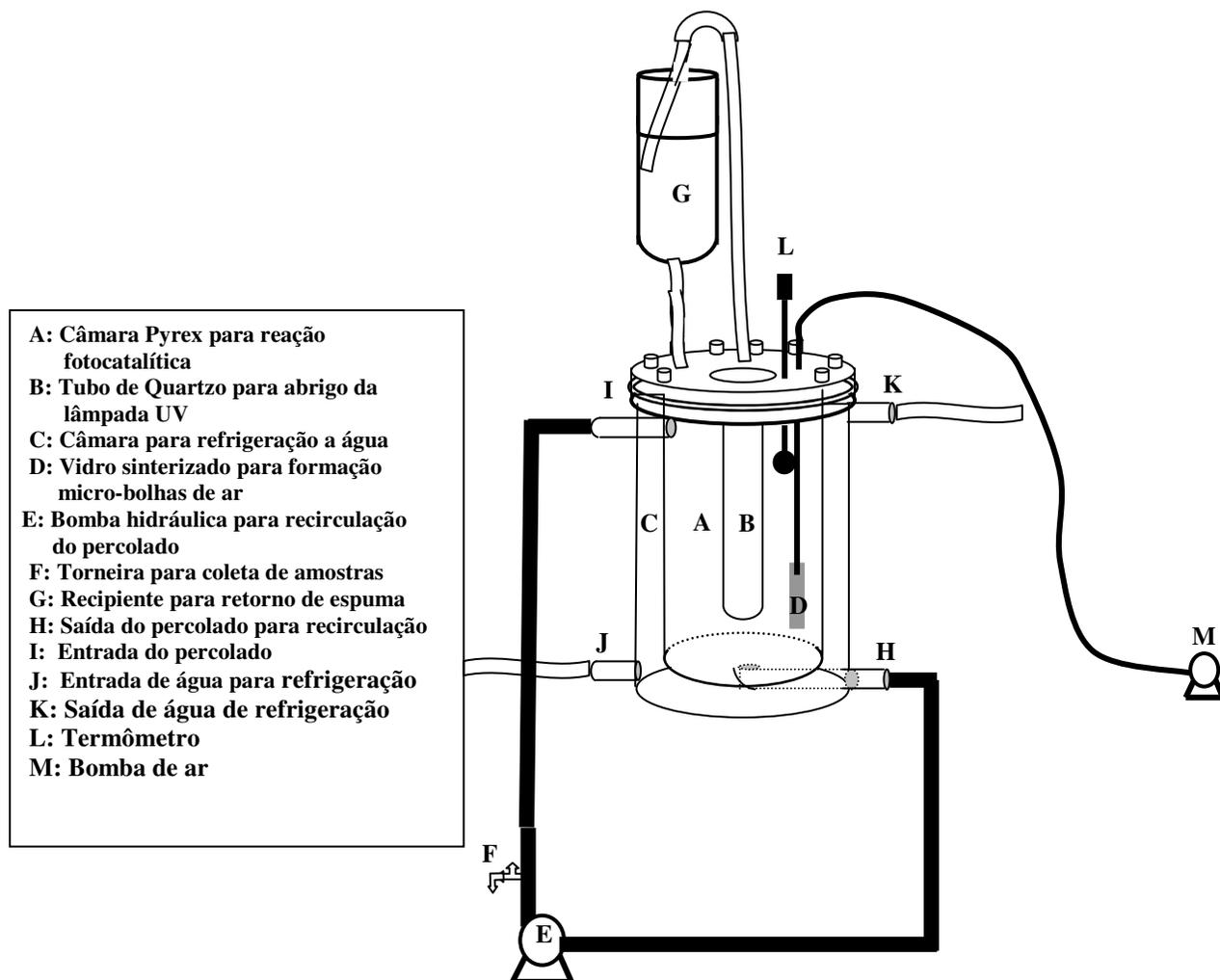


Figura 3- Esquema do reator fotocatalítico.

A fonte de radiação ultravioleta foi provida por uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (Philips HPL-N 250 W e 400 W) pela remoção do bulbo exterior localizado no centro do reator com capacidade para emitir comprimentos de onda na região do UV.

Os experimentos foram processados utilizando refrigeração à água permitindo controlar a temperatura. A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação do percolado através de uma bomba hidráulica (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34 W). O fornecimento de oxigênio para o processo fotocatalítico foi mantido por borbulhamento de ar através de um vidro sinterizado localizado na parte inferior do reator utilizando para isso um compressor com válvula controladora de vazão (Inalar Compact).

Adequadas quantias de TiO_2 e H_2O_2 foram adicionadas às amostras de percolado, as quais foram agitadas mediante recirculação e irradiadas em determinados tempos (por otimização). Para o controle analítico, alíquotas foram retiradas em intervalos convenientes e centrifugadas. Em geral o tempo de tratamento fotocatalítico foi suficiente para degradar o peróxido de hidrogênio residual. Uma foto do reator pode ser visualizada na Figura 4.



Figura 4 - Foto do reator fotocatalítico em funcionamento.

O tratamento de percolado por meio do sistema de filtração lenta foi realizado de acordo com os estudos desenvolvidos por PELEGRINI-BRITO e PATERNIANI, (2006).

O filtro lento construído foi constituído por um tanque cilíndrico de polipropileno com altura útil de 1000 mm, diâmetro de 580 mm e seção circular de 0,26 m². O tempo de detenção hidráulica do percolado dentro do filtro lento foi em média 8 horas. O material filtrante utilizado dentro do filtro foi areia comum utilizada em construção civil e mantas sintéticas não tecidas (Figura 5).

O sistema de coleta foi constituído por um tubo de PVC o qual tem origem junto ao sistema de drenagem e segue até 10 cm acima da camada de areia, evitando assim a ocorrência de pressão negativa e conseqüentemente, acúmulo de ar no interior do meio filtrante, além de garantir a presença constante de percolado no interior do filtro.

Durante os estudos manteve-se o filtro lento com nível constante mediante utilização de uma bóia hidráulica fixa na parte superior e taxa de filtração constante por meio de registro regulador de vazão na parte inferior (após sistema de drenagem). A taxa adotada foi de 3 m³/m²d sendo monitorada periodicamente através do método volumétrico.

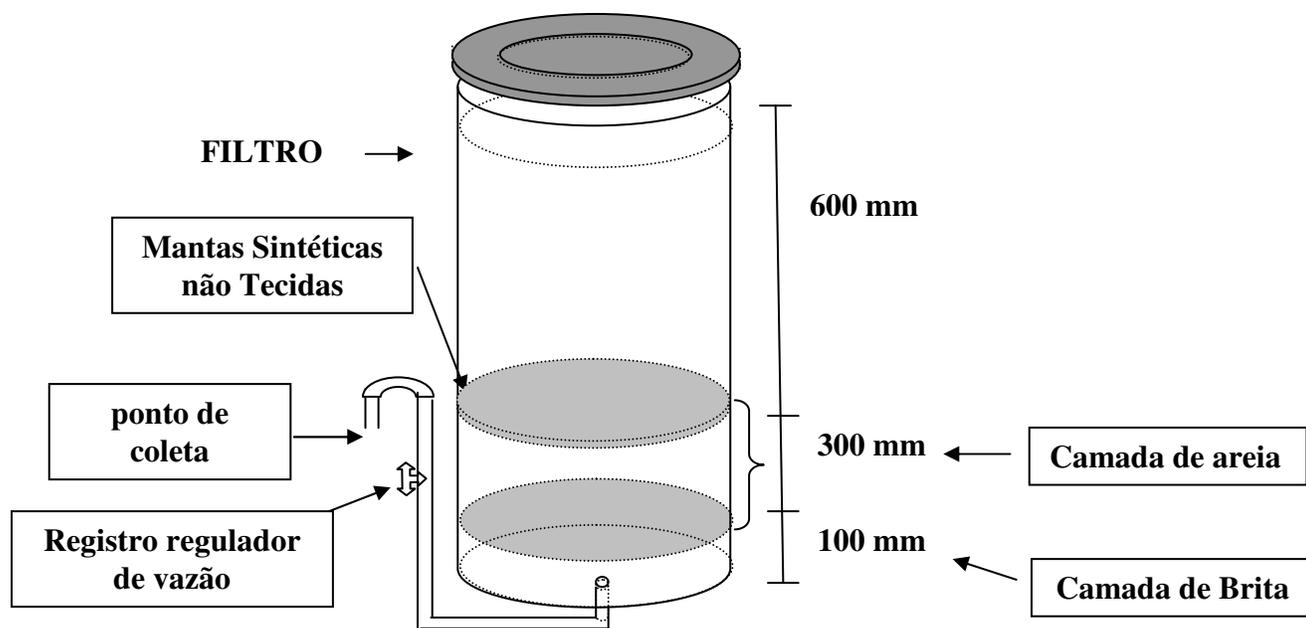


Figura 5 - Esquema do filtro lento

4.5. Metodologia experimental

O tratamento fotocatalítico foi implantado em escala laboratorial como tratamento secundário (pós filtração lenta) para degradação de compostos. O processo foi otimizado através da massa do semicondutor TiO_2 (variando de 400 a 1600 mg.L^{-1}), volume H_2O_2 (variando de 10 mL a 50 mL), vazão de ar (0; 5; 10 e 15 L.min^{-1}), temperatura (25, 40, 45 e 50°C), potência da lâmpada (250 e 400 Watts) e tempo de tratamento com a finalidade de promover a máxima descoloração do percolado em estudo.

A Tabela 3 apresenta o planejamento fatorial 2^3 (duas variáveis e três parâmetros) foi adotado para dar início aos estudos.

Tabela 3 – Exemplo do Planejamento Fatorial 2^3 para o tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta.

Parâmetros	Variáveis		
	(+)	(-)	
Concentração de TiO_2 (mg.L^{-1})	900	600	
Vazão (L.min^{-1})	15	5	
Temperatura (°C)	40	25	
Testes	TiO_2	Ar	Temperatura
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-

A Tabela 4 apresenta o planejamento fatorial 3^2+3^1 (três variáveis e dois parâmetros mais três variáveis e um parâmetro) adotada ao término das otimizações.

Tabela 4 – Exemplo do Planejamento Fatorial 3^2+3^1 (três variáveis e dois parâmetros mais três variáveis e um parâmetro) para o tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta.

Parâmetros	Nível (•)	Nível (0)	Nível (+)
Vazão ar	5 L.min ⁻¹	0	15 L.min ⁻¹
Temperatura	35°C	-----	45 °C
Lâmpada	250 W	-----	400 W
Testes	Vazão ar	Temperatura	Lâmpada
1	•	•	•
2	•	•	+
3	•	+	•
4	•	+	+
5	+	•	•
6	+	•	+
7	+	+	•
8	+	+	+
9	0	•	•
10	0	•	+
11	0	+	•
12	0	+	+

4.6. Equipamentos e métodos analíticos

Na avaliação da eficiência do tratamento fotocatalítico do percolado foram empregados os seguintes parâmetros: peróxido de hidrogênio residual, cor, pH, turbidez, fenóis totais, carbono orgânico total (COT ou TOC), alcalinidade, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, e toxicidade crônica.

O peróxido de hidrogênio residual foi determinado de acordo com procedimento adaptado de OLIVEIRA, et al., (2001), baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação leva à formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (OLIVEIRA, et al., 2001).

A coloração verdadeira do percolado foi determinada de acordo com a absorvância no comprimento de onda máximo na região do visível (400 nm) utilizando espectrofotômetro DR 2000 da HACH.

A determinação dos valores de pH do percolado foi realizada de acordo com método potenciométrico utilizando medidor de pH TEC-3M da Tecnal aferido nos valores padrões de pH 4,0; 7,0 e 9,0 conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, (APHA, 1998).

A turbidez foi realizada de acordo com o método da Nefelometria segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2130B) 20th Edition, (APHA 1998), utilizando turbidímetro HACH.

As análises de fenóis totais foram realizadas de acordo com o método colorimétrico fundamentada na reação com o reagente de Folin-Ciocalteu, conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, (APHA, 1998). O equipamento utilizado foi espectrofotômetro DR 2000 da HACH.

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada de acordo com a metodologia descrita na norma ISO 8245 (1999), utilizando aparelho TOC 5000 da Shimadzu.

A alcalinidade foi realizada de acordo com o método da titulometria potenciométrica segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2320B) 20th Edition (APHA 1998).

As análises de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato foram realizadas de acordo com o método colorimétrico, conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, (APHA, 1998). O equipamento utilizado foi espectrofotômetro DR 2000 da HACH.

4.6.1. Ensaio de toxicidade crônica

Avaliação do potencial de germinação de sementes de *Lactuca sativa L.* (alface) *Abelmoschus esculentus L.* (quiabo), *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista-de-galo).

O ensaio de avaliação do potencial de germinação de sementes foi baseado no método ainda em estudo proposto por INAZAKI e colaboradores (2005), que utilizaram como

organismos testes sementes de rúcula (*Eruca sativa*) e como agente estressor o composto 1,2-diidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada presente em efluentes de indústria de produtos químicos.

Neste trabalho foram utilizados conceitos da toxicologia tais como Concentração do Efeito Não Observável (CENO) e Concentração do Efeito Observável (CEO). Os organismos testes utilizados foram sementes de hortaliças: *Abelmoschus esculentus* L. (quiabo) e *Lactuca sativa* L (alface) (adquiridas no INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS IAC); e sementes de flores: *Impatiens balsamina* (balsamina) e *celósia cristata* (crista-de-galo) (adquiridas na companhia ISLA SEMENTES LTDA), sendo que, durante a realização dos bioensaios, verificou-se a necessidade do desenvolvimento de uma água de diluição que mantivesse o pH neutro e apresentasse concentração de alguns nutrientes importantes para estimular a germinação das sementes, com o objetivo de verificar apenas a inibição causada pelo percolado (agente estressor).

A Tabela 5 apresenta concentrações otimizadas de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, zinco e cobre para as sementes em estudo (DOS SANTOS, 2007; BOCHISILVA, 2007).

Tabela 5 - Concentração dos nutrientes em mg.L⁻¹ para as espécies de sementes.

Espécies de sementes	N	P	K	Ca	Mg	Zn	Cu
<i>Abelmoschus esculentus</i> L. (quiabo).	28,00	71,00	74,50	30,00	0,033	0,015	0,02
<i>Lactuca sativa</i> L.(alface)	35,00	41,00	61,00	30,00	0,033	0,015	0,04
<i>Impatiens Balsamina</i> (balsamina).	35,00	41,00	61,00	30,00	0,06	0,015	0,033
<i>Celósia cristata</i> (crista-de-galo).	42,00	46,00	91,50	30,00	0,06	0,015	0,033

Para o ensaio toxicológico com as sementes em estudo a duração foi de 120 horas (5 dias), os materiais utilizados foram: sementes, frascos de polietileno, água de diluição otimizada, espátula, lupa, papel toalha e amostra teste.

O método consistiu na disposição de quatro camadas de papel toalha como suporte em placa de petri ou frasco de polietileno. Os experimentos foram realizados em triplicata, sob temperatura e luminosidade ambiente. Sobre o suporte foram colocadas as sementes para desenvolvimento dos estudos (20 sementes), em seguida o suporte foi umedecido com a amostra teste (1,5 mL no primeiro dia e 1,0 mL nos demais dias), acondicionados em local seco e arejado. Para contraprova do estudo foram preparados frascos contendo sementes umedecidas apenas com água de diluição.

Ao término do teste verificou-se o CENO e o CEO causado pelas diferentes concentrações da amostra teste em comparação com a contraprova realizada apenas com a água de diluição, conforme pode ser visualizado na Figura 6.

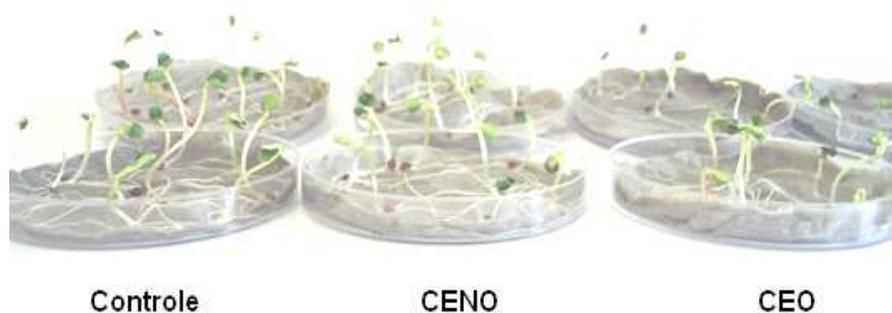


Figura 6 – Estudo do potencial de germinação da semente de flor balsamina mediante concentrações de percolado tratado por fotocatalise homogênea. CENO-50% CEO- 51%.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo da otimização do processo fotocatalítico heterogêneo utilizando TiO₂/UV

Para otimizar o tratamento fotocatalítico iniciou-se a partir de um planejamento fatorial 2³ (duas variáveis e três parâmetros) realizado por um período de 240 minutos, definido como tempo suficiente por meio de estudos preliminares de 12 horas, utilizando radiação ultravioleta através de uma lâmpada de 250 Watts. O percolado de resíduos pós tratamento por filtração lenta apresentou absorvância de 2,05 em comprimento de onda máximo de 400 nm (dentro da faixa do visível). O estudo avaliou dois pontos da concentração de dióxido de titânio de 900 mg.L⁻¹ e 600 mg.L⁻¹, vazão de ar de 15 L.min⁻¹ e 5 L.min⁻¹ e temperatura de 40°C e 25°C. Para avaliar a eficiência do tratamento foi analisada a melhor redução da cor por ser este parâmetro um fator limitante quando o percolado é tratado por processos convencionais (Tabela 6).

Tabela 6 - Otimização por Planejamento Fatorial 2³, do tratamento fotocatalítico do percolado de resíduos pós filtração lenta. Condições: Lâmpada 250 Watts; Tempo 240 min.

Parâmetros	Variáveis	
	(+)	(-)
Concentração de TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	900	600
Vazão (L.min ⁻¹)	15	5
Temperatura (°C)	40	25

Testes	TiO ₂	Ar	Temperatura	Red. Cor (%)
1	+	+	+	37,94
2	+	+	-	31,56
3	+	-	+	33,05
4	+	-	-	12,01
5	-	+	+	31,14
6	-	+	-	32,41
7	-	-	+	19,87
8	-	-	-	26,46

Importante ressaltar que o percolado foi tratado “in natura” sem nenhuma diluição, as diluições foram realizadas após tratamento para leitura no espectrofotômetro a fim de obedecer à lei de Beer.

Com os resultados obtidos por meio do planejamento fatorial (Tabela 6), observou-se que as condições do teste 1 (concentração de TiO_2 de 900 mg.L^{-1} ; vazão de ar 15 L.min^{-1} e temperatura de 40°C) apresentou maior eficiência na redução da cor do percolado (37,94%). A partir destes dados, iniciou-se um estudo mais detalhado com a concentração do TiO_2 para verificar a redução da cor nas proximidades do valor encontrado no planejamento fatorial. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

No estudo de otimização da massa de TiO_2 pôde-se verificar que a concentração 700 mg.L^{-1} apresentou maior redução da coloração do percolado. A partir desta concentração observou-se uma pequena redução da eficiência do processo fotocatalítico indicando que o excesso de TiO_2 deixa a solução mais turva impedindo a passagem da radiação ultravioleta prejudicando a fotocatalise.

Tabela 7 - Variação da massa de TiO_2 em torno da concentração otimizada (900 mg.L^{-1}) no planejamento fatorial. Condições: Lâmpada 250 W; Tempo 240 min; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 40°C .

Testes	Concentração de TiO_2 (mg.L^{-1})	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)		Redução da Cor (%)
		Antes	Pós-Fotoc	
1	600	0,480	0,299	37,71
2	650	0,477	0,293	38,57
3	700	0,478	0,277	42,05
4	750	0,475	0,292	38,52
5	800	0,482	0,299	37,96
6	850	0,478	0,301	37,02
7	900	0,476	0,295	38,02
8	1000	0,472	0,304	35,59
9	1200	0,474	0,319	32,70
10	1400	0,475	0,317	33,26

Um estudo de abertura dos parâmetros vazão e temperatura, similar ao realizado com a concentração de TiO_2 , também foi realizado para verificar a máxima eficiência de redução da cor. Entretanto, a temperatura do sistema, que era mantida através da lâmpada, ficou limitada a no máximo 40°C em função da potência da lâmpada de 250 Watts.

Temperaturas mais baixas eram alcançadas através do controle da entrada de água para refrigeração do reator fotocatalítico, sendo que, nenhum resultado conseguido com temperatura mais baixa foi superior ao alcançado com a temperatura de 40°C na redução da cor do percolado.

A vazão de ar de 15 L.min⁻¹, que apresentou melhor resultado no planejamento fatorial, representa a vazão máxima alcançada pela bomba de ar do sistema de tratamento fotocatalítico. Nesta vazão foi conseguido o maior valor de redução da coloração do percolado, indicando a importância do oxigênio na retirada do elétron na banda de condução do semicondutor.

Os estudos de otimização da fotocatalise, com a lâmpada de 250 Watts, prosseguiram-se a partir da ampliação do tempo de tratamento. Após a otimização dos parâmetros: concentração de TiO₂ de 700 mg.L⁻¹; vazão de ar 15 L.min⁻¹ e temperatura de 40°C, o tempo de tratamento foi estendido até 720 minutos (12 horas) (Tabela 8).

Tabela 8 - Estudo da variação do tempo para fotocatalise do percolado. Concentração de TiO₂ de 700 mg.L⁻¹; Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura de 40°C; Lâmpada de 250 W.

Testes	Tempo (min)	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
1	0	0,760	
2	15	0,760	0,00%
3	30	0,720	5,26%
4	45	0,710	6,58%
5	60	0,710	6,58%
6	90	0,660	13,16%
7	120	0,640	15,79%
8	150	0,580	23,68%
9	180	0,550	27,63%
10	210	0,520	31,58%
11	240	0,480	36,84%
12	270	0,450	40,79%
13	300	0,420	44,73%
14	360	0,370	51,32%
15	420	0,340	55,26%
16	480	0,300	60,53%
17	540	0,290	61,84%
18	600	0,270	64,47%
19	660	0,260	65,79%
20	720	0,240	68,42%

A análise da tendência do tratamento referente aos dados da Tabela 8 pode ser visualizada na Figura 7.

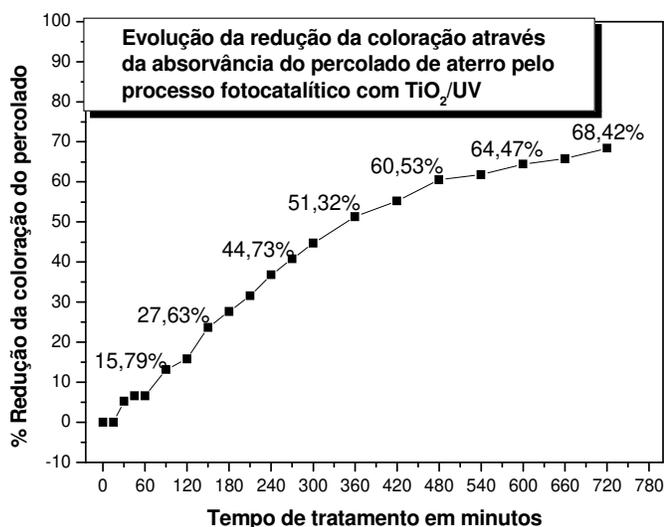


Figura 7 - Estudo da tendência do tratamento fotocatalítico através do tempo. Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 40°C ; Lâmpada de 250 W.

Na análise da tendência da curva da Figura 7, observa-se que o processo fotocatalítico nas condições estudadas está atingido seu limite podendo esperar pequenas reduções da coloração se o tempo for estendido acima de 12 horas. Pode-se observar também que a partir de 480 minutos (8 horas) de tratamento, ou seja, nas 4 horas finais, houve apenas uma redução da coloração em torno de 8%, o que não justifica estender o tempo de tratamento em função da baixa eficiência e dos gastos com energia.

Nesta primeira etapa de otimização pôde-se concluir que sob condições de: concentração de TiO_2 700 mg.L^{-1} , vazão de ar de 15 L.min^{-1} , temperatura de 40°C , lâmpada de 250 Watts e tempo de tratamento de 480 minutos (8 horas) a máxima porcentagem de redução da coloração do percolado encontrada foi de 60,53%. Com o propósito de reduzir o tempo de tratamento fotocatalítico e aumentar eficiência na

descoloração realizou-se uma nova otimização utilizando uma lâmpada com maior potência (400 Watts).

Para iniciar os estudos com a lâmpada de 400 Watts fixou-se o tempo de tratamento em 240 minutos (4 horas), a temperatura em 40°C, a vazão de ar em 15 L.min⁻¹ e variou-se a concentração de TiO₂ (Tabela 9).

Tabela 9 – Estudo fotocatalítico da concentração ótima de TiO₂ para lâmpada de 400 Watts. Temperatura 40 °C; Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Tempo de tratamento 240 min.

Testes	Concentração de TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)		Redução da Cor (%)
		Antes	Pós-Fotoc	
1	400	0,485	0,174	64,12
2	500	0,477	0,178	62,68
3	600	0,470	0,132	71,91
4	700	0,476	0,129	72,90
5	800	0,465	0,150	67,74
6	900	0,468	0,154	67,09
7	1000	0,461	0,151	67,25
8	1100	0,477	0,139	70,86
9	1200	0,472	0,172	63,56
10	1300	0,472	0,159	66,31
11	1400	0,472	0,150	68,22
12	1500	0,474	0,148	68,78
13	1600	0,474	0,176	62,87

Similar aos resultados alcançados nos estudos de otimização com lâmpada de 250 Watts, ao utilizar uma lâmpada de 400 Watts à máxima redução da coloração foi encontrada utilizando a concentração de 700 mg.L⁻¹ de dióxido de titânio, sendo observado uma melhor eficiência na redução da cor, em torno de 72,9% (Tabela 9).

Para melhor visualização dos resultados (Tabela 9), foi construída a Figura 8 onde podem ser observadas as absorvâncias em função das concentrações de TiO₂ utilizadas no tratamento fotocatalítico do percolado.

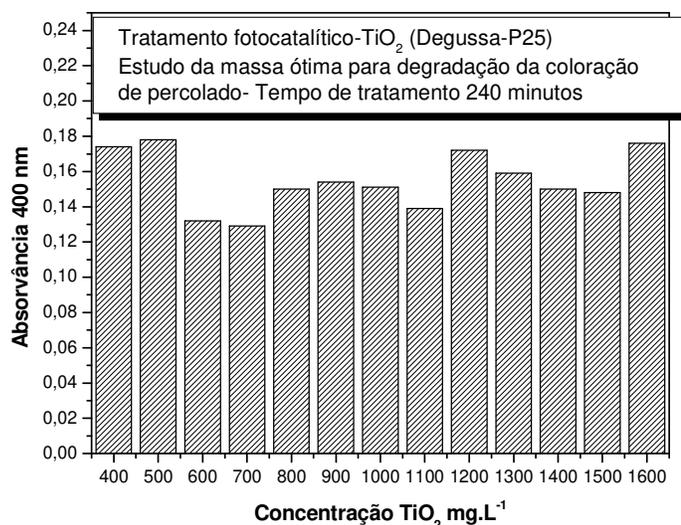


Figura 8 – Otimização da massa de TiO₂ para estudo da descoloração do percolado de aterro empregando lâmpada de 400 W. Vazão de ar: 15 L.min⁻¹; Temperatura de 40°C; Tempo de tratamento 240 min.

A partir da massa ótima do semicondutor TiO₂ (concentração de 700 mg.L⁻¹) vazão de ar em 15 L.min⁻¹, foi realizado estudo da otimização da temperatura em testes de 240 minutos de tratamento fotocatalítico. A variação da temperatura foi de: 40°C, 45°C e 50°C (Tabela 10).

Tabela 10 - Otimização da temperatura para estudos fotocatalíticos de redução de cor de percolado. Lâmpada de 400 W; Tempo de tratamento 240 min; Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Concentração TiO₂ 700 mg.L⁻¹.

Testes	Temperatura	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)		Redução da Cor (%)
		Antes	Pós-Fotoc	
1	40°C	0,390	0,176	54,87
2	45°C	0,420	0,128	69,52
3	50°C	0,386	0,183	52,59

Com a lâmpada de 400 Watts foi possível estender a temperatura acima de 40°C, sendo que, temperaturas superiores a 50°C deixaram as conexões do reator (em polipropileno) em condições de risco para a operação do reator fotocatalítico. Das temperaturas estudadas a que apresentou maior eficiência na descoloração (medida em função da absorvância) do percolado foi a de 45°C.

Segundo FERREIRA (2005), em um processo fotocatalítico, quando a temperatura é aumentada de 23°C para 45°C pode ocasionar um efeito sinérgico na degradação da matéria orgânica, favorecendo a combinação com os radicais hidroxila (OH[•]) produzidos na fotocatalise.

A partir da massa ótima do semicondutor TiO₂ (concentração de 700 mg.L⁻¹) e temperatura de 45°C, realizou-se o estudo da vazão ótima de ar. A variação estudada foi de: 5 L.min⁻¹, 10 L.min⁻¹, 15 L.min⁻¹ (Tabela 11).

Tabela 11 - Otimização da vazão de ar para estudos fotocatalíticos de redução de cor do percolado. Lâmpada de 400 watts; Tempo de tratamento 240 min; temperatura 45°C; Concentração TiO₂ 700 mg.L⁻¹.

Testes	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)		Redução da Cor (%)
		Antes	Pós-Fotoc	
1	5	0,390	0,176	56,76
2	10	0,386	0,183	65,35
3	15	0,420	0,128	69,52

Para a otimização da vazão de ar o valor que apresentou maior eficiência na descoloração do percolado foi de 15 L.min⁻¹. Maior vazão de ar possibilita maior turbulência podendo aumentar o contato entre o oxigênio e o TiO₂ favorecendo a transferência de elétrons da banda de condução do semicondutor para o oxigênio beneficiando assim a fotocatalise (FERREIRA, 2005).

A partir da massa ótima do semicondutor (TiO₂) na concentração de 700 mg.L⁻¹, da vazão de 15 L.min⁻¹ e da temperatura de 45°C, foi realizado o estudo cinético do tempo de tratamento fotocatalítico durante 540 min (Tabela 12).

Tabela 12 - Estudo da variação do tempo para fotocatalise do percolado. Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 45°C ; Lâmpada de 400 W .

Testes	Tempo (min)	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
1	0	0,420	0,00
2	30	0,323	23,10
3	60	0,248	40,95
4	90	0,202	51,90
5	120	0,187	55,48
6	180	0,144	65,71
7	240	0,128	69,52
8	300	0,133	68,33
9	360	0,127	69,76
10	420	0,122	70,95
11	480	0,111	73,57
12	540	0,098	76,67

Estendendo-se o tempo de tratamento com as condições otimizadas (Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 45°C ; Lâmpada de 400 Watts), observou-se reduções da cor do percolado na ordem de $76,67\%$ conseguida em 540 minutos (9 horas) de fotocatalise. Este resultado é bem considerável em razão de se tratar de uma matriz com características recalcitrantes que apresenta uma intensa coloração, parâmetro de difícil remoção para os principais métodos convencionais (PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004).

A análise da tendência do tratamento referente aos dados da Tabela 12, pode ser visualizada na Figura 9.

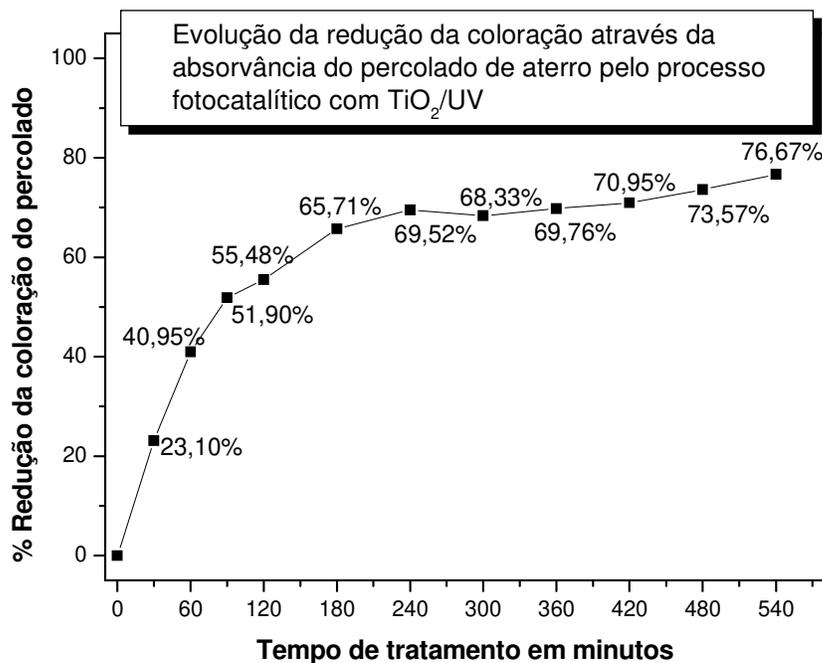


Figura 9- Evolução da descoloração do percolado empregando Tratamento Fotocatalítico. Concentração do semicondutor (TiO_2) 700 mg.L^{-1} , Vazão de ar 15 L.min^{-1} , Temperatura de 45°C .

Com o propósito de verificar a influência da filtração lenta como pré-tratamento do percolado realizou-se o tratamento fotocatalítico sob as mesmas condições anteriores em uma amostra de percolado “in natura”, conforme pode ser observado na Tabela 13.

Em seguida, a partir dos dados da Tabela 13, construiu-se uma figura para analisar, de maneira mais clara, a tendência do tratamento na redução da cor do percolado “in natura” (Figura 10).

Por meio da Figura 10, pode-se observar que a eficiência da fotocatalise apresentou uma diminuição considerável quando não se tem a etapa de filtração lenta. Além disso, há uma intensa variação nas porcentagens de redução da coloração, apresentando-se um percolado mais instável à degradação.

Tabela 13 - Tratamento fotocatalítico do percolado “in natura”. Condições: Concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura de 45°C ; Lâmpada de 400 W .

Testes	Tempo min.	Absorvância 400 nm (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
1	0	0,462	0,00
2	30	0,366	20,78
3	60	0,324	29,87
4	90	0,254	45,02
5	120	0,234	49,35
6	180	0,178	61,47
7	240	0,177	61,69
8	300	0,157	66,02
9	360	0,206	55,41
10	420	0,237	48,70
11	480	0,199	56,93
12	540	0,239	48,27

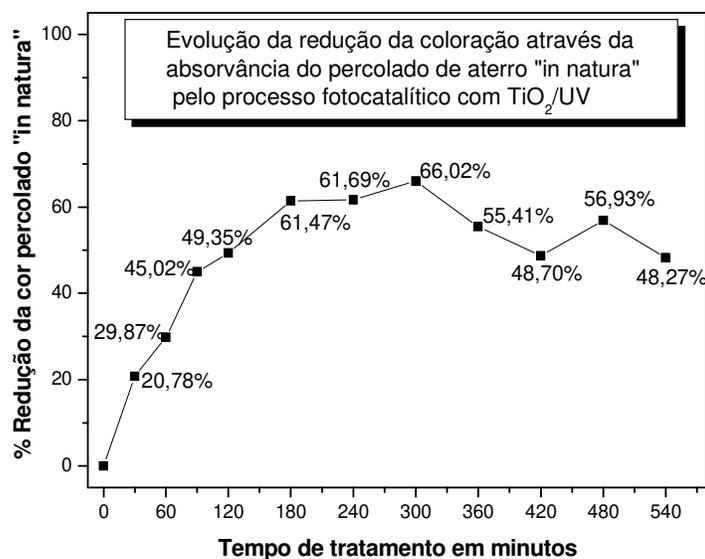


Figura 10 - Evolução da redução da cor do percolado “in natura” por Tratamento fotocatalítico sem passar por processo de filtração lenta. Condições: concentração de TiO_2 de 700 mg.L^{-1} ; vazão de ar 15 L.min^{-1} ; temperatura de 45°C ; lâmpada de 400 W .

Este comportamento apresentado pelo percolado “in natura” (Figura 11), pode indicar que está havendo uma adsorção no TiO_2 de material do percolado e a partir de 360 minutos de tratamento esse material retorna para a solução.

Para efeito de comparação, após o percolado “in natura” passar por processo de tratamento fotocatalítico, foi realizado uma filtração lenta. Após o tratamento fotocatalítico o percolado “in natura” apresentava uma redução de cor em torno de 48%, e após este passar por filtração lenta foi observada uma redução total de cor na ordem de 59%.

Com a realização primeira da filtração lenta, seguida da fotocatalise, pôde ser observada uma redução total superior a 76% (Tabela 12). Isto é um indicativo de que o processo de tratamento do percolado combinando filtração lenta e fotocatalise é mais eficiente do que se o sistema for invertido. Conforme pode ser visualizado na Figura 11.

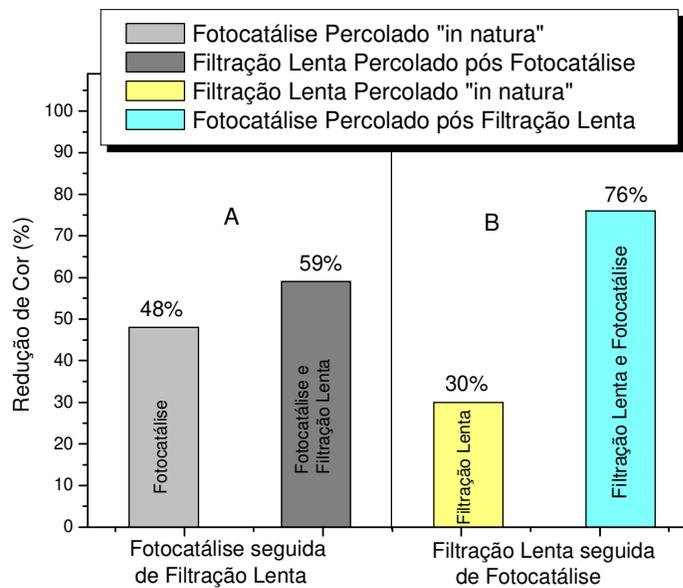


Figura 11 - Comparação das metodologias de tratamento. **A:** fotocatalise seguida de filtração lenta; **B:** filtração lenta seguida de fotocatalise.

Segundo PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004), embora extremamente eficientes, os POA apresentam duas limitações no tratamento de matrizes de percolado de aterros. Uma está representada pela elevada carga orgânica e a outra pela elevada

concentração de ácidos húmicos, sendo assim a filtração lenta contribuiu na remediação do percolado para posterior tratamento fotocatalítico.

Pode-se concluir que este processo de otimização indicou que as condições que apresentaram melhores resultados foram: filtração lenta seguida de fotocatalise, concentração de TiO_2 700 mg.L^{-1} , vazão de ar de 15 L.min^{-1} , temperatura de 45°C , lâmpada de 400 Watts. O tempo de tratamento deve ficar a critério dos resultados que se queira alcançar.

5.2. Estudo da otimização do processo fotocatalítico homogêneo utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Para dar início aos estudos de fotocatalise homogênea partiu-se de algumas condições otimizadas na fotocatalise heterogênea. Foram utilizados percolado de aterro sanitário pós filtração lenta, lâmpada de 400 Watts, vazão de ar de 15 L.min^{-1} e temperatura de 45°C .

O percolado de resíduos pós tratamento por filtração lenta apresentou uma absorvância de 1,92 em um comprimento de onda máximo de 400 nm (dentro da faixa do visível).

O estudo avaliou o volume de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a uma concentração de 10% (33,25 volumes) adicionada ao reator fotocatalítico contendo o percolado de aterro sanitário em processo de recirculação. Iniciaram-se os estudos adicionando 30 mL de H_2O_2 10% realizando testes de 180 minutos com retirada de amostras para análises nos períodos indicados na Tabela 14.

Tabela 14 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H_2O_2 a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min^{-1} ; Temperatura 45°C ; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H_2O_2 (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	30	0,475	
1	30		0,193	59,37%
2	60		0,160	66,32%
3	90		0,178	62,53%
4	120		0,195	58,95%
5	180		0,179	62,32%

Logo nos primeiros estudos pôde ser observado uma redução máxima de 66,32% da coloração do percolado nos 60 minutos iniciais, posteriormente a redução da cor tendeu a diminuir, indicando que provavelmente a concentração de H_2O_2 contida no volume de 30 mL teria sido consumida nesse tempo de tratamento. Na Figura 12, pode ser visualizado o comportamento da curva pós tratamento.

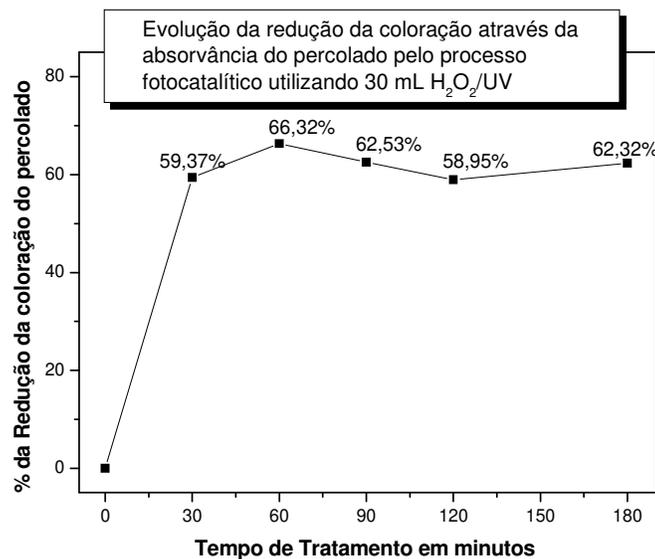


Figura 12 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H_2O_2 a 10% no início do tratamento. Vazão de ar $15 L \cdot min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

A partir dos dados obtidos diminuiu-se o volume da solução de H_2O_2 10% adicionados ao reator para 20 mL. Foram mantidas as mesmas condições: vazão de ar de $15 L \cdot min^{-1}$, temperatura de $45^\circ C$ e lâmpada de 400 Watts, a fim de verificar se não haveria um excesso de H_2O_2 logo no início do tratamento quando adicionado o volume de 30 mL (Tabela 15).

Tabela 15 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 20 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	20	0,506	
1	30		0,235	53,56%
2	60		0,228	54,94%
3	90		0,216	57,31%
4	120		0,213	57,91%
5	180		0,239	52,77%

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15 e na Figura 13, foi possível verificar que a eficiência da fotocatalise na redução da coloração do percolado diminuiu quando comparado ao teste anterior.

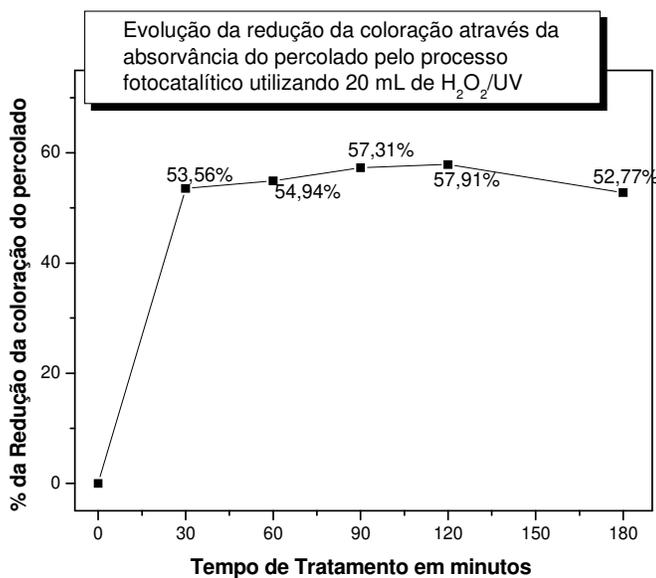


Figura 13 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 20 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

De acordo com os resultados foi verificado a necessidade de aumentar a volume de H_2O_2 10%, passando a adicionar 40 mL ao reator mantendo a condições iniciadas: vazão de ar de $15 L.min^{-1}$, temperatura de $45^\circ C$ e lâmpada de 400 Watts, com o propósito de aumentar a eficiência na descoloração do percolado (Tabela 16).

Tabela 16 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta.

Adição de 40 mL de solução de H_2O_2 a 10% no início do tratamento. Vazão de ar $15 L.min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H_2O_2 (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	% de redução cor
0	0	40	0,484	
1	30		0,129	73,35
2	60		0,110	77,27
3	90		0,123	74,59
4	120		0,136	71,90
5	180		0,111	77,07

Quando adicionados 40 mL de H_2O_2 houve aumento na descoloração do percolado atingindo até 77% de redução em apenas 60 min de tratamento. Na Figura 14, pode ser visualizado o comportamento da curva pós tratamento.

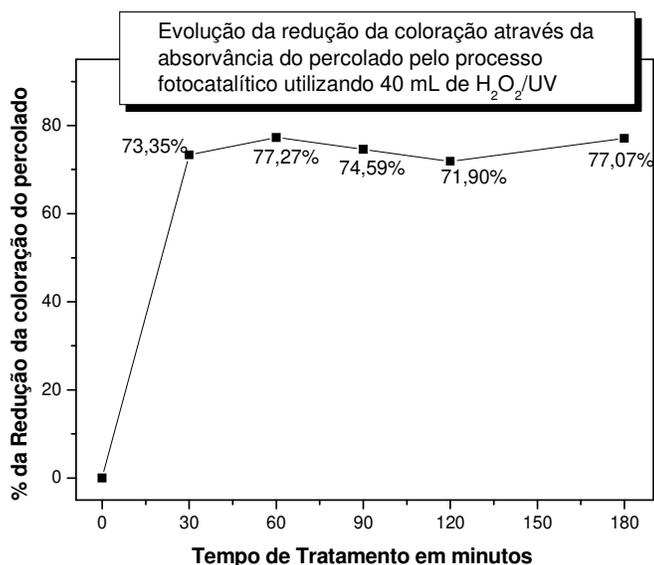


Figura 14 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H_2O_2 a 10% no início do tratamento. Vazão de ar $15 L.min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

Ao aumentar o volume de H₂O₂ 10% de 30 mL para 40 mL foi observado um aumento na eficiência da descoloração do percolado, sendo assim aumentou-se o volume de H₂O₂ para 50 mL sob as condições de vazão de ar de 15 L.min⁻¹, temperatura de 45°C e lâmpada de 400 Watts, conforme Tabela 17.

Tabela 17 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta.

Adição de 50 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	50	0,492	0
1	30		0,104	78,86
2	60		0,102	79,27
3	90		0,122	75,20
4	120		0,104	78,86
5	180		0,114	76,83

Quando adicionados 50 mL de H₂O₂ 10% houve um pequeno aumento na porcentagem de descoloração do percolado atingindo até 79,27% de redução em apenas 60 minutos de tratamento. Observando a tendência da curva (Figura 15), pode-se verificar que degradação é muito similar ao teste com 40 mL indicando que o volume de peróxido de hidrogênio é consumido nos primeiros 30 minutos. Desta forma, resolveu-se acrescentar alíquotas menores em tempos diferentes.

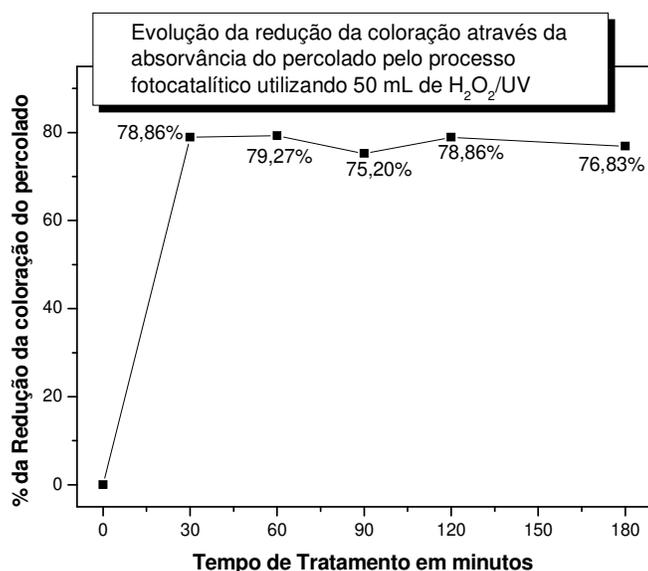


Figura 15 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H₂O₂ a 10% no início do tratamento. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Optou-se por adicionar um volume de 40 mL em alíquotas de 10 mL de H₂O₂ 10% a cada 30 minutos a partir do tempo 0, mantendo o tempo de tratamento até 180 minutos nas mesmas condições anteriores: vazão de ar 15 L.min⁻¹; temperatura 45°C; lâmpada de 400 Watts. Na Tabela 18, estão apresentados os resultados da descoloração do percolado quando foram adicionados os 10 mL de H₂O₂ 10% nos tempos: 0, 30, 60 e 90 minutos.

Tabela 18 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	10	0,488	0
1	30	10	0,287	41,19
2	60	10	0,188	61,48
3	90	10	0,169	65,37
4	120		0,128	73,77
5	180		0,135	72,34

De acordo com a Tabela 17, pode-se observar uma redução da coloração do percolado de 72,34% em 180 minutos. Através da Figura 16, observa-se que o comportamento da curva mudou quando comparado ao teste anterior, apresentando uma porcentagem de degradação da coloração com uma taxa maior ao longo do tratamento. Isto pode ser visto comparando as Figuras 14 e 16 em que foram utilizados os mesmos 40 mL de H₂O₂ 10% no tratamento.

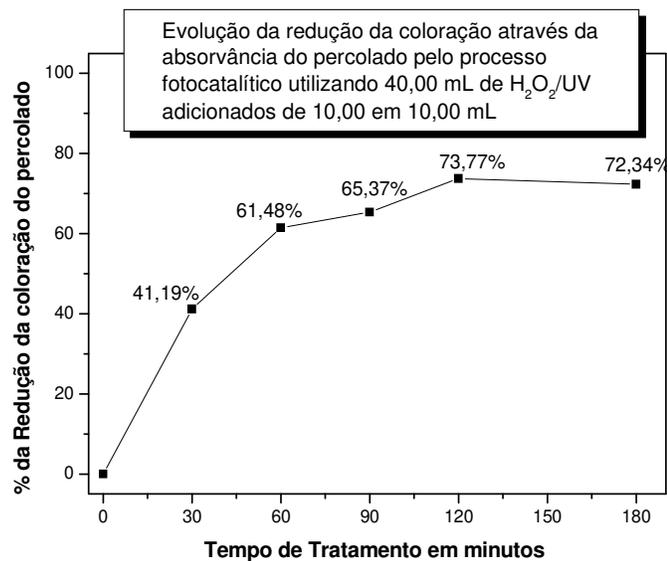


Figura 16 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

A partir dos resultados obtidos realizou-se um outro experimento acrescentando um volume de 50 mL de H₂O₂ 10%, administrando-os de 10 em 10 mL a partir do início da fotocatalise. Na Tabela 19, estão apresentados os resultados da descoloração do percolado quando foram adicionados os 10 mL de H₂O₂ 10% nos tempos: 0, 30, 60, 90 e 120 minutos.

Tabela 19 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta.

Adição de 50 mL de solução de H_2O_2 a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar $15 L \cdot min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H_2O_2 (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	10	0,491	0
1	30	10	0,292	40,53
2	60	10	0,181	63,14
3	90	10	0,158	67,82
4	120	10	0,117	76,17
5	180		0,119	75,76

De acordo com os resultados que estão apresentados na Figura 17, nota-se que não houve redução da coloração do percolado quando foi adicionado os últimos 10 mL de H_2O_2 10%, demonstrando ser desnecessária a última alíquota.

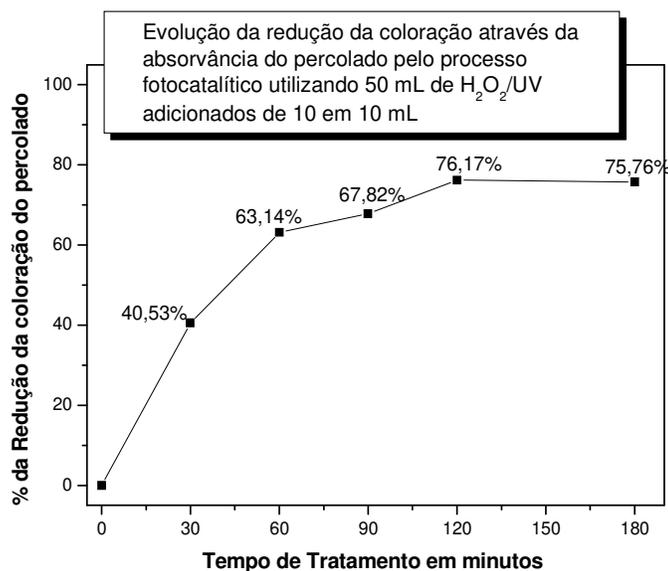


Figura 17 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 50 mL de solução de H_2O_2 a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar $15 L \cdot min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

PACHECO e PERALTA-ZAMORA (2004), estudando a fotocatalise homogênea, observam também uma diminuição da eficiência do processo ao aumentar a concentração de H₂O₂, e explica que o caráter sequestrante (*scavenger*) de radicais hidroxila apresentado pelo peróxido de hidrogênio pode diminuir a eficiência da fotocatalise (eq. 13 e 14), assim como o processo de recombinação de radicais quando gerados em excesso (eq. 15).



Para comprovação do volume ideal a ser utilizado na fotocatalise homogênea do percolado de aterro, foi realizado um outro experimento utilizando 30 mL H₂O₂ 10% adicionados 10 mL nos tempo de 0, 30 e 60 minutos. Na Tabela 20 estão apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do percolado pós filtração lenta.

Tabela 20 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta.

Adição de 30 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	10	0,532	0
1	30	10	0,315	40,79
2	60	10	0,212	60,15
3	90		0,169	68,23
4	120		0,178	66,54
5	180		0,180	66,17

De acordo com a Tabela 20, pode-se observar uma redução da coloração do percolado de 66,17% em 180 minutos. Uma melhor visualização dos resultados pode ser observada na Figura 18.

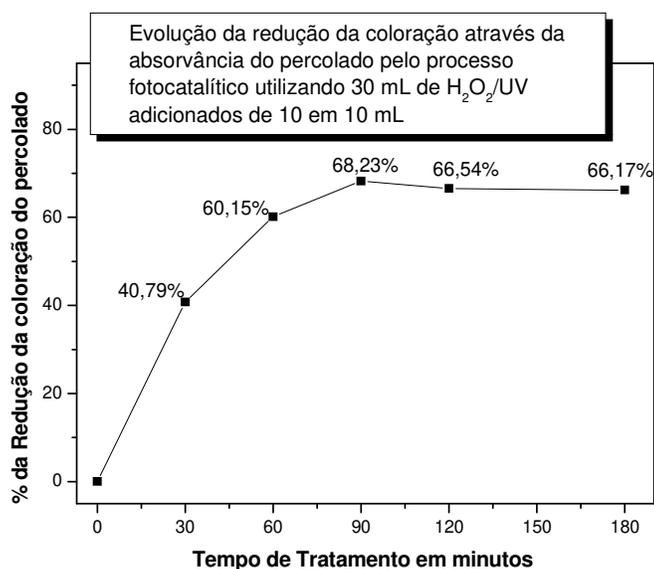


Figura 18 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H₂O₂ a 10% em alíquotas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Como a redução da coloração do percolado diminuiu quando acrescentados 30 mL de H₂O₂, se comparado ao teste com 40 mL (Tabela 18) optou-se por realizar um novo experimento adicionando 35 mL em alíquotas de 15 mL no início (tempo 0), e alíquotas de 10 mL nos tempos de 30 e 60 minutos (Tabela 21). Acrescentou-se maior volume no início do tratamento porque foi observado que nos primeiros momentos da fotocatalise a reação de descoloração ocorre mais rapidamente.

Tabela 21 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H₂O₂ 10% em uma alíquota de 15 mL e duas de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	15	0,446	
1	30	10	0,149	66,59
2	60	10	0,070	84,30
3	90		0,054	87,89
4	120		0,052	88,34
5	180		0,048	89,24

O melhor resultado obtido anteriormente na redução da cor do percolado foi em torno de 76% em 180 minutos de tratamento utilizando 50 mL em alíquotas de 10 mL de H_2O_2 (Tabela 19). Entretanto, com a metodologia empregada nos experimentos apresentados na Tabela 21, verificou-se um excelente resultado, com porcentagem de redução da coloração em torno de 88% em apenas 90 minutos de tratamento, ou seja, a metade do tempo de tratamento mostrado na Tabela 19, e utilizando um pouco menos de reagente (35 mL). De acordo com a Figura 19, pode-se observar que a fotocatalise apresentou resultados sequenciais proporcionando uma curva sem picos.

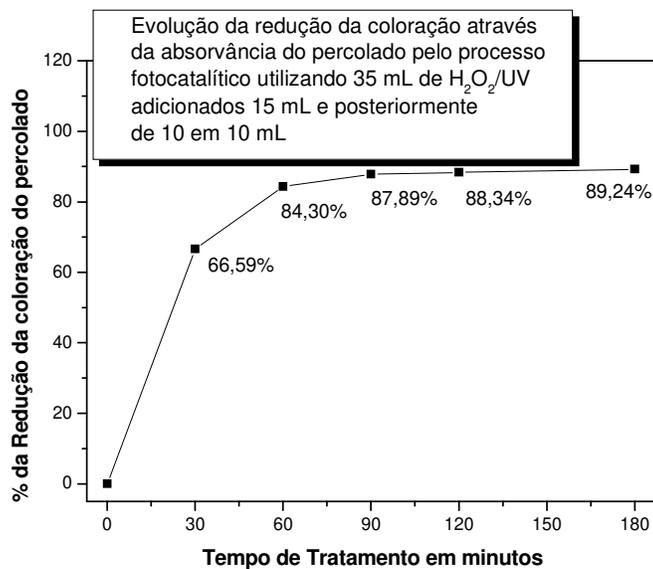


Figura 19 - Estudo da evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H_2O_2 a 10% sendo uma alíquota de 15 mL e duas de 10 mL a cada 30 min. Vazão de ar $15 L \cdot min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

A partir dessa nova estratégia de iniciar a fotocatalise com um volume maior (apresentada na Tabela 21), realizou-se um outro experimento com volume de 45 mL de H₂O₂ 10% nas mesmas condições do teste anterior (Tabela 22).

Tabela 22 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 45 mL de solução de H₂O₂ 10% em uma alíquota de 15 mL e três de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	15	0,480	
1	30	10	0,170	64,58
2	60	10	0,105	78,13
3	90	10	0,089	81,46
4	120		0,084	82,50
5	180		0,079	83,54

Por meio dos resultados apresentados no experimento da Tabela 22, observou-se que a porcentagem de redução final (83,54%), é inferior quando comparado ao teste anterior (Tabela 21). Este comportamento pode estar indicando o caráter sequestrante (*scavenger*) provocado pelo excesso de peróxido de hidrogênio, discutido anteriormente (PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004).

Para efeito de comparação das eficiências da fotocatalise homogênea utilizando os volumes 35 mL (dados da Tabela 21) e 45 mL (dados da Tabela 22) foi construída uma nova figura indicando a tendência das duas curvas (Figura 20). Parece claro que o excesso de peróxido de hidrogênio reduz a eficiência da fotocatalise.

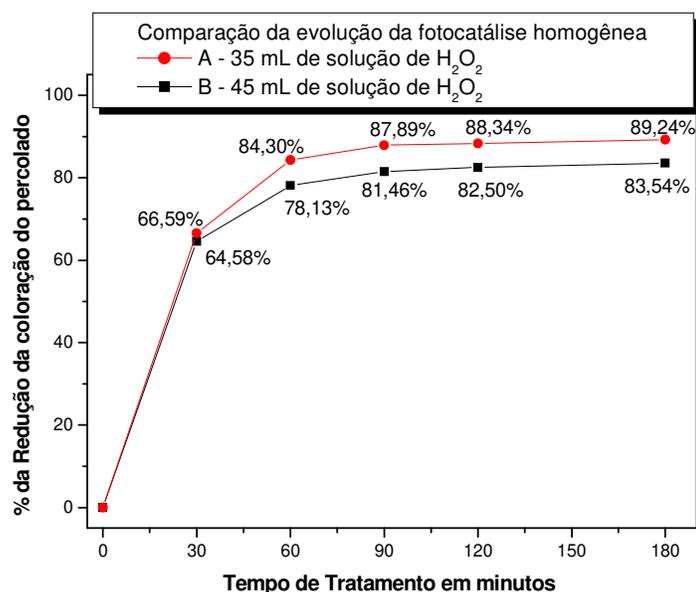


Figura 20 - Comparação da evolução da descoloração do percolado de aterro pós filtração lenta por fotocatalise homogênea. Curva A: 35 mL de solução de H_2O_2 a 10%, sendo 15 mL no início seguidos de alíquotas de 10 mL a cada 30 min. Curva B: 45 mL de solução de H_2O_2 a 10%, sendo 15 mL no início seguidos de alíquotas 10 mL cada 30 min. Vazão ar $15 L.min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada 400 W.

Como foi comprovado nos estudos anteriores, no início da fotocatalise a reação de descoloração é mais rápida, foram iniciados outros estudos utilizando volumes superiores a 15 mL no início do tratamento. Optou-se por estudar primeiramente o comportamento da fotocatalise homogênea utilizando 40 mL de solução de H_2O_2 a 10% sendo 20 mL no início e 10 mL em 30 e 60 minutos, nas mesmas condições otimizadas anteriormente (Tabela 23).

Tabela 23 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 40 mL de solução de H_2O_2 10% em uma alíquota de 20 mL e duas de 10 mL. Vazão de ar $15 L.min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H_2O_2 (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	20	0,478	
1	30	10	0,130	72,80
2	60	10	0,073	84,73
3	90		0,052	89,12
4	120		0,050	89,54
5	180		0,052	89,12

Este teste também apresentou excelente resultado em apenas 90 minutos de tratamento obteve-se 89,12% de redução da cor. Este resultado é bastante similar ao verificado no experimento mostrado na Tabela 21, quando foi utilizando um total de 35 mL de solução de H₂O₂ 10%. A Figura 21 mostra a tendência da curva quando são empregados 40 mL utilizando a metodologia da Tabela 23.

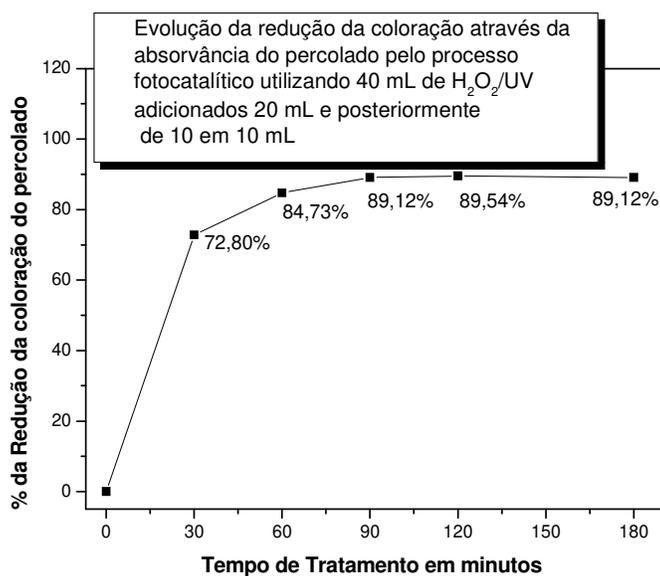


Figura 21 - Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta usando volume de 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% (20 mL no início e duas alíquotas de 10 mL a cada 30 min). Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

A partir do resultado obtido no experimento anterior realizou-se um novo teste empregando um total de 30 mL de solução de H₂O₂ a 10% sendo que 20 mL foi adicionado no início da fotocatalise (tempo 0 minuto) e 10 mL no tempo de 30 minutos sob vazão de ar de 15 L.min⁻¹; temperatura de 45°C e lâmpada de 400 Watts (Tabela 24).

Tabela 24 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H₂O₂ 10% sendo uma alíquota de 20 mL e uma de 10 mL. Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	20	0,516	
1	30	10	0,175	66,08
2	60		0,105	79,53
3	90		0,098	81,00
4	120		0,090	82,56
5	180		0,067	87,02

Com este experimento obteve-se uma porcentagem de redução da cor 81% em 90 minutos de tratamento utilizando um total de 30 mL de solução de H₂O₂ 10%. Este resultado é inferior aos melhores resultados conseguidos anteriormente quando foi utilizado 35 e 40 mL de solução de H₂O₂ 10% (Tabelas 21 e 23). A Figura 22 mostra a tendência da curva quando são empregados 30 mL utilizando a metodologia da Tabela 24.

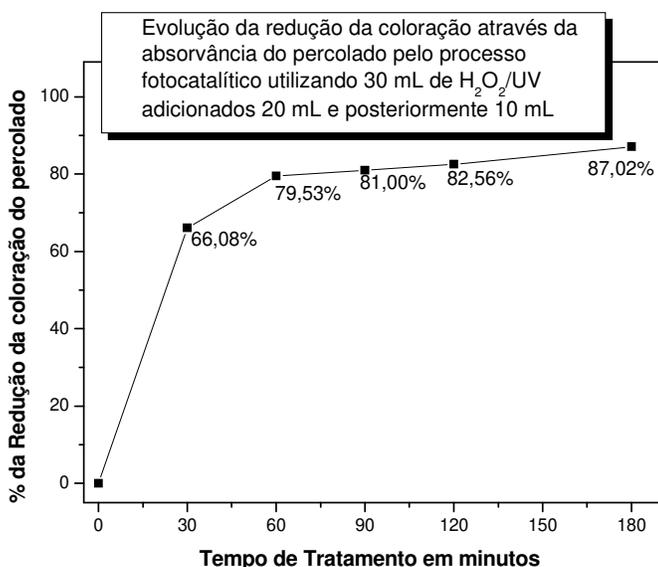


Figura 22 - Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume de 30 mL de solução de H₂O₂ a 10% (20 mL no início e 10 mL em 30 min). Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada 400W.

Partindo do experimento utilizando 35 mL de solução de H₂O₂ 10% (Tabela 21), o qual apresentou excelente resultado, realizou-se um teste com 35 mL de solução de H₂O₂ a 10% sendo adicionado 20 mL no início do tratamento, 10 mL no tempo de 30 minutos e mais 5 mL no tempo de 60 minutos, sob vazão de ar de 15 L.min⁻¹, temperatura de 45°C e lâmpada de 400 Watts (Tabela 25).

Tabela 25 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 35 mL de solução de H₂O₂ 10%: 20 mL no início, 10 mL (30 min) e 5 mL (60 min). Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	20	0,490	0
1	30	10	0,176	64,08
2	60	5	0,098	80,00
3	90		0,063	87,14
4	120		0,063	87,14
5	180		0,053	89,18

O experimento realizado conforme metodologia da Tabela 25, também apresentou ótima porcentagem de redução da cor do percolado (87,14% em 90 minutos), permanecendo similar aos melhores resultados conseguidos anteriormente. A Figura 23 mostra a tendência da curva a partir dos dados da Tabela 25.

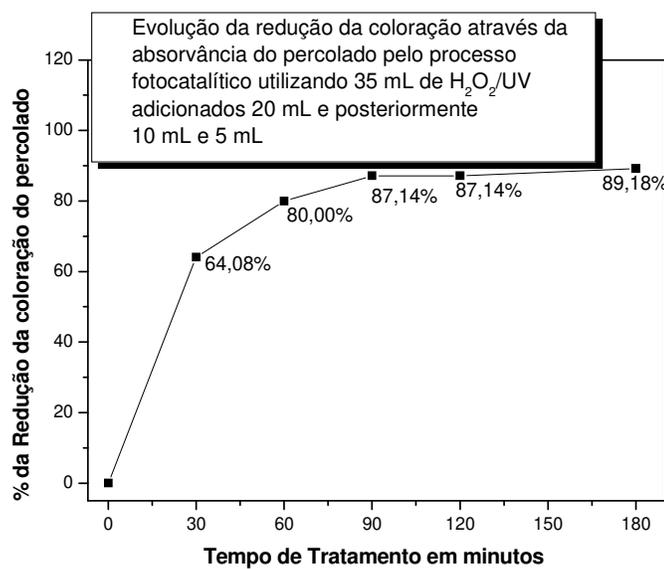


Figura 23 - Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume de 35 mL de solução de H₂O₂ a 10% (20 mL no início, 10 mL em 30 min. e 5 mL em 60 min.). Vazão de ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Apenas com o propósito de verificação realizou-se um teste utilizando 30 mL de solução de H₂O₂ a 10%, sendo, 20 mL no início, 5 mL no tempo de 30 minutos e 5 mL no tempo de 60 minutos, sob vazão de ar de 15 L.min⁻¹, temperatura de 45°C e lâmpada de 400 Watts. Os resultados da descoloração do percolado podem ser visualizados na Tabela 26.

Tabela 26 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta. Adição de 30 mL de solução de H₂O₂ 10% (20 mL no início e duas alíquotas de 5 mL a cada 30 min). Vazão ar 15 L.min⁻¹; Temperatura 45°C; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)
0	0	20	0,499	0
1	30	5	0,177	64,53
2	60	5	0,115	76,95
3	90		0,091	81,76
4	120		0,087	82,57
5	180		0,064	87,17

De acordo com os dados da Tabela 26, pode-se observar que a eficiência da fotocatalise na redução da cor do percolado foi muito similar ao da metodologia empregada na Tabela 24, quando foi utilizado 30 mL de solução de H_2O_2 10%, sendo 20 mL no início e 10 mL em 30 minutos. A Figura 24 mostra a tendência da curva.

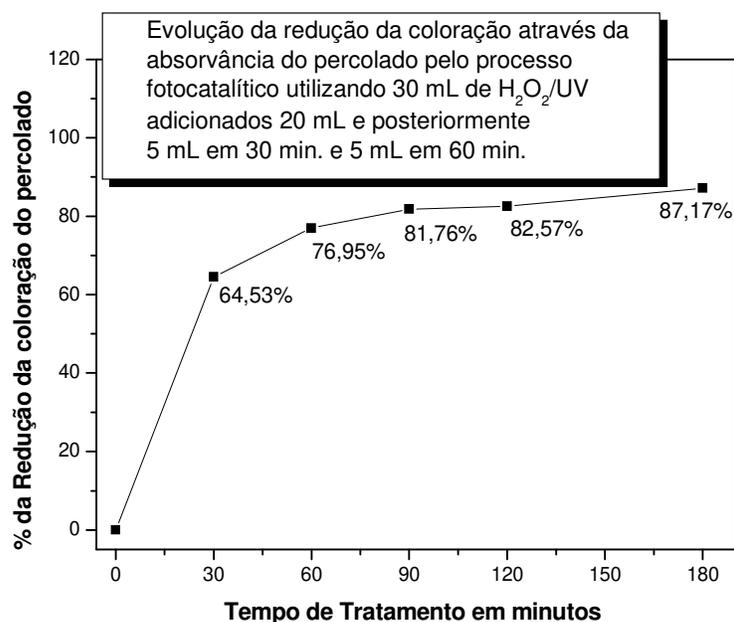


Figura 24 - Evolução da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta utilizando volume 30 mL de solução de H_2O_2 a 10% (20 mL no início e alíquotas de 5 mL nos tempos de 30 e 60 min). Vazão de ar $15 L \cdot min^{-1}$; Temperatura $45^\circ C$; Lâmpada de 400 W.

Diante dos experimentos realizados foram escolhidos quatro melhores resultados (Tabela 21, Tabela 23, Tabela 24 e Tabela 25). A fim de mostrar a similaridade dos resultados foi construída a Figura 25, com as respectivas curvas de degradação da cor do percolado.

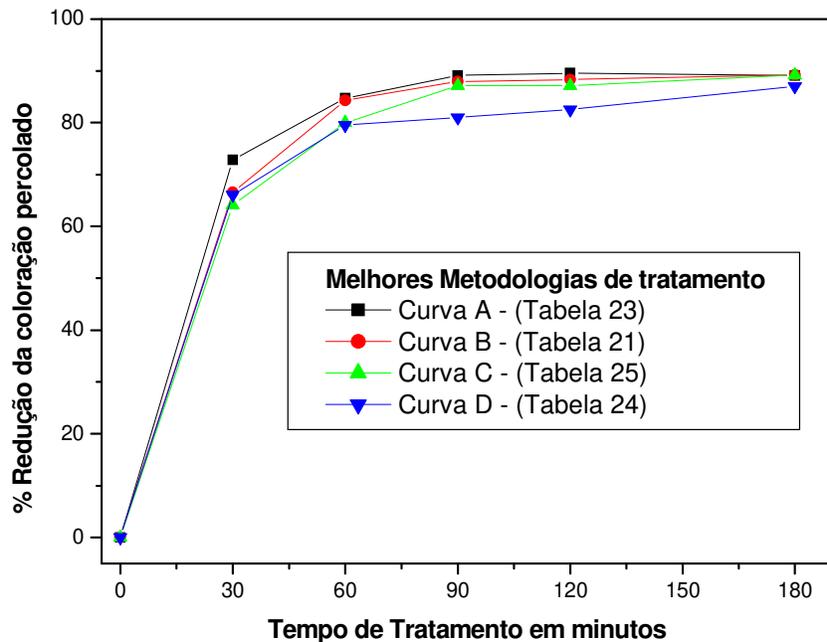


Figura 25 - Melhores metodologias de tratamento fotocatalítico do percolado.

Curva A- (40 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min);

Curva B- (35 mL: 15 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min);

Curva C - (35 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 5 mL em 60 min);

Curva D - (30 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min).

De acordo com a Figura 25, pode-se concluir que os resultados mais relevantes são bastante similares no que se refere à redução da coloração do percolado de aterro. No entanto foi necessário verificar qual deles apresenta menor concentração de peróxido de hidrogênio residual para evitar contaminação deste reagente no descarte do percolado tratado. Pode-se observar na Tabela 27, como estão organizados os resultados da análise de peróxido de hidrogênio residual nos tempos de 90 min e 180 min de tratamento.

Tabela 27 - Estudo da concentração de H₂O₂ residual no percolado pós tratamento fotocatalítico: Curva A (40 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); Curva B (35 mL: 15 mL no início, 10 mL em 30 min e 10 mL em 60 min); Curva C (35 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min e 5 mL em 60 min); Curva D (30 mL: 20 mL no início, 10 mL em 30 min).

Tempo de Tratamento	<u>Curva A</u> H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)	<u>Curva B</u> H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)	<u>Curva C</u> H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)	<u>Curva D</u> H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)
90 min	0,053	0,008	0,012	0,000
180 min	0,000	0,000	0,000	0,000
	Tabela 23	Tabela 21	Tabela 25	Tabela 24

Os testes da Tabela 27, demonstraram que em 180 minutos de tratamento nenhuma das metodologias apresentou concentração de peróxido de hidrogênio residual, apenas a metodologia da curva A apresentou uma concentração um pouco maior de peróxido de hidrogênio residual de 0,053 mg.L⁻¹ no tempo de 90 minutos. Para ajudar escolher qual das metodologias deveria dar continuidade aos estudos, foi montada uma tabela (referente às curvas de A a D) com os resultados de descoloração do percolado (Tabela 28).

Tabela 28 - Comparação da evolução da descoloração das quatro melhores metodologias de tratamento fotocatalítico do percolado de aterro pós filtração lenta.

Tempo (min)	<u>Curva A</u> (% redução Cor)	<u>Curva B</u> (% redução Cor)	<u>Curva C</u> (% redução Cor)	<u>Curva D</u> (% redução Cor)
0	0	0	0	0
30	72,80	66,59	64,08	66,08
60	84,73	84,30	80,00	79,53
90	<u>89,12</u>	(87,89)	(87,14)	81,00
120	89,54	88,34	87,14	82,56
180	89,12	89,24	89,18	87,02
Metodologia ⇒	40 mL: 20; 10; 10 (Tabela 23) [2,35 g.L ⁻¹ H ₂ O ₂]	35 mL: 15; 10; 10 (Tabela 21) [2,05 g.L ⁻¹ H ₂ O ₂]	35 mL: 20; 10; 5 (Tabela 25) [2,05 g.L ⁻¹ H ₂ O ₂]	30 mL: 20; 10 (Tabela 24) [1,75 g.L ⁻¹ H ₂ O ₂]

Observando as porcentagens de redução da cor (Tabela 28), nota-se que no tempo de 90 min de tratamento já ocorreu em média 87% de todo o processo de descoloração, para as curvas A, B e C não havendo razões para estender mais o tempo de tratamento.

Para escolher a melhor metodologia partiu-se do princípio da fotocatalise mais eficiente, ou seja, a que implementou maior descoloração. Seguindo este princípio a Curva “A” seria a escolhida por ser a que mais reduziu cor em 90 min de tratamento (89,12%). Entretanto, a porcentagem de redução foi muito próxima da conseguida pelas metodologias aplicadas nas Curvas “B” e “C”, além disso, na Curva “A” foi utilizado 40 mL de solução de H₂O₂ a 10% (enquanto o teste B e C foi utilizado 35 mL), e foi a curva que apresentou maior concentração de peróxido de hidrogênio residual (0,053 mg.L⁻¹ em 90 minutos de tratamento).

Diante disto, fez-se a opção por analisar as Curvas “B” e “C” para fazer a escolha de uma delas, já que a diferença da porcentagem de descoloração das duas é considerável se comparadas com a Curva “D” (em torno de 6 a 7% no tempo de 90 minutos de tratamento).

Assim, fez-se opção de escolher a Curva “B” para dar continuidade aos estudos em função de uma pequena eficiência na descoloração (87,89% a 87,14%). A partir disto, com o objetivo de otimizar vazão de ar, temperatura e potência da lâmpada realizou-se um planejamento fatorial $3^2 + 3^1$ (três parâmetros e duas variáveis mais três parâmetros e uma variável), utilizando 35 mL H₂O₂ 10%, conforme metodologia da Curva “B” (15 mL no início, 10 mL no tempo 30 minutos e 10 mL no tempo de 60 minutos). O tempo total de fotocatalise, a partir de agora, passou a ser 90 minutos de tratamento (Tabela 29).

No estudo de otimização da vazão de ar optou-se pelos valores de 0, 5 e 15 L.min⁻¹ porque em experimentos anteriores empregando vazão de 10 L.min⁻¹ observou-se redução da coloração do percolado muito similar à alcançada com a vazão de 15 L.min⁻¹ (Tabela 29).

No estudo da otimização da temperatura foi observado que temperaturas superiores a 45°C deixaram as conexões do reator (em polipropileno) em condições de risco para o equipamento e para o operador. Portanto, fixou-se como temperatura máxima a de 45°C como medidas de segurança para realização dos testes e o planejamento fatorial foi realizado nas temperaturas de 35°C e 45°C (Tabela 29).

Os estudos da otimização das potências das lâmpadas foram limitados à no máximo 400 Watts em função das dimensões do reator. No planejamento fatorial foram empregadas duas lâmpadas de maiores potências possíveis de serem acomodadas no reator (Tabela 29).

Tabela 29 - Planejamento Fatorial $3^2 + 3^1$. Otimização do tratamento fotocatalítico do percolado pós filtração lenta. Condições: metodologia de aplicação de H_2O_2 10% idem Curva “B” (35 mL; 15; 10; 10); Tempo de tratamento 90 min.

Parâmetros	Nível (•)	Nível (0)	Nível (+)		
Vazão ar	5 L.min	0	15 L.min		
Temperatura	35°C	-----	45 °C		
Lâmpada	250 W	-----	400 W		
Testes	Vazão ar	Temperatura	Lâmpada	% Redução Cor	H_2O_2 residual (mg.L ⁻¹)
1	•	•	•	51,60	0,143
2	•	•	+	86,90	0,007
3	•	+	•	51,10	0,094
4	•	+	+	86,00	0,026
5	+	•	•	56,90	0,045
6	+	•	+	83,90	0,003
7	+	+	•	53,30	0,068
8	+	+	+	89,00	0,008
9	0	•	•	58,60	0,075
10	0	•	+	89,20	0,045
11	0	+	•	54,50	0,089
12	0	+	+	90,70	0,000

Por meio do Planejamento Fatorial apresentado na Tabela 29, pôde-se observar, no experimento 12, onde foi empregado temperatura de 45°C, lâmpada de 400 Watts e sem injeção de ar, que a porcentagem de redução da cor do percolado atingiu 90,70%, a maior descoloração conseguida até o momento. Também foi verificado que a concentração de peróxido de hidrogênio residual foi de 0,0 mg.L⁻¹. Este experimento demonstra que para a fotocatalise homogênea com aplicação de H_2O_2 na concentração do teste 12, não é

necessária a presença de oxigênio para oxidar a matéria orgânica, isto é devido ao caráter extremamente oxidativo do peróxido de hidrogênio.

A partir dos experimentos realizados (Tabela 29), as condições do teste 12 foram escolhidas como as condições de otimização deste estudo e utilizadas na continuidade da pesquisa. Porém optou-se por tratar o percolado por um período de 90 min, mas o tempo de tratamento deve ficar a critério dos resultados que se pretende alcançar.

Para verificar se haveria algum efeito sinérgico que potencializasse ainda mais o tratamento fotocatalítico do percolado, resolveu-se adicionar junto à fotocatalise homogênea (nas condições do teste 12 – Tabela 29) a massa de TiO_2 otimizada anteriormente para a fotocatalise heterogênea (concentração de 700 mg.L^{-1}). Com um tempo de tratamento de 90 minutos observou-se uma diminuição da eficiência da fotocatalise, proporcionando uma descoloração de 78,80%. Esta redução na eficiência pode ser em função da interação do H_2O_2 com o TiO_2 , indicando que a fotocatalise heterogênea pode estar degradando o peróxido de hidrogênio.

Concluiu-se então, que a combinação da fotocatalise homogênea e heterogênea não contribui para aumentar a descoloração do percolado e foi mantida como as melhores condições de tratamento aquelas verificadas no teste 12 da Tabela 29, encerrando assim, este estudo de otimização do tratamento fotocatalítico do percolado de aterro pós filtração lenta.

Após os estudos de otimização foi realizado um teste utilizando luz de comprimento de onda acima de 300 nm na fotocatalise homogênea otimizada. O teste foi realizado usando um tubo pyrex no abrigo da lâmpada (no lugar do quartzo), evitando assim, a passagem da radiação UV. Os resultados estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Estudo da fotocatalise homogênea do percolado de aterro pós filtração lenta empregando luz visível. Condições: uso de tubo Pyrex; 35 mL de solução de H_2O_2 10%; Vazão de ar: $0,0 \text{ L.min}^{-1}$; Temperatura 45°C ; Lâmpada de 400 W.

Testes	Tempo (min)	Volume H_2O_2 (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)	H_2O_2 residual (mg.L^{-1})
0	0	15	0,581	-	-
1	30	10	0,335	42,34	0,135
2	60	10	0,258	55,59	0,111
3	90		0,203	65,09	0,102

Os resultados utilizando o tubo de pyrex comprovaram uma porcentagem de redução da coloração em torno de 65%, bem inferior quando se usa o tubo de quartzo (90,70%), além de apresentar uma concentração elevada de peróxido de hidrogênio residual na ordem de 0,102 mg.L⁻¹. Este experimento demonstra a importância da radiação UV (mais energética) para provocar a completa clivagem do peróxido de hidrogênio e a necessidade do seu uso para potencializar o processo de fotocatalise.

Na Figura 26 está representada a porcentagem de transmitância da luz através do vidro pyrex e do quartzo, nos respectivos comprimentos de ondas.

Este estudo mostra que o tubo de quartzo transmitiu a luz de comprimento de onda abaixo de 290 nm (UV) mantendo uma boa transmissão até 190 nm. Nesta faixa de comprimento de onda a fotocatalise é potencializada e sua eficiência aumenta.

Na curva do vidro pyrex observa-se que a transmissão da luz em comprimento de ondas inferiores a 350 nm reduz drasticamente até não transmitir nenhum comprimento de ondas na faixa do ultravioleta.

Com os experimentos mostrados na Figura 26, pode-se observar que uma parte da degradação fotocatalítica realiza-se por meio da absorção da radiação que ocorre em comprimento de onda abaixo de 290 nm, mostrando a importância do aproveitamento da radiação UV na fotocatalise.

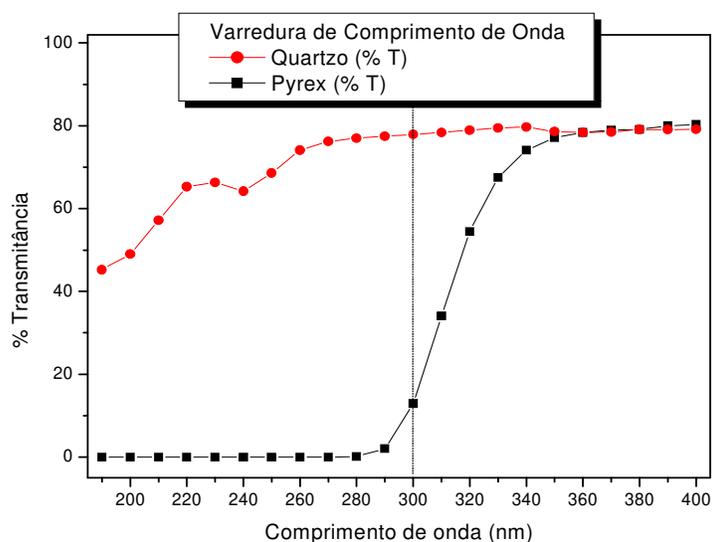


Figura 26 - Transmitância da luz através do vidro Pyrex e Quartzo em função do comprimento de onda.

Para conclusão dos estudos do processo fotocatalítico, foram realizados testes sem a utilização de luz, com o objetivo de verificar a importância da radiação UV-Vis para a degradação da coloração do percolado (Tabela 31).

Tabela 31 - Degradação da cor do percolado de aterro pós filtração lenta sem emprego de luz.

Testes	Tempo (min)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Absorvância (400 nm) (fator de diluição 4)	Redução da Cor (%)	H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)
0	0	15	0,582	0	0
1	30	10	0,441	24,22	0,261
2	60	10	0,438	24,74	0,258
3	90		0,425	26,98	0,253

Através dos testes apresentados na Tabela 31, pôde-se verificar que sem a utilização de luz a porcentagem de redução da cor foi em torno de 27%, diminuiu drasticamente em relação aos testes anteriores, apresentando ainda maiores concentrações de peróxido de hidrogênio residual (0,253 mg.L⁻¹). Este estudo vem comprovar que a metodologia ora em estudo é um processo fotoquímico e não puramente químico.

Concluído este estudo de otimização do tratamento fotocatalítico do percolado de aterro, foi observado que alguns requisitos são necessários para favorecer o processo de tratamento como: filtração lenta antes da fotocatalise, emprego da luz e uso de tubo de quartzo, são condições fundamentais para favorecer a metodologia utilizada no teste 12 da Tabela 29.

Diante de todos os resultados alcançados é possível visualizar na Tabela 32, os melhores resultados das otimizações realizadas no que se refere à descoloração do percolado em estudo.

Tabela 32 - Condições que apresentaram melhores resultados de descoloração do percolado de aterro para as fotocatalise heterogênea e homogênea.

Parâmetros	Fotocatálise Heterogênea TiO₂/UV	Fotocatálise Homogênea H₂O₂/UV
Massa de TiO ₂	700 mg.L ⁻¹	-----
Concentração de H ₂ O ₂	-----	205 mg.L ⁻¹
Vazão de ar	15 L.min ⁻¹	0 L.min ⁻¹
Temperatura	45°C	45°C
Potência Lâmpada	400 Watts	400 Watts
Tempo de tratamento	180 minutos	90 minutos
% de descoloração	65,71%	90,70%

Neste estudo de tratamento fotocatalítico do percolado de aterro foi observado que a fotocatalise homogênea apresentou maior eficiência na redução da cor (90,70%) quando comparada a fotocatalise heterogênea (65,70%) (Tabela 32). Desta forma, a fotocatalise homogênea foi à metodologia escolhida para dar continuidades aos estudos.

5.3. Foto-Fenton no tratamento fotocatalítico do percolado

Em estudos realizados preliminarmente (dissertação de mestrado) foi detectado que o percolado do aterro sanitário da cidade de Limeira SP, apresentava concentração de íons de ferro na ordem de 18 mg.L⁻¹ após passar por processo de tratamento por filtração lenta.

Neste trabalho atual (Tese de doutorado), o percolado passou por processo de tratamento por fotocatalise homogênea através da adição de H₂O₂ sob radiação UV/Vis após pré-tratamento por Filtração lenta. Como em estudos anteriores este percolado apresentava concentrações significativas de íons de ferro, é muito provável que esses íons tenham participado do processo catalisando as reações de formação de radicais hidroxilas (processo Foto-Fenton). Neste caso, íons de Fe²⁺ decompõe o H₂O₂ em uma reação redox que leva à geração de radicais hidroxilas (eq. 16) (WALLING, 1975).



Considerando a elevada eficiência na degradação do percolado provocado pelo processo fotocatalítico homogêneo, certamente parte da remediação ocorrida no percolado se deu via mecanismo de Fenton. Como na reação redox de um mol de íons de Fe^{2+} pode gerar um mol de radical hidroxila, 18 mg.L^{-1} pode gerar $0,32 \times 10^{-3}$ moles de radical hidroxila, o que seria uma contribuição significativa no processo de tratamento fotocatalítico do percolado.

O íon de Fe^{3+} formado no processo (eq. 16), pode ser regenerado a Fe^{2+} com geração de mais radical hidroxila (eq. 17). Isto mostra o caráter catalisador dos íons de ferro podendo ser regenerados no processo de Foto-Fenton (GOZZO, 2001)



Devido à gama de compostos químicos presentes no percolado, alguns deles podem ser utilizados como reagentes no próprio processo de despoluição. Esta estratégia também foi utilizada na oxidação da amônia em que foram aproveitados os íons de cloretos presentes em abundância no percolado para decompor a amônia por meio da ação fotocatalítica (eqs. 24 e 25). O emprego da técnica Fotocatálise Heterogênea torna-se mais rica porque permite utilizar este tipo de tática que contribui significativamente para o resultado final que é a minimização dos poluentes.

5.4. Parâmetros analisados

Foram realizados alguns estudos analíticos referentes aos parâmetros ambientais tais como: cor, pH, turbidez, fenóis totais, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, alcalinidade e Carbono Orgânico Total que podem ser visualizados na Tabela 33. Realizou-se também análises toxicológicas mediante estudo do potencial de germinação de algumas sementes frente às diversas diluições de percolado objetivando encontrar o CENO e CEO.

Tabela 33 - Valores médios dos parâmetros analisados e porcentagem de redução após filtração lenta e fotocatalise homogênea.

Parâmetros	Percolado pós Filtração Lenta	Percolado pós Fotocatalise Homogênea	% Redução
Cor verdadeira (Abs 400 nm)	2,260	0,194	91,42
pH	9,06	8,54	--
Turbidez UNT	58,90	5,70	90,32
Fenóis (mg.L ⁻¹)	22,40	1,65	92,63
Nitrogênio NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	431,0	13,3	96,91
Nitrito NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,06	0,02	66,67
Nitrato NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	2,30	0,73	68,26
Alcalinidade Parcial (mg.L ⁻¹)	500,0	75,0	85,00
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹)	4915,0	4350,0	11,50
COT (mg.L ⁻¹)	1588,88	858,05	46,00

5.5. Estudo da cor verdadeira

A intensa cor do percolado tem despertado muitas preocupações principalmente por ser um parâmetro de difícil remoção exigindo geralmente outras etapas de tratamento. Descartar o percolado com elevada coloração, mesmo que tratado, pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios provocando alterações na biota aquática (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

A cor no percolado significa a presença principalmente de matéria orgânica, especialmente às substâncias húmicas que são constituídas de macromoléculas como ácidos amorfos, predominantemente aromáticos e hidrofílicos, proveniente da

decomposição de plantas e resíduos de animais. Operacionalmente, as substâncias húmicas podem ser classificadas em três principais frações: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Devido à presença de vários grupos funcionais, carboxilas, hidroxilas alcoólicas e fenólicas, carbonilas, ésteres etc, as substâncias húmicas podem interagir com materiais orgânicos e inorgânicos por meio de processos físicos e químicos (SANTOS e REZENDE, 2002).

Com o tratamento fotocatalítico homogêneo (H_2O_2/UV), desenvolvido neste trabalho, pôde-se observar reduções da coloração do percolado de 91,42% em 90 minutos de tratamento. Para melhor ilustração desse resultado, uma foto comparativa pode ser vista na Figura 27.

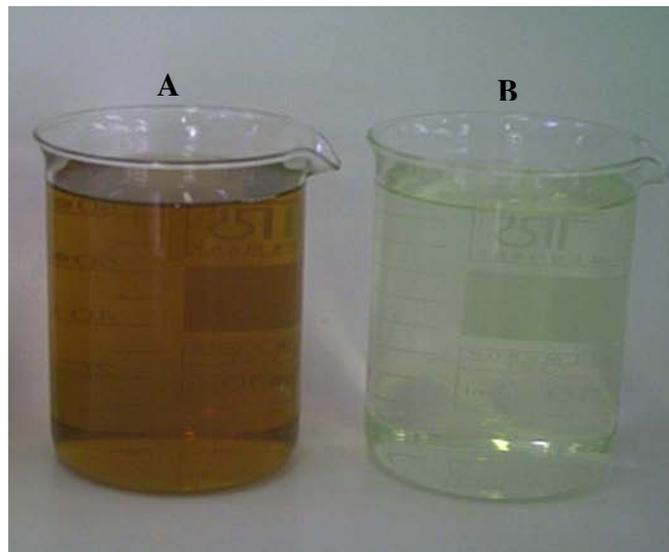


Figura 27 - Comparação da Coloração do percolado: A- pós filtração lenta; B- pós fotocatalise homogênea.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos com objetivo de descolorir o percolado. LIN e CHANG (2000), por exemplo, empregaram coagulação química utilizando PAC (policloreto de alumínio) e polímeros através do ensaio de Jar test conseguindo reduções da coloração do percolado em torno de 50%, sendo considerado um excelente resultado. PACHECO (2004), utilizando um volume de 100 mL de percolado empregou um

tratamento químico usando 600 mg.L^{-1} de H_2O_2 para obter reduções da coloração na ordem de 50% durante 60 minutos de tratamento. Para alcançar 97% de redução da coloração foi necessário realizar precipitação química utilizando $\text{pH}=1$ (condição imposta pelo meio precipitante) e concentração de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} iniciais mais 3 vezes de 200 mg.L^{-1} (30, 60 e 90 min) em um tempo total de tratamento de 120 minutos.

Isto comprova a importância do resultado encontrado neste trabalho, 91% de descoloração empregando a técnica de fotocatalise homogênea principalmente em função das características do percolado tais como :

-Elevada Carga orgânica;

-Elevada concentração de espécies químicas contendo núcleos aromáticos condensados (ex. substâncias húmicas), as quais absorvem intensamente a radiação fornecida (ultravioleta e visível) diminuindo o rendimento quântico do processo de formação de radicais hidroxila;

-Elevada concentração de espécies sequestrantes de radicais hidroxila (ex. CO_3^- e PO_4^{3-}), as quais tendem a formar ânions radicais (eq. 18) que diminuem a eficiência do tratamento fotoquímico



-Caráter tensoativo das substâncias húmicas, as quais, quando acima da sua concentração micelar crítica, induzem a formação de espumas que desfavorecem o processo proposto (PACHECO, 2004).

Para o estudo da coloração do percolado foi realizada uma varredura de comprimento de onda de 800 nm a 200 nm. O comprimento de onda de máxima absorção do percolado na região do visível (400 nm) foi escolhido para avaliação da porcentagem de redução da coloração.

Para realização dos estudos foi necessário diluir o percolado 20 vezes com a finalidade da absorvância não ultrapassar o limite de detecção. Foram realizadas duas varreduras de comprimento de ondas, uma com o percolado pós-tratamento por filtração lenta e outra após o percolado passar também por tratamento fotocatalítico homogêneo (Figura 28).

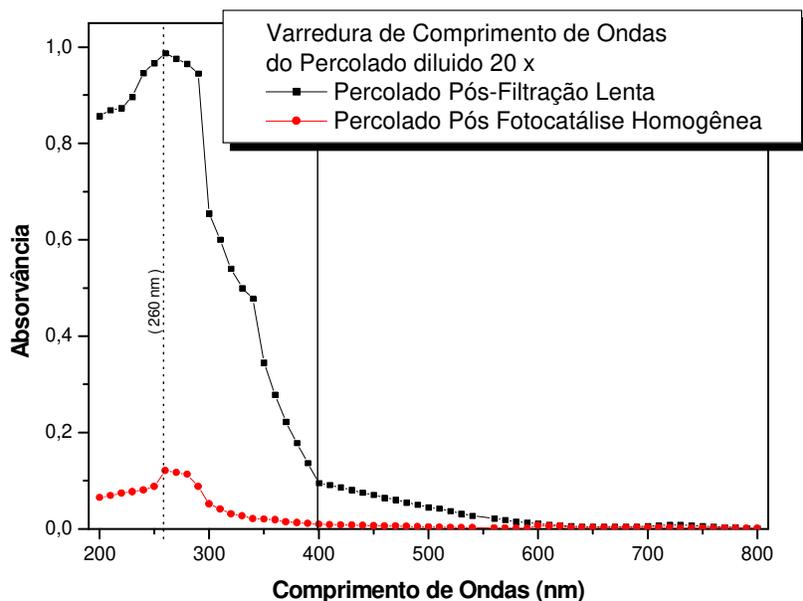


Figura 28 – Estudo da varredura de comprimento de ondas do percolado tratado por filtração lenta e com seqüencial fotocatalise homogênea.

O comportamento das curvas mostra a intensa absorção de fótons na região do ultravioleta (abaixo de 300 nm) comprovando a grande importância da ação fotoquímica nesta região. Para interpretação dos estudos relativos aos fenômenos da cor foram comparados dois comprimentos de ondas (400 e 260 nm) considerados interessantes. Em 400 nm nota-se o pico máximo de absorvância da cor do percolado na região do visível, e por esta razão este comprimento de onda foi escolhido para analisar as porcentagens de redução da cor do percolado.

No comprimento de onda de 260 nm nota-se uma grande diferença em termo de absorvância do percolado tratado apenas por filtração lenta e o que passou por um seqüencial tratamento fotocatalítico. Apesar da porcentagem de redução da absorvância em 260 nm ter atingido 87,7%, um pouco inferior a observada em 400 nm (91,2%), a redução da absorvância foi de 0,866, enquanto em 400 nm foi de 0,085 (em soluções diluídas 20 vezes). Isto demonstra que apesar da porcentagem de redução ter sido menor em 260 nm (87,7%) a redução da coloração neste ponto foi 10 vezes maior que em 400 nm.

Em estudos de matrizes que podem sofrer interferência luminosa, avaliar diversos comprimentos de ondas torna-se muito importante para se ter uma real avaliação do parâmetro coloração, já que certas matrizes, como o percolado, podem ter diversos compostos químicos que se degradam em comprimento de ondas bastante variáveis.

5.6. Estudo dos valores de pH

Pequenas diferenças na composição química do meio podem dificultar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido, variações de pH podem inibir ou paralisar o metabolismo. Os processos biológicos sempre estão sujeitos a impactos, muitas bactérias não podem reproduzir em pH abaixo de 4,0 ou acima de 9,5 sendo que, geralmente, o pH ótimo para o crescimento bacteriano está entre 6,5 e 7,5 (WERKER e HALL, 1999).

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece como condições de lançamento de efluentes valores de pH entre 5 a 9. Isto exige um rigoroso controle do pH dos efluentes a serem descartados, tendo que ser adicionado ao meio uma grande quantidade de compostos químicos para condicionar o pH a valores aceitáveis.

No estudo dos valores de pH antes e após o tratamento fotocatalítico do percolado observou-se uma considerável diminuição dos valores desse parâmetro, de 9,06 no início para 8,54 pós tratamento fotocatalítico, sendo valores permitidos para descarte.

A diminuição dos valores de pH, observada no tratamento fotocatalítico do percolado, é sempre observada em quase todos os tratamentos por processos oxidativos avançados indicando que estas técnicas geram ácidos. Uma das possibilidades de geração de ácidos é através da degradação da matéria orgânica que apresenta carbonos insaturados conforme reações apresentadas na figura 29 (HOFFMANN, et al., 1995; COMNINELLIS e PULGARIN, 1991).

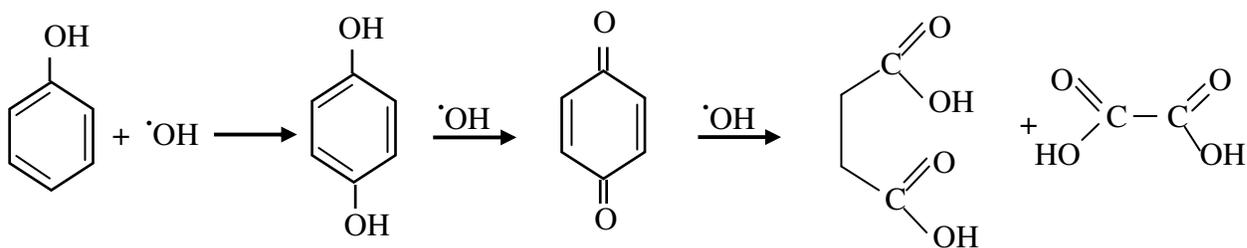


Figura 29 - Seqüência de reações da oxidação fotocatalítica do fenol.

A reação ocorreu por meio do ataque ao carbono com dupla ligação realizado pelo radical hidroxila. Os radicais são espécies químicas que desejam ganhar elétrons, e suas reações comportam como se fosse uma Reação de Substituição Eletrofílica (MORRISON e BOYD, 1993). A Figura 29, mostra a geração do ácido através da substituição de um hidrogênio ligado ao anel aromático. Produção de ácidos a partir de matéria orgânica que apresentam duplas ligações (elétrons π) é caracterizada por ser uma Reação de Substituição Eletrofílica, (CAREY e SUNDBERG, 1993).

5.7. Estudo da turbidez

Os percolados de aterro sanitários são matrizes caracterizadas por apresentar elevada turbidez. A turbidez pode ser compreendida como uma expressão de propriedade óptica da amostra a qual causa absorção e espalhamento da luz. A turbidez presente no percolado pode ser causada pela presença de partículas em suspensão e colóides derivados da matéria orgânica e inorgânica em decomposição no aterro. É um parâmetro que pode estar associado à presença de compostos tóxicos e organismos patogênicos aderido ao material em suspensão (DI BERNARDO, 1993 b).

A elevada diminuição da turbidez, apresentada neste estudo (90,32%), é extremamente importante, visto que, no caso do percolado, pode significar a degradação de poluentes presentes nas partículas em suspensão e nos colóides e também a fragmentação destas, em materiais finamente divididos, ou ainda foram hidrolisadas passando para solução, deixando o meio mais translúcido favorecendo a penetração da luz.

5.8. Estudo de fenóis totais

Os fenóis presentes no percolado são gerados através da degradação de macromoléculas orgânicas em decomposição no aterro sanitário. A solubilidade do fenol em água é elevada e por isso é arrastado e acumulado no percolado. A análise de fenóis totais quantifica desde uma estrutura de fenol simples às diversas estruturas fenoladas ramificadas.

Segundo MANSOURI e colaboradores (2007), de acordo com as regras de substituição o radical OH[•] ataca a molécula de fenol com alta probabilidade nas posições orto e para em relação ao grupo OH do anel aromático. A existência de intermediários alifáticos na mistura da reação sugere que a estrutura do anel benzênico foi degradada para a forma intermediária de ácidos carboxílicos pelo processo fotocatalítico homogêneo.

L'AMOR e colaboradores (2008) obtiveram redução na concentração de fenóis na ordem de 98% utilizando 25 horas de tratamento com lodos ativados mais 1 hora de fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV). PELEGRINI e colaboradores (2001) obtiveram redução em torno de 20% na concentração de fenóis totais após 90 minutos de tratamento utilizando a tecnologia de fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV), com o tratamento eletroquímico obtiveram 30% de redução na concentração de fenóis e com o tratamento fotoeletroquímico obtiveram em torno de 90% de redução na concentração de fenóis.

Desta forma este estudo comprova a importância do resultado encontrado após fotocatalise homogênea, 92,63% de diminuição de fenóis totais em 90 minutos de tratamento o que representa um excelente resultado em função das dificuldades de tratamento de uma classe de poluente altamente recalcitrante.

5.9. Estudo do nitrogênio amoniacal, nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻)

Concentrações consideráveis de nitrogênio na forma amoniacal tornam-se tóxicas para os organismos principalmente quando presentes em ambientes aquáticos. O nitrogênio amoniacal é resultante da matéria orgânica em degradação, apresenta toxicidade para todos

os vertebrados expostos ao meio contaminado (aquático) interagindo com o sistema nervoso central causando convulsões, coma e morte (RANDALL e TSUI, 2002).

LIN e CHANG (2000) empregando oxidação por eletro-fenton com adição de 750 mg.L⁻¹ de H₂O₂ após coagulação química utilizando PAC e polímeros conseguiram reduções na concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 16%.

Neste estudo, utilizando o tratamento fotocatalítico homogêneo do percolado foi possível obter reduções na concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 96,91% em 90 minutos de tratamento, partindo de uma concentração elevada de 431,0 mg.L⁻¹ para 13,3 mg.L⁻¹. Este processo representa uma grande inovação no tratamento de amônia presente no percolado e diminuições maiores podem ser esperadas se o tempo de tratamento for estendido acima de 90 minutos.

Assim como a água, o nitrogênio também é um nutriente primordial a todos os organismos sendo essencial para a síntese de aminoácidos, que constituem as proteínas as quais fazem parte de 1 a 10% da massa das plantas e de 20 a 30% das massas dos animais. O nitrogênio como nutriente é encontrado na forma de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). E estas espécies são geralmente originadas da oxidação do nitrogênio amoniacal (CONEGLIAN, 2001).

O excesso de nitrogênio em água, na forma de nutriente, pode resultar na eutrofização. Esse efeito geralmente é caracterizado pelo aumento de plantas aquáticas em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências, comprometendo o uso do corpo d'água (CONEGLIAN, 2001).

Com a aplicação do processo fotocatalítico homogênea foi possível observar uma atenuação das concentrações de nitrito (66,67%) e de nitrato (68,26%) presentes no percolado. As concentrações reduziram de 0,06 para 0,02 mg.L⁻¹ de NO₂⁻ e de 2,30 para 0,73 mg.L⁻¹ de NO₃⁻.

A oxidação química da amônia acontece em diversos passos complicados formando vários compostos derivados do nitrogênio, entre eles, o nitrogênio gasoso, óxidos de nitrogênio (NO_x) e também compostos iônicos como nitrito e nitrato (KIM, et al., 2005; KIM, et al., 2006).

A decomposição da amônia pode acontecer através da oxidação direta com o radical hidroxila (eq. 19, 20 e 21) produzindo nitrogênio gasoso ou óxidos de nitrogênio ou ainda nitrito e nitrato.

A oxidação a amônia pode ser incrementada com aumento da concentração de ácido hipocloroso ou íons hipocloritos em solução (eq. 22 e 23) (KIM, et al., 2006; CABEZA, et al., 2007).



A remoção de amônia em percolado de aterro sanitário tem sido observada quando combinado tratamento por Processo Oxidativo Avançado e concentrações de NaCl que é comumente presente neste tipo de matriz (CABEZA, et al., 2007). Neste caso os íons cloretos reagem com radical hidroxila produzindo o ácido hipocloroso (eqs. 24 e 25) podendo gerar também o íon hipoclorito, que reagem com a amônia (eq. 22 e 23) produzindo nitrogênio gasoso (KIM, et al., 2005; KIM, et al., 2006; CABEZA, et al., 2007).

Ao tratar o percolado do aterro sanitário da cidade de Limeira pelo processo fotoquímico com peróxido de hidrogênio, foi possível observar uma diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal na ordem de 97%, mas também foi possível observar reduções da concentração de nitrito (66%) e de nitrato (68%). Isto significa que a oxidação da amônia neste processo não gera os íons nitritos ou nitratos como era de se esperar, ou seja, não acontece via “equação 21” proposta pela literatura, mas sim, via os mecanismos

propostos pelas oxidações direta (eqs. 19 e 20) ou via indireta pela produção de ácido hipocloroso ou íon hipoclorito (eqs. 22 e 23 respectivamente) com produção de nitrogênio gasoso.

A diminuição da concentração dos íons nitritos e nitratos pode ser explicada pelo mecanismo proposto na “equação 21”, sendo que, as reações nos sentidos de “a” e “b” são desfavoráveis em relação as dos sentidos “c” e “d” (eq. 21). Ou seja, as velocidades das reações nos sentidos de “c” e “d” são maiores do que as velocidades das reações nos sentidos de “a” e “b”. Com isso, haverá um aumento da concentração da espécie química “NO” e o caminho da decomposição desta espécie pode seguir um curso mais favorável, possivelmente o apresentado na “equação 20” com a formação das espécies “N₂O” e “N₂”. Assim, pode ser justificadas as diminuições das concentrações da amônia, nitrito e nitrato com aplicação do processo fotoquímico com peróxido de hidrogênio no tratamento do percolado de aterro.

5.10. Estudo do carbono orgânico total (COT)

As reduções da concentração da matéria orgânica na ordem de 46%, comprovadas pela diminuição do teor de Carbono Orgânico Total do percolado após tratamento fotocatalítico homogêneo (H₂O₂/UV), demonstra que o processo é eficiente não apenas para degradar compostos orgânicos, mas também para conduzir a degradação até uma completa mineralização (PELEGRINI, et al., 1999).

Reduções similares da concentração da matéria orgânica, em torno de 50,00%, foram encontradas com o emprego da coagulação química utilizando PAC (polyaluminum chloride) e polímeros através do ensaio de coagulação/floculação (LIN e CHANG 2000). SETIAD e FAIRUS (2003) obtiveram 52% de redução da concentração de matéria orgânica em 33 dias utilizando lodo ativado como tecnologia de tratamento. CHAE e colaboradores (2004) conseguiram remoções na ordem de 88% durante um período entre 30 e 50 dias de tratamento utilizando reator anaeróbio. ZAJC e colaboradores (2004) obtiveram em seus estudos 30% de remoção de matéria orgânica utilizando tratamento biológico através de lodos ativados seguido de uma adsorção física e química em carvão ativado. PEREZ e colaboradores (2004), empregando um processo de floculação-

coagulação do percolado, seguido de tratamento por filtro biológico conseguiram resultados em torno de 9% e 17% de redução da concentração de matéria orgânica. DE MORAIS e colaboradores (2005) empregando o processo foto-fenton obtiveram diminuição de COT de 33,7% durante 30 minutos de tratamento do percolado.

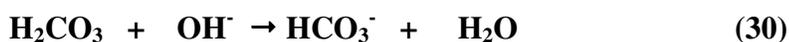
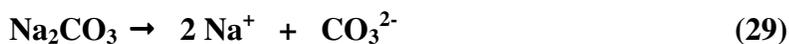
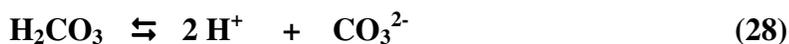
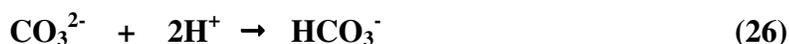
Comparando com dados da literatura, o processo fotocatalítico homogêneo apresenta-se altamente eficiente em função de não produzir resíduos para posterior tratamento e da rapidez do processo de degradação reduzindo 46% da matéria orgânica total com um tempo de residência de apenas 90 minutos.

5.11. Estudo da alcalinidade

A concentração da alcalinidade no percolado está sujeita a uma diversidade de interferentes, o próprio percolado varia conforme o resíduo descartado e está sujeito a variações do clima, concentrações das espécies químicas sofrem modificações em função da evaporação em dias quentes ou da diluição em dias chuvosos. Importante destacar também a fase de decomposição do resíduo, atualmente o aterro sanitário de Limeira SP está associado a terceira e última fase onde ocorre um equilíbrio entre a população de bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas. As arqueas metanogênicas passam a atuar na conversão dos ácidos orgânicos a metano, gás carbônico e água ocorrendo desta forma uma elevação do pH acima de 7,0 (CHRISTENSEN, et al., 2001).

No estudo da alcalinidade do percolado foi observada uma acentuada diminuição da alcalinidade parcial em torno de 85% pós-tratamento fotocatalítico (reduzindo de 500 para 75 mg.L⁻¹), mas a alcalinidade total manteve-se elevada próxima a 4350 mg.L⁻¹, após um pequena porcentagem de redução (11,5%).

Em função da fase de decomposição do percolado e da sua própria característica de produzir tampão, a alcalinidade torna-se resistente à degradação química porque o meio tamponado pode acomodar espécies ácidas geradas no processo fotoquímico, ou básicas geradas no processo fotocatalítico por meio da reação de Fenton (eq 26 a 30).



5.12. Estudo do potencial de germinação de sementes

A presença de uma grande diversidade de substâncias que é comum em águas residuárias derivadas de resíduos torna difícil determinar qual classe de compostos químicos contribui mais para a toxicidade. Os impactos provocados por esse tipo de matriz são geralmente ocorrências de uma interação sinérgica entre os vários poluentes presentes.

Os efeitos deletérios causados pelo percolado de aterro foram verificados através do potencial de germinação de algumas sementes mediante o CENO e o CEO. As sementes de hortaliças utilizadas neste estudo foram: *Abelmoschus esculentus* L. (*quiabo*) e *Lactuca sativa* L. (*alface*) e as sementes de flores foram: *Impatiens balsamina* (*balsamina*) e *Celósia cristata* (*crista-de-galo*). Os resultados encontrados após tratamento por fotocatalise homogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) demonstraram aumento no potencial de germinação das sementes mediante diminuição da toxicidade comparado com o percolado após filtração lenta.

Após tratamento por filtração lenta a concentração de percolado que não se observa efeito tóxico (CENO) para as espécies: *Abelmoschus esculentus* L. (*quiabo*), *Lactuca sativa* L. (*alface*), *Impatiens balsamina* (*balsamina*) e *Celósia cristata* (*crista-de-galo*) foi de 60, 15, 37 e 29%, respectivamente. A concentração mínima que se observa efeito tóxico (CEO) foi: 61, 16, 38 e 30%, respectivamente (Figuras 30 e 31).

Após o tratamento fotocatalítico com H_2O_2 , as espécies *Abelmoschus esculentus* L. (*quiabo*), *Lactuca sativa* L. (*alface*), *Impatiens balsamina* (*balsamina*) e *Celósia cristata* (*crista-de-galo*) apresentaram o CENO de: 91, 27, 50 e 36% e o CEO de: 92, 28, 51 e 37% respectivamente (Figuras 30 e 31).

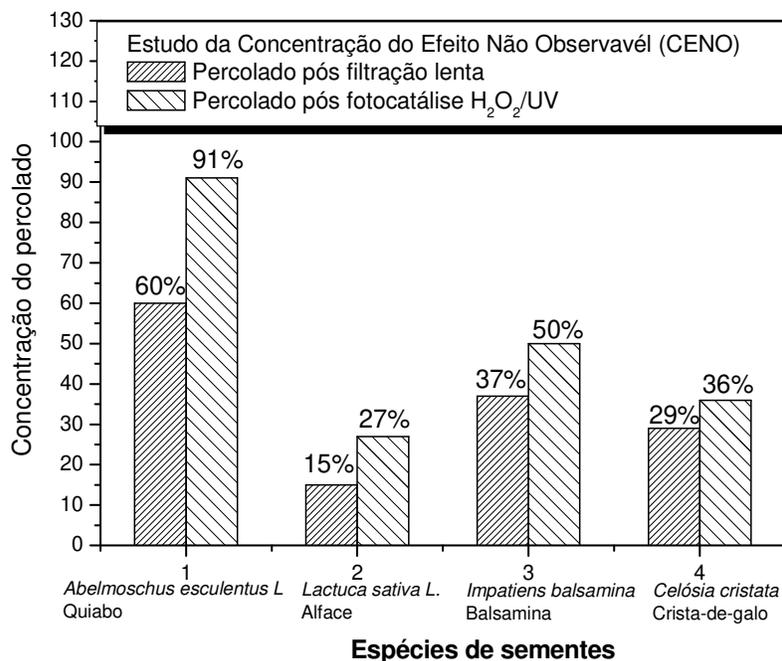


Figura 30 – Estudo da concentração do efeito não observável (CENO) utilizando como agente estressor percolado de aterro pós filtração lenta e pós fotocatalise H₂O₂/UV, para as sementes de *Abelmoschus esculentus* L (quiabo), *Lactuca sativa* L. (alface), *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista de galo).

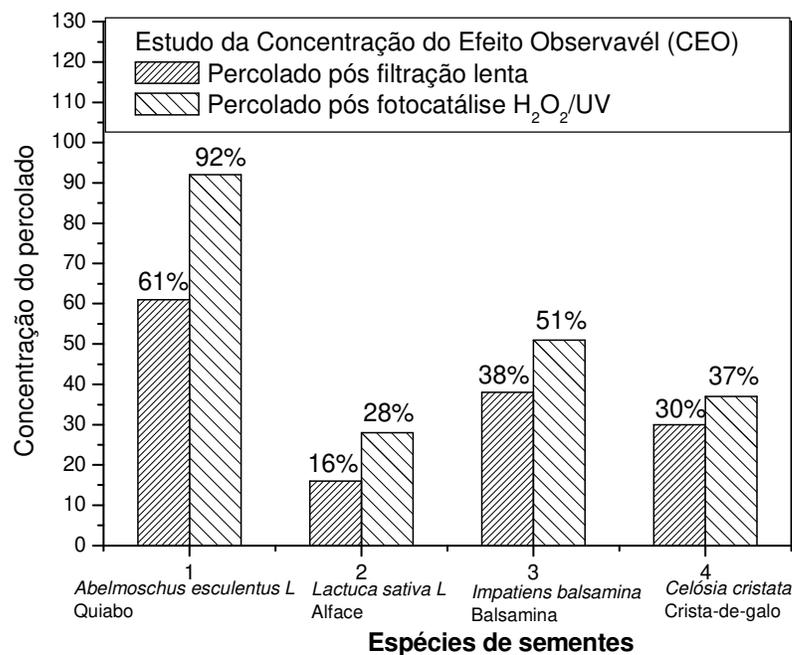


Figura 31 - Estudo da concentração do efeito observável (CEO) utilizando como agente estressor percolado de aterro pós filtração lenta e pós fotocatalise H₂O₂/UV, para as sementes de *Abelmoschus esculentus* L (quiabo), *Lactuca sativa* L. (alface), *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista de galo).

Para ilustrar os resultados anteriores (Figuras 30 e 31), estão apresentados fotos dos estudos do potencial de germinação das sementes de: *Abelmoschus esculentus* L (quiabo) (Figura 32), *Lactuca sativa* L. (alface) (Figura 33), *Impatiens balsamina* (balsamina) (Figura 34) e *Celósia cristata* (crista de galo) (Figura 35) após tratamento fotocatalítico homogêneo.

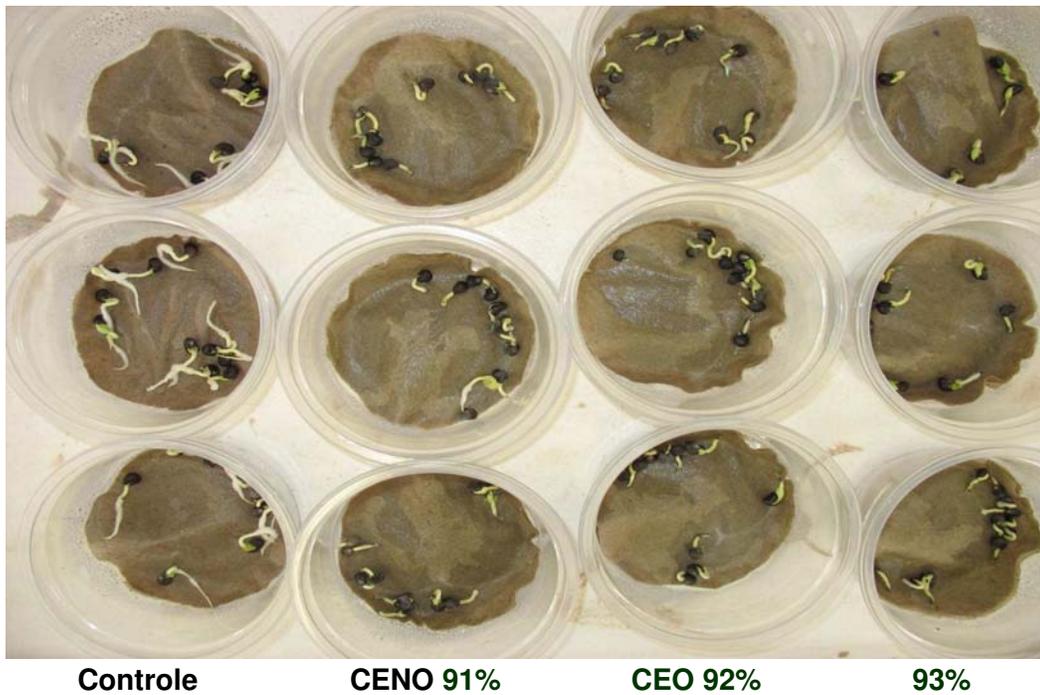


Figura 32 - Estudo do potencial germinativo das sementes de *Abelmoschus esculentus* L (quiabo); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 91% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 92%.



Controle

CENO 27%

CEO 28%

Figura 33 - Estudo do potencial germinativo das sementes de *Lactuca sativa* L. (alface);
Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 27% e Concentração do
Efeito Observável (CEO) 28%.

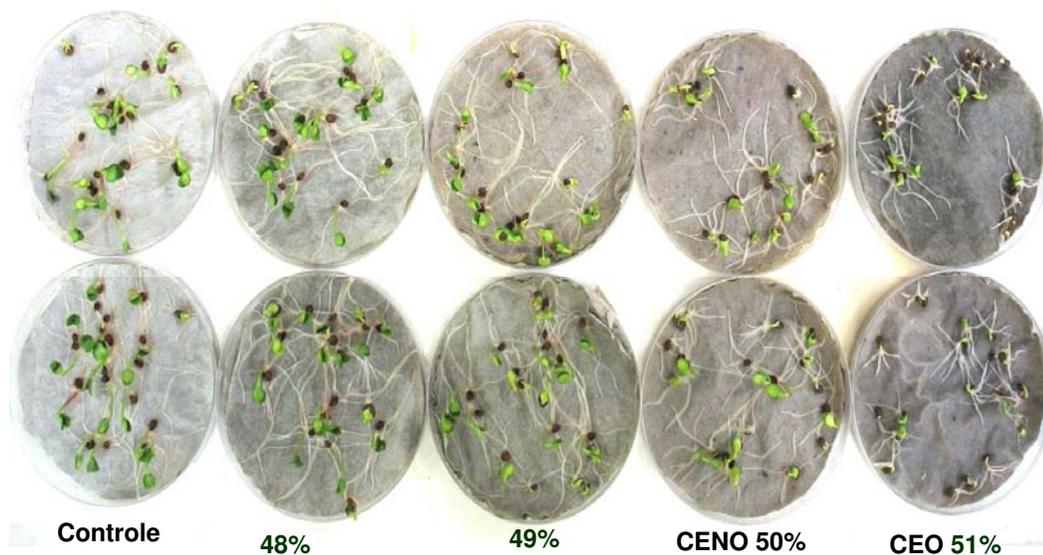


Figura 34- Estudo do potencial germinativo das sementes de *Impatiens balsamina* (balsamina); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 50% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 51%.



Controle

CENO 36%

CEO 37%

Figura 35 - Estudo do potencial germinativo das sementes de *Celosia cristata* (crista de galo); Concentração do Efeito Não Observável (CENO) 36% e Concentração do Efeito Observável (CEO) 37%.

Através destes estudos pôde-se comprovar que o percolado tratado por processo de filtração lenta seguido de fotocatalise homogênea apresentou uma melhora significativa para a germinação das espécies *Abelmoschus esculentus* L. (quiabo) e *Impatiens balsamina* (balsamina), sendo que, para o quiabo pode ser utilizado até 91% de percolado tratado sem causar nenhuma interferência no desenvolvimento germinativo durante cinco dias. No estudo da *Impatiens balsamina* (balsamina) foi utilizado 50% de percolado tratado sem observar nenhum efeito inibidor.

As sementes são excelentes organismos para bioensaios, já que, quando são re-hidratadas elas entram em processo de germinação, onde sofrem rápidas mudanças fisiológicas e tornam-se altamente sensíveis ao estresse ambiental (SOUZA, et al., 2005).

Além disto, esses testes constituem um recurso prático, de baixo custo, de rápida execução e de alta sensibilidade na indicação da presença de substâncias tóxicas ou inibidoras biológicas capazes de interferir no desenvolvimento germinativo das sementes.

6.0. CONCLUSÕES

Neste estudo de remediação do percolado do aterro sanitário da cidade de Limeira SP, foi experimentado três técnicas de tratamento, Filtração Lenta, Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e tratamento Fotoquímico empregando peróxido de hidrogênio. Este último, pode ser considerado dois processos, uma vez que se pode ter a clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio gerando dois radicais hidroxilas (processo Fotoquímico) e a interação do Fe^{+2} (presente no percolado em elevadas concentrações) com o H_2O_2 formando o que costumamos denominar de processo de Fenton (processo Fotocatalítico, em função da recuperação do Fe^{+2}).

Neste trabalho foi experimentado também as combinações entre as técnicas, tratamento biológico através da Filtração Lenta seguida de Fotocatalítico/Fotoquímico e vice versa. A otimização dos estudos sempre foram em função da diminuição da cor, um parâmetro de difícil remoção para os tratamentos convencionais. E a combinação que apresentou maior eficiência na degradação de substâncias coloridas foi Filtração Lenta seguida de Fotocatalítico/Fotoquímico.

Em função dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência.
- O processo de filtração lenta seguido do processo de fotocátalise apresentou maior eficiência na remediação do percolado do que se o sistema for invertido, demonstrando a importância de um pré tratamento biológico na redução da elevada concentração de carga orgânica e da coloração.
- A fotocátalise heterogênea indicou que as condições que apresentaram melhores resultados foram: filtração lenta seguida de fotocátalise utilizando concentração de TiO_2 700 mg.L^{-1} , vazão de ar de 15 L.min^{-1} , temperatura de 45°C , lâmpada de 400 Watts. Nestas condições puderam-se observar reduções de 65,71% da coloração do percolado em 180 minutos de tratamento.

- A fotocatalise homogênea apresentou melhores resultados na redução da coloração do percolado (91%), através de condições experimentais otimizadas tais como: volume de H₂O₂ 35 mL adicionados ao reator em alíquotas de 15; 10; 10 mL; Temperatura 45°C, lâmpada de 400 Watts e tempo de tratamento de 90 minutos.
- Importante ressaltar que a fotocatalise homogênea não deixou resíduos de peróxido de hidrogênio após o tratamento apresentando uma concentração de 0,0 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio residual.
- A fotocatalise homogênea empregando comprimento de ondas acima de 300 nm apresentou redução da coloração em torno de 65% (bem inferior aos 91% observados quando se usou também comprimento de ondas na faixa do UV), e uma concentração elevada de peróxido de hidrogênio residual na ordem de 0,102 mg.L⁻¹.
- Através da fotocatalise homogênea foi possível verificar também elevada eficiência na diminuição do COT 46%, turbidez 90%, fenóis totais 93% e nitrogênio amoniacal 97%.
- Os testes de toxicidade crônica utilizando sementes de hortaliças e flores demonstraram ser uma ótima metodologia para verificação da presença de substâncias tóxicas, sendo de baixo custo, rápida execução e alta sensibilidade.
- O potencial de germinação das sementes após tratamento fotocatalítico homogêneo melhorou, apresentando a possibilidade de utilização de uma maior concentração de percolado na germinação das sementes em estudo.
- Por meio deste estudo, pode-se afirmar que o processo Fotocatalítico Homogêneo apresenta grande potencial no que se refere à descoloração de

espécies fotoquimicamente interferente ao meio como são os casos dos compostos presentes no percolado em estudo. Este é um fato de importância notável no caso da aplicação do sistema integrado de tratamento biológico-fotoquímico para tratamento de percolados apresentando um conjunto de promissoras características para fazer parte de uma rotina de tratamento.

Após a conclusão deste estudo, pode-se verificar que, o percolado de aterro sanitário não deve e não pode ser considerado como um efluente doméstico, e, portanto, não pode ser remediado de maneira similar, porque apresenta características totalmente diferentes do ponto de vista físico, químico e biológico.

Assim, o percolado apresenta-se como desafiador do ponto de vista de sua recuperação, principalmente quando se pretende realizar um tratamento com vista ao uso da água na agricultura. A partir destes estudos, pôde-se conhecer com mais clareza o comportamento do percolado e passou-se a sugerir formas de tratamento com o intuito de seu uso agrícola.

7.0. SUGESTÕES

A partir da conclusão deste estudo de Tese, em que se pôde conhecer melhor as características e o comportamento do percolado de aterro no tratamento por processos oxidativos avançados, sugerem-se algumas combinações de técnicas para recuperação do percolado visando o uso da água na agricultura.

Assim, propõe-se montar células seqüenciais de reatores (intercalados) empregando as técnicas: Fotoquímica/FotoFenton com H_2O_2 , com seqüencial tratamento Fotocatalítico com TiO_2 , seguido de uma Filtração Lenta e posteriormente uma Eletro-diálise.

Na primeira parte, Fotoquímica/FotoFenton, deverá ocorrer diminuição acentuada da Carga Orgânica, Turbidez, Nitrogênio Amoniacal, nitrito e nitrato, Organoclorados, Alcalinidade, Cor, DBO, DQO e Toxicidade.

Na segunda parte, tratamento Fotocatalítico será destinado principalmente a reduções de Metais Tóxicos, mas o processo contribuirá também para diminuição da Carga Orgânica, Organoclorados, Cor, DBO, DQO e Toxicidade.

Na terceira parte, Filtração Lenta será destinada à diminuição da Carga Orgânica. Nesta fase, a Filtração Lenta será mais eficiente devido aos tratamentos anteriores em que o percolado encontrar-se-á mais biodegradável.

Na quarta e última parte, Eletrodiálise, destina-se exclusivamente a remoção de sódio que apresenta em elevadas concentrações no percolado. Após a remoção do sódio a água deverá encontrar-se em condições de uso na agricultura. A parte da água de concentração de sal (salmoura) frequentemente eliminada como resíduo na eletrodiálise, deve ser retornada ao início do processo, assim, os íons cloretos poderão ser utilizados para catalisarem as reações de decomposição da amônia.

8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIN, A. Slow granular filtration for water reuse. **Water Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 123-130, 2003.
- AL-MUZAINI, S.; BEG, M.U.; MUSLMANI, K. Characterization of landfill leachates at wastes disposal site in Kuwait. **Environmental International**, v. 21, n. 4, p. 399-405, 1995.
- ALUKO, O.O.; SRIDHAR, M.K.C. Application of constructed wetlands to the treatment of leachates from a municipal solid waste landfill in Ibadan, Nigéria. **Journal of Environmental Health**, v. 67, n. 10, p. 58-62, 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-APHA. **Standard Methods for the Water and Wastewater**. 20 ed. New York: APHA, 1998.
- ARAÚJO, R.P.A.; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R.; SILVÉRIO, P.F.; ALMEIDA, F.V.; RODRIGUES, P.F.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F.; MOZETO, A.A. Application of toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in southeastern Brazil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 581-588, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- **NBR 10.004**. Amostragem de Resíduos, 2004: Dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos.
- AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. A qualidade da água na agricultura. **Organização das nações unidas para a agricultura e a alimentação (FAO)**. Traduzido e revisado pela Universidade Federal da Paraíba- Centro de Ciências Agrárias, 1991.

- BEAVERS, P.D.; TULLY, I.K. Nutrient reduction evaluation of sewage effluent treatment options for small communities. **Water Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 221-229, 2005.
- BERNARD, C.; COLIN, J.R.; ANNE, L.D. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2783-2796, 1997.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- BLOOR, M.C.; BANKS, C.J. Acute and sub-lethal toxicity of landfill leachate towards two macro-invertebrates – assessing the remediation potential of constructed wetlands. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 83, n. B2, p. 184-190, 2005.
- BOCHI-SILVA, N, DOS SANTOS, E. M. R.; PELEGRINI-BRITO, N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de substâncias químicas: fenol e cromo em sementes de: *Balsamina*, *Dianthus caryophyllus*, *Celósia cristata* e *Celósia argenta* visando o uso na agricultura de flores. **Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para a América Latina**. ECOSAN, Fortaleza-Brasil, 2007.
- BOLLMANN, H.A. Aplicação da filtração lenta na remoção de substâncias contidas em águas superficiais. 178 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de Piracicaba, USP (1987) apud LONDE, L.R.. **Eficiência da Filtração Lenta no Tratamento de Efluentes de Leitões Cultivados**. 83p. Dissertação (Mestrado em Água e Solo). Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP 2002.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992, 365p. apud MACHADO, C.F.; OLIVEIRA, J.A.; DAVIDE, A.C.;

- GUIMARÃES, R.M. Metodologia para a condução do teste de germinação em sementes de ipê-amarelo. **Cerne**, v.8, n.2, p.17-25, 2002.
- CABEZA A.; URTIAGA A.; RIVERO M.J.; ORTIZ I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. **Journal Hazardous Materials**, v.144, p.715 -719, 2007.
- CAMPOS, J.C.; FERREIRA, J.A.; FERREIRA, C.; HELTON, M.; DA SILVA, R.; BORBA, S. Tratamento do chorume do aterro sanitário de Pirai (RJ) utilizando wetlands. **In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1-7, 2002 a.
- CAMPOS, L.C.; SU, M.F.J.; GRAHAM, N.J.D.; SMITH, S.R. Biomass development in slow sand filters. **Water Research**, v. 36, n. 18, p.4543-4551, 2002 b.
- CARRAWAY, E.R.; HOFFAMN, A.J.; HOFFAMN, M.R. Photocatalytic oxidation of organic-acids on quantum sized semiconductor colloids. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 5, p. 786-793, 1994.
- CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry: Part A-Structure and Mechanisms**, 3ed. New York and London: Plenum press, 1993.
- CELERE, M.S.; OLIVEIRA, A.S.; TREVILATO, T.M.B.; SEGURA-MUÑOZ, S.I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.
- CHAE, S.R.; JEONG, H.S.; LIM, J.L.; KANG, S.T.; SHIN, H.S.; PAIK, B.C.; YOUN, J. H. Behaviors of intercellular materials and nutrients in biological nutrient removal process supplied with domestic wastewater and food waste. **Water Environment Research**, v. 76, n. 3, p. 272-279, 2004.

- CHAN, G.Y.S.; CHU, L.M.; WONG, M.H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**, v. 118, n. 3, p. 393-399, 2002.
- CHEN, C.Y.; LU, C.J. Characterization of natural organic matters effect on the biodegradation in the slow sand filter. **Journal of Environmental Biology**, v. 25, n. 4, p. 477-483, 2004.
- CHRISTENSEN, T.; KJELDEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachates plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, n.7-8, p. 659-718, 2001.
- COMNINELLIS, C.H.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal Applied Electrochemistry**, v.21, n. 8, p. 703-708, 1991.
- CONEGLIAN, C.M.R. **Diminuição da Concentração de Amônia de Efluente Industrial REPLAN/Petrobrás**. 140p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista, UNESP, 2001.
- DAVE, G.; NILSSON, E. Increased reproductive toxicity of landfill leachate after degradation was caused by nitrite. **Aquatic Toxicology**, v. 73, n. 1, p. 11-30, 2005.
- DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.
- DI BERNARDO, L. **Tratamento de Águas de Abastecimento por Filtração em Múltiplas Etapas**, Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999.
- DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, vol 1. Rio de Janeiro: ABES, 1993 a.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**, vol 2. Rio de Janeiro: ABES, 1993 b.

DOMINGUEZ, J.R.; BELTRAN, J.; RODRIGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 389-395, 2005.

DOS SANTOS, E. M. R.; BOCHI-SILVA, N.; PELEGRINI-BRITO, N.N.; PELEGRINI R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de substâncias químicas: fenol e cobre em sementes de: *Lactuca sativa* L.; *Lycopersicon esculentum* mill. E.; *Abelmoschus esculentus* L. visando o uso na agricultura de hortaliças. **In: Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para a América Latina. ECOSAN, Fortaleza-Brasil, 2007.**

ELLIS, K.V.; AYDIN, M.E. Penetration of solids and biological activity into slow sand filters. **Water Research**, v. 29, n. 5, p. 133-1341, 1995.

FERRAZ, C.F.; PATERNIANI, J.E.S. Redução da espessura da camada suporte através da substituição por mantas sintéticas não tecidas na filtração lenta de águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 8-15, 2002 a.

FERRAZ, C.F.; PATERNIANI, J.E.S. Eficiência da filtração lenta em areia e manta não tecida no tratamento de águas de abastecimento para pequenas comunidades. **In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2002 b.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 160p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2005.

FILHO, M.J. Germinação de sementes. In: Semana de Atualização em Produção de Sementes. Piracicaba, Fundação Cargill, p. 11-39, 1986 apud MACHADO, C.F.; OLIVEIRA, J.A.; DAVIDE, A.C. e GUIMARÃES, R.M. Metodologia para a condução do teste de germinação em sementes de ipê-amarelo. **Cerne**, v. 8, n. 2, p. 17-25, 2002.

FRASER, L.H.; CARTY, S.M.; STEER, D. A test of four plant species to reduce total nitrogen and total phosphorus from soil leachate in subsurface wetland microcosms. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 2, p. 185-192, 2004.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p 32-37, 1972.

GONZÁLEZ, A.J.; REYNA, P.M.; GELOVER, S. Inmovilización del catalizador de TiO₂ y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas. **Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141**. Editores: Marta I. Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 a.

GONZÁLEZ, A.J.; LEAL, M.T.; GELOVER, S. Estudios de desinfección por fotocatalisis heterogénea de aguas contaminadas con escherichia coli y klebsiella pneumoniae. **Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141**. Editores: Marta I. Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 b.

- GOZZO, F. Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 171, p.1-22, 2001.
- GUIZARD, J.B.R.; PERES, C.R.; BRONZEL, D.; FERREIRA, E.R.; PONTES, F.F.F.; RAFALDINI, M.E. **Aterro Sanitário de Limeira**. 57 p. Relatório Técnico- Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal, Curso de Engenharia Ambiental, 2004.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.
- INAZAKI, T.H.; PIÃO, A.C.S.; BIDOIA, E.D.; RÉGIS, G.; ANGELIS, D.F. **Testes de toxicidade utilizando *Eruca sativa***. In: 14^a Reunião anual do instituto biológico (arquivos do instituto biológico), v. 68 (supl.), 2001. Documento eletrônico retirado da internet na página www.biologico.sp.gov.br/arquivos/v68_suplemento/area_ambiental.pdf em 27/04/2005.
- INCE, N.H.; HASAN, D.A.; USTUN, B.; TEZCANLI, G. Combinative dye bath treatment with activated carbon and UV/H₂O₂: a case study on Everzol Black-GSP (R). **Water Science Technology**, v. 46, n. 4-5, p. 51-58, 2002.
- INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION. International rules for testing seeds. *Seeds Science and Technology*, v. 13, n. 2, p. 301-520, 1985 apud MACHADO, C.F.; OLIVEIRA, J.A.; DAVIDE, A.C.; GUIMARÃES, R.M. Metodologia para a condução do teste de germinação em sementes de ipê-amarelo. **Cerne**, v. 8, n. 2, p. 17-25, 2002.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION-ISO 8245. Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). 1999.

JEONG-HOON, I.M.; HAE-JIN, W.; MYUNG-WON, C.; KI-BACK, H.; CHANG-WON, K. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. **Water Research**, v. 35, n. 10, p. 2043-2410, 2001.

KIM, K.W.; KIM, Y.J.; KIM, I.T.; PARK, G.; LEE, E.H. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. **Water Research**, v.40, p.1431-1441, 2006.

KIM, K.W.; KIM, Y.J.; KIM, I.T.; PARK, G.; LEE, E.H. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. **Electrochimica Acta**, v.50, p. 4356 -4364, 2005.

L'AMOUR, R. J.A.; AZEVEDO, E.B.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis). **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 142-146, 2008.

LIN, S.H.; CHANG, C.C. Treatment of landfill leachate by combined electron-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

MAEHLUM, T. Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 3, p. 129-135, 1995.

MANSOURI, L.; BOUSSELMI, L.; GHRABI A. Degradation of recalcitrant organic contaminants by solar photocatalysis **Water Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 119-125, 2007.

- MARNIE, L.W.; BITTON, G.; TOWNSEND, T. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. **Chemosphere**, v. 60, n. 2, p. 206-215, 2005.
- MBWETTE, T.S.A.; GRAHAM, N.J.D. Improving the efficiency of slow sand filtration with non-woven synthetic fabrics. *Filtration and Separation*, v. 24, p. 46-50, 1987 apud LONDE, L.R. **Eficiência da Filtração Lenta no Tratamento de Efluentes de Leitões Cultivados**. 83p. Dissertação (Mestrado em Água e Solo). Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP 2002.
- MERMILLOD-BLONDIN, F.; MAUCLAIRE, L.; MONTUELLE, B. Use of slow filtration columns to assess oxygen respiration, consumption of dissolved organic carbon, nitrogen transformations, and microbial parameters in hyporheic sediments. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1687-1698, 2005.
- MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 10 ed. Lisboa: Fundação calouste gulbenkian, 1993.
- MUHAMMAD, N.; HOOKE, A.M. Toxicity of heavy metals for microorganisms isolated from slow sand filter schmutzdecke. **Environmental Technology**, v. 24, n. 9, p. 1097-1102, 2003.
- MURTHA, N.A.; HELLER, L. Avaliação da influência de parâmetros de projeto e das características da água bruta no comportamento de filtros lentos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 4, p. 257-267, 2003.
- NAKHLA, G.; FAROOQ, S. Simultaneous nitrification-denitrification in slow sand filters. **Journal of Hazardous Materials**, v. B96, n. 1-3, p. 291-303, 2003.
- NASSIF, S.M.L.; VIEIRA, I.G.; FERNADES, G.D. Fatores externos ambientais que influenciam na germinação de sementes. **Informativo Sementes do Instituto de**

Pesquisas e Estudos Florestais. Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental application. **Química Nova.** v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOORJAHAN, M.; REDDY, M.P.; KUMARI, V.D.; LAVÉDRINE, B.; BOULE, P.; SUBRAHMANYAM, M. Photocatalytical degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1-3, p. 179-187, 2003.

NOVAES, W. Bebendo, comendo e gerando problemas. **Jornal o Estado de São Paulo**, ano 128, n. 41632, 12 de outubro de 2007.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F. e ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.

ONU, Organização das Nações Unidas. **Uso Racional de Água- Disponibilidade Mundial.** Documento eletrônico retirado da internet na página www.deca.com.br em 24/06/2008.

ORUPOLD, K.; OHLSSON, A.; HENRYSSON, T. Batch trials to simulate biological treatment in lagoons of leachate from oil-shale ash heaps. **Oil Shale**, v. 14, n. 4, p. 476-487, 1997.

PACHECO, J. R. **Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário.** 81p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, 2004.

PACHECO, J.R.; PERALTA-ZAMORA, P. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.

PATERNIANI, J.E.S.; LONDE, L. R. Filtração lenta para reutilização de água em irrigação. **Irriga**, v. 8, n. 1, p.10-20, 2003.

PATERNIANI, J.E.S. **Utilização de Mantas Sintéticas Não Tecidas na Filtração Lenta em Areia de Aguas de Abastecimento**. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP 1991.

PELEGRINI-BRITO, N.N.; PATERNIANI, J.E.S. **Sistema de Filtração Lenta no Tratamento de Percolado do Aterro Sanitário de Limeira-SP**. 77p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas (UNICAMP), 2006.

PELEGRINI-BRITO, N.N.; PELEGRINI, R.T.; PATERNIANI, J.E.S. Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário. **Revista Minerva**, v. 4, n. 1, p. 85-93, 2007 a.

PELEGRINI-BRITO, N.N.; SALES, P.T.F.; PELEGRINI, R.T. Photochemical Treatment of Industrial Textile Effluent Containing Reactives Dyes. **Environmental Technology**, v. 28, n. 3, p. 321-328, 2007 b.

PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R.S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

- PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, D.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.
- PELIZZETTI, E. Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1-4, p. 453- 457, 1995.
- PERALTA-ZAMORA, P.G.; DE MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR. M. REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, n. 9, p. 2119-2133, 1998.
- PERALTA-ZAMORA, P.G; LIMA, L. Remediação de resíduos têxteis aquosos por processos fotoeletroquímicos. **Química Têxtil**. v. 78, p. 58-62, 2005.
- PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F.; CARNEIRO, L.M.; VAZ, S.R.; Remediation of phenol, lignin and paper effluents by advanced oxidative processes. **Environmental Technology**, v.25, n.12, p.1331-1339, 2004.
- PEREZ, A.; RAMOS, A.; MORENO, B.; ZAMORANO, T. Coagulation-flocculation as a submerged biological filter pré-treatment with landfill leachate. **Waste Management and the Environment II**, n.2, p. 213-222, 2004.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis- The degradation of trichloroethylene in water. **Journal Catalysis**, v. 83, n. 2, p. 404-417, 1983 a.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983 b.

- QUEIROZ, W. N.; QUEIROZ, U.C.; BELTRÃO, N. E.M.; DANTAS, R.T. Alterações no crescimento da mamoneira (*Ricinus communis L*) submetida a diferentes doses de nitrogênio e de temperaturas. **In: XXXV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola (CONBEA)**, João Pessoa- PB, 2006.
- RANDALL, D. J.; TSUI, T. K. N. Ammonia toxicity in fish. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1-12, p. 17-23, 2002.
- RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 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.
- ROBINSON, H. D.; BARR, M. J. Aerobic biological treatment of landfill leachates. **Waste Management and Research**, v. 17, n.6, p. 478-486, 1999.
- ROBINSON, H. D.; LUO, M. M. H. Characterization and treatment of leachates from Hong-Kong landfill site. **Journal of the Institution of Water and Environmental Management**, v. 5, n.3, p. 323-335, 1991.
- SAKKAS, V.A., ARABATZIS, I.M., KONSTANTINOU, I.K., DIMOU, A.D., ALBANIS, T.A.; FALARAS, P. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B – Environmental**, v. 49, n. 3, p. 195-205, 2004.
- SAN, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 87, n. 1-3, p.259-271, 2001.
- SANTOS, F. F.; REZENDE, M. O. O. Influência no meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. **Química Nova**, v.25, n.1, p.1-15, 2002.

- SCHRANK, S.G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, n.5, p. 644-655, 2005.
- SETIAD, T.; FAIRUS, S. Hazardous waste landfill leachate treatment using an activated sludge-membrane system. **Water Science and Technology**, v. 48, n.8, p.111-117, 2003.
- SHEN, Y.; KU, Y.; LEE, K. The effect of light absorbency on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet-radiation and UV/H₂O₂ processes. **Water Research**, v. 29, n. 3, p. 907-914, 1995.
- SILVA, R.T.; FOLEGATTI, M.V.; POZZEBON, E.I.; THOMAS, P.T.; CARVALHO, G.B.B. **Aprimoramento da metodologia de cobrança pelo uso da água aplicada ao setor rural das bacias PCJ**. In: Simpósio Experiências em Gestão de Recursos Hídricos por bacia hidrográfica. Documento eletrônico retirado da internet na página www.ana.gov.br/cobranca em 18/07/2008.
- SOGUT, Z.; ZAIMOGLU, B. Z.; ERDOGAN, R; SUCUN, M. Y. Pytoremediation of landfill leachate using pennisetum clandestinum. **Journal of Environmental Biology**, v. 26, n. 1, p. 13-20, 2005.
- SOUZA, S.A.M.; STEIN V.C.; CATTELAN, L.V.; BOBROWSKI, B.H.G.R. Utilização de sementes de alface e de rúcula como ensaios biológicos para avaliação do efeito citotóxico e alelopático de extratos aquosos de plantas medicinais. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 5, n. 1, p. 29-38, 2005.
- TYRREL, S. F.; LEEDS-HARRISON, P. B.; HARRISON, K. S. Removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachate by irrigation onto vegetated treatment planes. **Water Research**, v. 36, n 1, p. 291-299, 2002.

- VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- XU, T.; XIAO, M.M.; LIU, H.Y. Advanced oxidation degradation of dichlorobenzene in water by the UV/H₂O₂ process. **Journal of Environmental Science and Health- A**, v. 40, n. 4, p. 751-765, 2005.
- ZAJC, N. R.; GLANCER, M.; GROMPING, M.; SOLJAN, V. Laboratory scale and pilot study of the treatment of municipal landfill leachate. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 18, n. 1, p. 77-84, 2004.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Quimica Nova**, v.21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemistry Research**, v.8, p.125-131, 1975.
- WALSH, K. A.; HILL, T. C. J.; MOFFETT, B. F.; HARRIS, J. A.; SAW, P. J.; WALLACE, J. S. Molecular characterization of bacteria in a wetland used to remove ammoniacal – N from landfill leachate. **Waste Management and Research**, v.20, n. 6, p. 529-535, 2002.
- WERKER, A.G. and HALL, E.R. Limitations for biological removal of resin acids from pulp mill effluent **Water Science and Technology**, v. 40, n. 11-12, p. 281-288, 1999.