



Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolato de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂)

doi: 10.4136/ambi-agua.1063

Mariana Pereira Demarchi Costa¹; João Victor Serafim Pancotto¹;
Marco Aurélio Kondracki de Alcântara*²; Alessandro Sampaio Cavalcanti¹;
Oswaldo Luiz Cobra Guimarães²; Hélcio José Izário Filho¹

Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena - Lorena, SP, Brasil

¹Departamento de Química

²Departamento de Ciências Básicas e Ambientais.

*Autor correspondente: e-mail: marko.abu@gmail.com,
mariana_costa@alunos.eel.usp.br, jv_pancotto@hotmail.com,
alessandro@dequi.eel.usp.br,oswaldocobra@debas.eel.usp.br,
helcio@dequi.eel.usp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o tratamento de líquido percolato de aterro sanitário *in natura*, a partir da combinação de processos oxidativos avançados. Mais especificamente, comparou-se a catálise heterogênea (com TiO₂) *versus* catálise homogênea (com H₂O₂), ambas fotoirradiadas com luz solar. O líquido percolato utilizado foi proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, Estado de São Paulo, Brasil. Tais experimentos foram realizados em um reator semi-batelada aberto para a absorção das radiações UV solar, com tempo de reação de 120 min. Os fatores estudados para comparar os dois processos catalíticos foram: diluição do líquido percolato, concentração de TiO₂ na placa, quantidade de H₂O₂ em excesso e pH. Os fatores e seus respectivos níveis (-1, 0 e 1) foram organizados em um planejamento fracionado 2⁴⁻¹ em duplicata e com triplicata no ponto central, resultando em uma matriz experimental com 19 tratamentos. O líquido percolato apresentou baixa degradabilidade, com reduções de NOPC após tratamentos fotocatalíticos variando de 1% até no máximo 24,9%. Quando se considera cada fator isoladamente, nem a catálise homogênea com H₂O₂ e nem a heterogênea com TiO₂ conseguiram degradar o líquido percolato, não resultando em reduções significativas nos teores de NOPC. Por outro lado, o uso combinado da catálise com H₂O₂ e TiO₂ resultou nas maiores reduções do NOPC. A condição ótima para redução do NOPC foi obtida em pH 7, diluição líquido percolato:água na proporção 1:1 (v v⁻¹), excesso de 12,5% de H₂O₂ e revestimento da placa do reator com 0,025 g cm⁻² de TiO₂.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, catálise homogênea e heterogênea, fotoirradiação, TiO₂, peróxido de hidrogênio, líquido percolato de aterro sanitário.

Combination of sunlight irradiated oxidative processes for landfill leachate: heterogeneous catalysis (TiO₂) versus homogeneous catalysis (H₂O₂)

ABSTRACT

The objective of this work was to study the treatment of landfill leachate liquid *in nature*, after the use of a combination of advanced oxidation processes. More specifically, it

compared heterogeneous catalysis with TiO₂ to homogeneous catalysis with H₂O₂, both under photo-irradiated sunlight. The liquid used for the study was the leachate from the landfill of the city of Cachoeira Paulista, São Paulo State, Brazil. The experiments were conducted in a semi-batch reactor open to the absorption of solar UV radiation, with 120 min reaction time. The factors and their respective levels (-1, 0 and 1) were distributed in a experimental design 2⁴⁻¹ with duplicate and triplicate in the central point, resulting in an array with 19 treatment trials. The studied factors in comparing the two catalytic processes were: liquid leachate dilution, TiO₂ concentration on the reactor plate, the H₂O₂ amount and pH level. The leachate had low photo-catalytic degradability, with NOPC reductions ranging from 1% to a maximum of 24.9%. When considering each factor alone, neither homogeneous catalysis with H₂O₂, nor heterogeneous catalysis with TiO₂, could degrade the percolated liquid without significant reductions (5% level) in total NOPC. On the other hand, the combined use of homogenous catalysis with H₂O₂ and heterogeneous catalysis H₂O₂ resulted in the greatest reductions in NOPC. The optimum condition for the NOPC reduction was obtained at pH 7, dilution of percolated:water at 1:1 (v v⁻¹) rate; excess of 12.5% H₂O₂ and coating plate reactor with 0.025 g cm⁻² TiO₂.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, homogeneous and heterogeneous catalysis, photoirradiation, TiO₂, hydrogen peroxide, liquid leachate from landfill.

1. INTRODUÇÃO

A fração orgânica dos resíduos sólidos dispostos nos lixões ou nos aterros é submetida aos processos físicos, químicos e biológicos gerados durante a decomposição anaeróbia, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. A fração líquida, conhecida como líquido percolado de lixo (ou chorume), é originada pela umidade natural presente nos resíduos, pelo processo de decomposição da matéria orgânica e pela água da chuva que percola sobre a massa de resíduo (Telles, 2010). Por apresentar substâncias altamente solúveis, pode escorrer e alcançar as coleções hídricas superficiais ou até mesmo infiltrar-se no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e potenciais usos (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

Os líquidos como o percolado de aterros sanitários podem apresentar recalcitrância e baixa degradabilidade. As características principais que conferem recalcitrância e baixa degradabilidade ao percolado são: 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 (Moza et al., 1995; Aguer e Richard, 1996); elevada concentração de espécies sequestrantes de radicais hidroxila (ex.: Cl⁻, PO₄³⁻), as quais tendem a formar ânions radicais que diminuem a eficiência do tratamento fotoquímico (Lu et al., 1997) e caráter tensoativo das substâncias húmicas, as quais, quando acima da sua concentração micelar crítica, induzem à formação de espumas que desfavorecem o processo de oxidação (Rauem et al., 2002).

Devido a estas características, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa para ajudar a degradação do líquido percolado. Esses processos baseiam-se na geração do radical hidroxila (altamente oxidante), o que pode levar à completa mineralização de compostos orgânicos (formação de gás carbônico e água) (Silva et al., 2009).

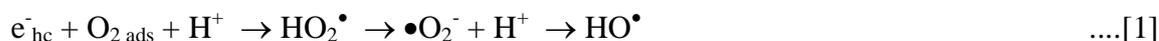
O Processo Oxidativo Avançado pode ser influenciado por alguns fatores importantes do ponto de vista cinético, como pH, temperatura, concentração do catalisador e concentração do efluente. Para avaliar e aperfeiçoar o efeito desses fatores existe o planejamento experimental,

que é baseado em princípios estatísticos que permitem conduzir o mínimo de experimentos e estudar o efeito que cada variável exerce sobre o resultado final (Barros Neto et al., 1995).

Os POAs podem ser divididos em dois grandes grupos, de acordo com o número de fases envolvido: processos homogêneos e processos heterogêneos. O processo oxidativo fotocatalítico heterogêneo tem como princípio a ativação de um catalisador metálico semiconductor por irradiação UV. A utilização de luz solar é uma alternativa promissora do ponto de vista econômico para fornecer energia ao processo quando comparada com o emprego de outras fontes artificiais, como a radiação UV artificial. Na zona de interface entre a solução e o semiconductor eletricamente excitado ocorrem as reações de degradação, com geração dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sem que ocorra a mudança em sua estrutura química (Nogueira e Jardim, 1998; Sottoriva, 2006).

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semi-condutor muito usado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas e estabilidade química. É barato e não-tóxico e pode ser excitado, relativamente, com energia baixa de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A ($\lambda < 390$ nm). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a irradiação solar pode ser usada no processo (Nogueira e Jardim, 1998). Ou seja, o TiO₂ possui energia capaz de remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semiconductor na região do UV-A, podendo também ser utilizado à temperatura ambiente. Porém, nesse caso, a absorção espectral do TiO₂ é de menos de 5 % (Rodriguez et al., 2005).

Pela combinação de elétron da banda de condução o O₂ pode ser transformado em ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), em meio ácido, conduzindo a formação adicional de $\cdot\text{OH}$, como observado na Equação 1 (Nogueira e Jardim, 1998). Portanto, a eficiência desse processo depende da presença de O₂ (oxigenação/aeração) e o controle de pH.



Os processos fotocatalíticos baseados no TiO₂ têm alcançado elevado grau de maturidade tecnológica (Domènech et al., 2001). Muruganadham e Swaminathan (2006), em seus estudos comparativos sobre a descoloração do amarelo reativo azo 14, verificaram a influência do pH sobre a eficiência de degradação do corante, bem como a concentração necessária de TiO₂-P25, para aumentar o rendimento de oxidação. Este método conseguiu 87 % de descoloração após 60 min de reação, utilizando-se 4 g L⁻¹ de TiO₂ em pH 5,5.

Outra maneira de formação de radicais hidroxila é através da fotocatalise homogênea utilizando-se H₂O₂ sob irradiação UV. Essa reação pode se tornar mais eficiente com o uso em excesso deste peróxido em condições controladas de pH. O H₂O₂ por ser anfótero pode atuar de diversos valores de pH. Porém, na forma combinada com outro agente oxidante ou mesmo catalisado, o pH passa a ser uma variável importante na cinética de degradação. Os processos que utilizam ozônio podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre eles iniciam-se com a transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Em uma segunda etapa, este íon reage com o ozônio para produzir O₃[•] e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila, e desde que esses radicais estejam formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico (Teixeira e Jardim, 2004). Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é descrita na Equação 2:



O processo apresenta custo elevado, porém é rápido, podendo tratar contaminantes orgânicos que estejam presentes em concentrações muito baixas e pH entre 7 e 8; a relação molar ótima de O₃/H₂O₂ é aproximadamente de 2,1:1. A cinética do processo é favorecida à medida que se eleva o pH (Domenèch et al., 2001).

Também, o H₂O₂ na presença de ferro como catalisador, a cinética é favorecida em pH entre 3 a 4, em função da estabilidade iônica do metal em solução aquosa.

O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila (cisão homolítica), com rendimento de 2 mols [•]OH para cada mol de H₂O₂. A ligação peróxido (O – O) da molécula de H₂O₂ pode ser quebrada por absorção de energia de comprimento de onda da ordem de 254 nm (Leahy e Shreve, 2000; Shen e Wang, 2002), o que leva à geração de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos, conforme representado na Equação 3. Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂ (Equação 4).



Ressalte-se que, em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio possui a capacidade de consumir os radicais hidroxilas e formação dos radicais superóxidos, diminuindo, assim, a possibilidade de oxidação (Equação 5). Também, pode ocorrer a reação entre os superóxidos pelo radical hidroxila (Equação 6). Desta forma, em muitos processos, a oxidação ocorre rapidamente no início da reação e, em outros, a degradação é lenta. No caso do peróxido, para obter uma oxidação eficiente a sua dosagem deve ser efetuada lentamente em todo seu experimento para garantir maior eficiência do processo.



A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório através da caracterização preliminar ou, utilizar dados disponíveis na literatura com condições similares de operação. Evidentemente, a concentração de peróxido para que a cinética seja favorável, deve ser no mínimo a equivalente à estequiometria, segundo a concentração do carbono no efluente (Chamarro et al., 2001). Esta relação estequiométrica entre a concentração do carbono (que pode ser dado pela medida do Carbono Orgânico Total – COT) e a concentração de peróxido de hidrogênio é expressa segundo a Equação 7:



Koh et al. (2004) estudaram a degradação de percolados, de três aterros diferentes (contendo resíduos domésticos e industriais), localizados no norte da Alemanha. O líquido percolado apresentavam DQO de 790 a 920 mg L⁻¹ e DBO₅/DQO inferior a 0,01. Quando o processo UV/H₂O₂ em pH 4 foi usado com etapa inicial, promoveu uma degradação de 58 a 64 % da DQO, aumentando a razão de biodegradabilidade para valores entre 0,15 e 0,16. Pacheco (2004) empregou líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Cachimba, localizado na cidade de Curitiba – PR, onde a aplicação de POA's promoveu uma degradação de 75% da DQO utilizando UV/ H₂O₂, em pH 8.

O objetivo deste trabalho foi estudar o tratamento de líquido percolado de aterro sanitário *in natura*, a partir da combinação de processos oxidativos avançados. Mais especificamente, comparou-se a catálise heterogênea (com TiO₂) *versus* catálise homogênea (com H₂O₂), ambos fotoirradiados com luz solar.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem e armazenamento do líquido percolado do lixo

O líquido percolado utilizado nos experimentos é proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, Estado de São Paulo, Brasil (22°39'4"S, 45°3'18"W). Esse aterro está em operação desde o ano de 2006, e recebe em média de 100 ton lixo dia⁻¹. O líquido percolado foi disponibilizado pela empresa Vale Soluções Ambientais – VSA. O líquido foi coletado no sistema de drenagem das colmeias, antes de atingir a lagoa de armazenamento do percolado. As coletas foram realizadas em três dias distintos, durante uma semana, na estação seca do ano. A coleta na estação seca objetivou diminuir o efeito da diluição da água das chuvas na variação da concentração dos constituintes do percolado. O líquido assim coletado foi homogeneizado e acondicionado em uma câmara fria a 4 °C até o momento da sua utilização (em média, 90 dias após a coleta).

2.2. Características do líquido percolado do lixo

A metodologia utilizada para as caracterizações analíticas do líquido percolado antes e após ser submetido aos tratamentos oxidativos foi adaptada do *Standard Methods* (APHA, 2012).

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total (*Shimadzu*, modelo *TOC-VCPH*), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e a quantificação de CO₂ foi por espectroscopia no infravermelho. Em decorrência das primeiras análises realizadas em amostras de percolado tratado pelo processo oxidativo, optou-se por utilizar a análise de Carbono Orgânico Não-Purgável (NPOC), em função da baixa concentração do carbono inorgânico (< 5 mg L⁻¹). Duas curvas de calibração foram construídas: a primeira para baixo teor de carbono, variando de 0 a 100 mg L⁻¹, e a segunda para alto teor, variando de 100 a 1000 mg L⁻¹ de carbono. Preliminarmente, em todas as amostras fez-se uma diluição de até 10 vezes e a correção do pH (entre 2 e 3) com ácido sulfúrico, a fim de garantir a total digestão ácida previamente à combustão. O equipamento utilizado foi programado para realizar duas medidas para as amostras, sendo que o controle analítico foi realizado em função de um coeficiente de variação (CV) menor do que 3 % (caso contrário, realizou-se outra medida).

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico, com o reagente complexante metavanadato de amônio (NH₄VO₃). A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de um complexo com absorvidade em 450 nm, pela reação de H₂O₂ com metavanadato de amônio.

As principais características do líquido percolado coletado no sistema de drenagem do percolado estão apresentadas na Tabela 1:

De acordo com os parâmetros permitidos pela legislação, é necessário tratar o líquido percolado *in natura* antes do lançamento ao rio, principalmente quanto às concentrações de DBO₅, biodegradabilidade, nitrogênio amoniacal e do metal prata.

Tabela 1. Características do líquido percolado coletado no sistema de drenagem do percolado.

| Característica (unidade) | Valor no percolado (valor permitido*) | Característica [unidade] | Valor no percolado (valor permitido*) |
|--|--|---|--|
| Índice de pH | 8,3 (5,0 a 9,0) | Sulfato [mg L ⁻¹] | 922 |
| Temperatura [°C] | 25,4 (<40,0) | Fluoreto [mg L ⁻¹] | 8,04 |
| Condutividade [µS/cm] | 16380 | Cloreto [mg L ⁻¹] | 93,7 |
| DBO [mg L ⁻¹] | 382,3 (60) | Fosfato [mg L ⁻¹] | 193 |
| DQO [mg L ⁻¹] | 2869 | Sólidos totais [mg L ⁻¹] | 9237 |
| Óleos e Graxas [mg L ⁻¹] | 95 (100) | Sólidos totais voláteis [mg L ⁻¹] | 2338 |
| Turbidez [NTU] | 939 | Sólidos totais fixos [mg L ⁻¹] | 6899 |
| Fenóis [mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH] | <0,01 (0,5) | Cromo Hexavalente [mg L ⁻¹] | <0,01 (0,10) |
| TOC [mg L ⁻¹] | 564 | Arsênio [mg L ⁻¹] | 0,016 (0,20) |
| Nitrogênio Total [mg L ⁻¹] | 2156 | Cádmio [mg L ⁻¹] | 0,091 (0,20) |
| Nitrogênio Amoniacal [mg L ⁻¹] | 1703 | Boro [mg L ⁻¹] | 3,53 (5,0) |
| Nitrogênio Orgânico [mg L ⁻¹] | 452 | Chumbo [mg L ⁻¹] | 0,21 (0,50) |
| Nitrito [mg L ⁻¹] | 257 | Cobre [mg L ⁻¹] | 1,00 (1,0) |
| Nitrato [mg L ⁻¹]: até aqui | 37,8 | Prata [mg L ⁻¹] | 0,72 (0,02) |

*Valores permitidos, quando apresentados, referem-se aos limites permitidos pela resolução do CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011).

2.3. Condução dos experimentos em reator semi-batelada

Neste trabalho os processos catalíticos foram conduzidos em condições fotoirradiadas, nos meses de Fevereiro e Março de 2012, quando a radiação solar variou de 650 a 950 µW cm⁻². Tais experimentos foram realizados em um reator semi-batelada aberto para a absorção das radiações UV solar (Figura 1).

O reator utilizado é constituído de uma bomba centrífuga (*BOMAX*, Modelo *NH-30PX-T*), um reservatório cilíndrico de plástico (19,9 cm x 23,9 cm) e uma placa metálica (25 cm de largura e 75 cm de comprimento, com uma área útil de 1875 cm²) impregnada superficialmente com tinta contendo TiO₂. O controle e ajuste do pH durante os experimentos foram realizados ao reservatório com um peagâmetro (*PH21 pH/mV HANNA*). A intensidade da radiação solar foi medida através de um radiômetro portátil (*IL 1430 UV Health Hazard-Actinic*).

Nesse reator, uma amostra de líquido percolado foi bombeada com uma vazão de 13 L min⁻¹ até a parte superior da placa, na qual era distribuído através de um tubo de PVC perfurado. O volume da amostra foi mantido constante em 3 L por todo o período da reação fotocatalítica, por adição contínua de água destilada. Por gravidade, o efluente percolava por toda a extensão da placa, sob uma camada fina e uniforme, enquanto recebia a radiação solar. A placa foi colocada sobre um suporte de madeira em sentido ao equador com um ângulo de inclinação de 23°, para melhor aproveitamento da incidência da radiação solar na fotocatalise.

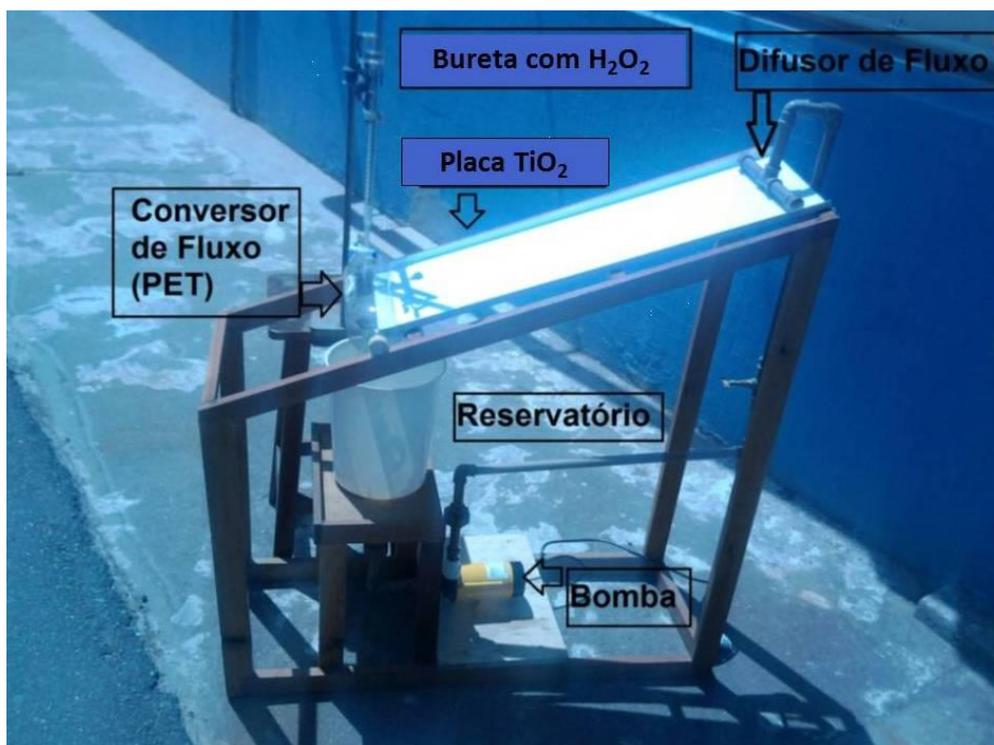


Figura 1. Reator Solar utilizado nos experimentos da catálise heterogênea com TiO_2 impregnado versus catálise homogênea com H_2O_2 , ambos fotoirradiado por luz solar.

As etapas operacionais adotadas do funcionamento do reator foram: 1° - Medição do volume de líquido percolado e de H_2O destilada necessários para o experimento, à temperatura ambiente. 2° - Ajuste do pH de acordo com o tratamento conduzido (indicado na matriz do planejamento experimental, item 2.5. Durante todo o período reacional, o pH foi controlado com a solução de NaOH a 5 eq L^{-1} e H_2SO_4 a 5 eq L^{-1} ; 3° - Colocação do efluente condicionado no reservatório e acionamento da bomba do reator solar para dar início ao processo de oxidação. Após homogeneização do sistema, coletou-se a primeira alíquota (amostra no tempo $t = 0$). 4° - Início concomitante da dosagem de H_2O_2 ($30\% \text{ m m}^{-1}$) de acordo com o tratamento conduzido, de modo que o volume total fosse adicionado em 90 minutos; 5° - Após o ajuste de todos os níveis de cada fator, contagem do tempo de duas horas, quando o experimento era finalizado.

2.4. Revestimento da placa metálica do reator com TiO_2

A tinta com elevada concentração de TiO_2 anatase, presente na placa metálica do reator, foi aplicada e formulada pela *DuPont* do Brasil S.A, unidade de Guarulhos – SP. Na caracterização da camada de tinta com TiO_2 aplicado à placa utilizou-se microscopia de varredura e técnicas de difração de raio X (DRX). Quanto menor a quantidade de pigmento, maior a espessura requerida para se ter a massa desejada (no caso, $0,025$ ou $0,05 \text{ g cm}^{-2}$) e quanto maior a quantidade de pigmento, menor a espessura. Desta forma, foram realizados cálculos para a determinação da espessura ideal do filme, formado com 18 % de titânio e o teor de pigmento desejado dentro de uma área de 1 cm^2 (Carrocci et al., 2012). Conforme análises realizadas na própria *DuPont*, o filme da placa utilizada contendo anatase apresentou espessura variando de 55 a $65 \text{ }\mu\text{m}$. Estes dados foram confirmados por meio de micrografias realizadas no LOM/EEL-USP, que confirmaram as características observadas visualmente, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão da placa e morfologia nodular.

2.5. Planejamento experimental

Foram utilizados quatro fatores para avaliar os efeitos das degradações fotocatalíticas no chorume: H₂O₂ (peróxido de hidrogênio 30 % (m m⁻¹); TiO₂, pH e diluição aquosa. Cada fator foi estudado em três níveis, aqui denominados de -1, 0 e 1. O nível 1 indica o valor máximo, o nível -1 o mínimo, e o nível 0 indica a média entre os valores máximo e mínimo.

Para o fator pH, os valores 5, 7 e 9 (níveis -1, 0 e 1) foram escolhidos para que fosse possível a análise da catálise heterogênea em meio ácido, neutro e básico (Domenèch et al., 2001; Koh et al., 2004; Pacheco, 2004).

Para o fator TiO₂, foram utilizadas placas sem a pigmentação com TiO₂ (branco), com 0,025 e com 0,05 g TiO₂ cm⁻² (níveis -1, 0 e 1). Em relação ao fator diluição, o nível -1 corresponde ao líquido percolado sem diluição, ou seja, *in natura*. Os níveis 0 e 1 corresponderam à presença de água em quantidades crescentes (relação chorume:água de 1:1 e 1:2, v v⁻¹), possibilitando uma avaliação da influência da cor e/ou a concentração dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes no líquido percolado, dando caráter tensoativo, as quais, quando acima da sua concentração micelar crítica, induziriam à formação de espumas que desfavorecem o processo proposto (Rauem et al., 2002). Por fim, o fator H₂O₂ teve seus níveis definidos em função da relação da carga orgânica por esse agente oxidante na reação de degradação, considerando-se a quantidade estequiométrica e em excesso de 12,5 e 25%.

A quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada na reação de oxidação foi calculada a partir do número de mols de carbono do efluente colocado no reator para o tratamento, de acordo com a Equação 8 (Chamarro et al., 2001):



Desse modo, o volume de peróxido estequiométrico a ser utilizado no reator foi estimado em 25,50 mL. E, por conseguinte, o volume de H₂O₂ necessário para os níveis de 12,5 e 25% foram de 28,70 e 31,87 mL, respectivamente.

Para analisar a eficiência dos dois processos fotoirradiados, os fatores e seus respectivos níveis foram organizados em um planejamento 2⁴⁻¹ em duplicata e com triplicata no ponto central, o que resultou em uma matriz experimental com 19 tratamentos.

2.6. Variável resposta e análise dos resultados

A variável resposta em cada tratamento, utilizada para avaliar o efeito dos diferentes níveis dos fatores estudados, foi a redução percentual de NPOC (Carbono Orgânico Não-Purgável) no efluente. O NPOC é uma variante da análise do carbono orgânico total (TOC). Nessa variante, inicialmente é feita a remoção da porção do carbono inorgânico (IC) e, em seguida, medido o carbono residual. Este método envolve a purga da amostra acidificada, livre de carbono ou nitrogênio do ar antes da medição (Clescerl et al., 1999).

A redução no NPOC, expressa em %, foi calculada pela Equação 9:

$$\text{redução NPOC} = \frac{NPOC_{IN NATURA} - NPOC_{TRATADO}}{NPOC_{IN NATURA}} \times 100 \quad [9]$$

em que:

$NPOC_{IN NATURA}$ é o NPOC determinado no líquido percolado *in natura*, antes do tratamento e

$NPOC_{TRATADO}$ é o NPOC determinado no líquido percolado tratado, após 120 min do início do experimento, ambos os teores de C são expressos em mg L⁻¹.

A variável resposta (redução dos teores de NOPC) foi submetida a Análise de Variância para obtenção do T e do valor-p (significância do T) e à análise de Pareto para estimar a importância de cada fator isolado e combinado na redução do NOPC. Foram construídas superfícies de resposta para estimar as condições ótimas de redução do NOPC. Todas essas análises foram feitas com auxílio do aplicativo computacional *Minitab release 16*.

2.7. Estimativa do custo operacional do processo otimizado

Do ponto de vista prático, o custo envolvido no tratamento de percolados de aterros sanitários é um fator importante a considerar. Neste trabalho, esta estimativa foi feita após a otimização dos fatores, ou seja, para o tratamento com maior redução do NOPC. Consideraram-se os gastos com energia e os reagentes consumidos no processo foto-oxidativo.

Considerou-se o consumo de energia pelo peagâmetro e pela bomba centrífuga durante o período de duração do processo, de 1 hora. Essa estimativa do consumo energético dos equipamentos utilizados no processo fotocatalítico foi medida por um equipamento ICEL ME-2500 (220V e 60 Hz), com certificado de conformidade cuja numeração é 201111011512. Os valores do kWh foram os estipulados pelo Portal Business Brasil (disponível em: <<https://sites.google.com/site/portalbusinessbrasil/home/energiabrasileira>>, acesso em 20 de fevereiro de 2012).

Para a estimativa de consumo de reagentes considerou-se a quantidade do oxidante H₂O₂ e do ácido H₂SO₄ para ajustar pH do meio reacional. Os valores dos reagentes foram obtidos no Guia do Químico (disponível em <<http://www.guiaquimico.com.br>>, acesso em 29 de fevereiro de 2012). Como não foi detectada a presença de TiO₂ tanto antes como após os tratamentos oxidativos, considerou-se que esse reagente não foi consumido durante a reação.

Evidentemente, em uma escala industrial (e mesmo em uma planta piloto) os custos fixos e de implantação necessariamente deverão ser considerados. Entre os custos de implantação, um item importante refere-se aos custos de construção do reator, o que inclui também o custo das placas de suporte revestida com TiO₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de NOPC obtidas nos diferentes tratamentos de fotocatalise encontram-se na Tabela 2. Em uma análise geral, as duplicatas e triplicatas apresentaram valores próximos (CV = 5,13%), mostrando um controle nos erros aleatórios e, principalmente, nas intensidades das radiações solares ($543 \pm 85 \mu\text{W cm}^{-2}$). É importante ressaltar que os valores de redução do NOPC foram pequenos, variando de 1% a no máximo 24,9%. Uma vez que o sistema UV/H₂O₂ é reconhecidamente eficiente para degradar inúmeros substratos orgânicos, inclusive aqueles reconhecidamente recalcitrantes, como fenol e corantes (Alaton et al., 2002; Azbar et al., 2004), os resultados obtidos para o sistema permitem classificar a matriz de chorume como sendo recalcitrante.

Na Tabela 3 encontram-se a Análise de Variância (ANOVA), bem como os valores T-Student e valores-p dos efeitos dos fatores envolvidos no tratamento do líquido percolado. Quando cada fator é considerado isoladamente, os únicos efeitos significativos foram o pH e a diluição (valores-p < 0,001). Isoladamente, os efeitos do H₂O₂ e do TiO₂ na redução do NOPC não foram significativos (valores-p iguais a 0,153 e 0,362, respectivamente). Em contra-partida, houve um forte sinergismo entre a fotocatalise heterogênea (TiO₂) com a fotólise do H₂O₂ (valor-p < 0,001), que é o objetivo deste trabalho. Também outras interações se mostraram significativas, como H₂O₂*pH (valor-p = 0,003) e H₂O₂*Diluição (valor-p = 0,002).

Uma revisão sobre os diversos tipos de processos oxidativos (Loures et al., 2013) mostra que os mecanismos formadores dos radicais hidroxila são governados por diferentes variáveis em diferentes níveis, com interações que vão desde o sinergismo até o antagonismo. Essa interação complexa entre as variáveis e seus níveis dificulta explicar quimicamente um processo híbrido como avaliado neste trabalho.

Tabela 2. Resultados da redução da concentração de NPOC do líquido percolado conforme matriz do planejamento experimental 2⁴¹.

| Tratamentos | Fatores e Níveis | | | | Redução NPOC (%) |
|-------------|-------------------------------|------------------|----|----------|------------------|
| | H ₂ O ₂ | TiO ₂ | pH | Diluição | |
| 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 14,8 |
| 2 | -1 | 1 | -1 | 1 | 16,7 |
| 3 | 1 | -1 | 1 | -1 | 14,4 |
| 4 | 1 | -1 | -1 | 1 | 14,7 |
| 5 | -1 | 1 | -1 | 1 | 14,8 |
| 6 | -1 | 1 | 1 | -1 | 15,4 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | 8,3 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | -1 | 11,6 |
| 9 | -1 | -1 | 1 | 1 | 8,0 |
| 10 | 1 | -1 | 1 | -1 | 14,1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1,0 |
| 12 | -1 | 1 | 1 | -1 | 13,5 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24,9 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24,1 |
| 15 | 1 | 1 | -1 | -1 | 13,5 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3,5 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 10,4 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 22,5 |
| 19 | 1 | -1 | -1 | 1 | 15,9 |

A partir dos valores significativos para os efeitos e suas interações, procedeu-se à Análise de Pareto, como forma de estimar a magnitude desses efeitos na redução do NPOC (Figura 2). Esses resultados confirmam os da Tabela 3: isoladamente, tanto o emprego do TiO₂ (Barra B) como de H₂O₂ (Barra A) não tiveram efeito na redução do NPOC. Moraes e Zamora (2005), também constataram que o uso de H₂O₂ não foi eficiente na biodegradação de percolado de aterro sanitário (medida pela relação BOD₅/COD < 0,1). Os autores atribuíram essa baixa degradabilidade à presença de macromoléculas resistentes à degradação no percolado, o que poderia também explicar o ocorrido no presente trabalho. Fan et al. (2007), também constataram que o emprego de H₂O₂ não foi eficiente em remover os ácidos húmicos, fúlvicos e substâncias não húmicas do percolado de aterro sanitário (redução de 8% apenas).

Tabela 3. Resultados da Análise de variância (ANOVA) dos efeitos estimados e coeficientes para os fatores envolvidos na redução do NOPC.

| Termo (fator) | Efeito | Coefficiente | Erro Padrão Coeficiente | T | Valor-P |
|--|--------|--------------|-------------------------|--------------|---------|
| Constante | | 11,913 | 0,2750 | 43,32 | <0,001 |
| [H ₂ O ₂] | -0,850 | -0,425 | 0,2750 | -1,55 | 0,153 |
| [TiO ₂] | -0,525 | -0,263 | 0,2750 | -0,95 | 0,362 |
| [pH] | -4,275 | -2,137 | 0,2750 | -7,77 | <0,001 |
| [Diluição] | -3,100 | -1,550 | 0,2750 | -5,64 | <0,001 |
| [H ₂ O ₂]*[TiO ₂] | -6,050 | -3,025 | 0,2750 | -11,00 | <0,001 |
| [H ₂ O ₂]*[pH] | -2,200 | -1,100 | 0,2750 | -4,00 | 0,003 |
| [H ₂ O ₂]*[Diluição] | -2,325 | -1,162 | 0,2750 | -4,23 | 0,002 |

Redução NOPC (%) = 11,913 - 0,425[H₂O₂] - 0,263*[TiO₂] - 2,137*[pH] - 1,550*[Diluição] - 3,025*[H₂O₂]*[TiO₂] - 1,100*[H₂O₂]*[pH] - 1,162*[H₂O₂]*[Diluição] ; R² ajustado = 0,968; Valor-p: significância do valor T de Student.

Na literatura científica de impacto internacional (disponível em <<http://apps.webofknowledge.com>>, não foram encontrados trabalhos utilizando TiO₂ isoladamente para degradar percolado de aterro sanitário. Possivelmente, esse processo heterogêneo apresenta uma eficiência de degradação pequena, em função das características físico-químicas intrínsecas desse percolado (como por exemplo turbidez, cor e alta concentração de sólidos dissolvidos). Quando se consideram os efeitos dos fatores isolados, houve influência (significativa a 5%) na redução do NOPC foram devidas ao pH (Barra C) e à Diluição (Barra D). O pH tem sido considerado um importante fator que influencia na eficiência dos processos oxidativos, como constatado por Fan et al. (2007), utilizando H₂O₂ catalisado com Fe para degradar lixiviado de aterro sanitário.

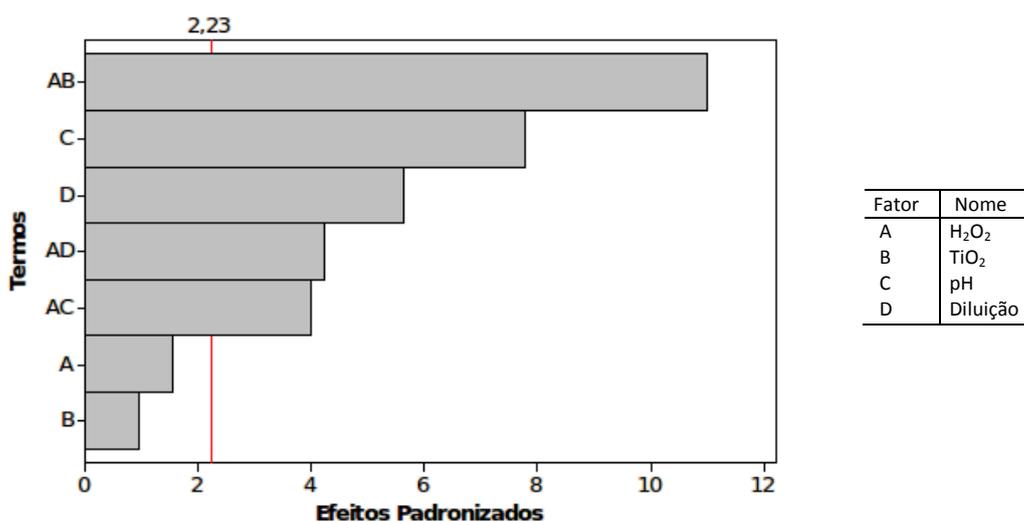


Figura 2. Análise de Pareto para os fatores que influenciaram a redução do NOPC do líquido percolado tratado por catálise homogênea com H₂O₂ e heterogênea com TiO₂.

Considerando-se a interação entre fatores, a maior influência na redução do NOPC foi obtida justamente quando se combinou o uso de dois fatores que isoladamente não tiveram esse efeito: catálise homogênea com H_2O_2 e catálise heterogênea com TiO_2 (barra AB). Também outras interações como H_2O_2 e Diluição (Barra AD) e H_2O_2 e pH (barra AC) também foram significativas a 5% pela Análise de Pareto. O uso combinado de processos oxidativos não foi estudado para percolados de aterros sanitários. No entanto, conforme já mencionado anteriormente, alguns trabalhos, como por exemplo, o de Uner et al. (2004), constataram que a combinação de reagente de Fenton com $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, otimizados em determinados níveis de pH, seriam eficientes para reduzir a cor e o COD de efluentes de indústrias de corantes de lã e tecido.

Uma vez que diferentes fatores influenciaram na redução do NOPC, buscou-se otimizar quais os melhores níveis para o processo catalítico. Na Figura 3 encontra-se a superfície de resposta para redução do NOPC em função do H_2O_2 e TiO_2 . Na Figura 4 encontram-se as demais superfícies de resposta para redução do NOPC em função da combinação dos fatores: pH*Diluição (Figura 4A), TiO_2 *Diluição (Figura 4B); TiO_2 *pH (Figura 4C); H_2O_2 *Diluição (Figura 4D); H_2O_2 *pH (Figura 4E); e H_2O_2 *Diluição (Figura 4F).

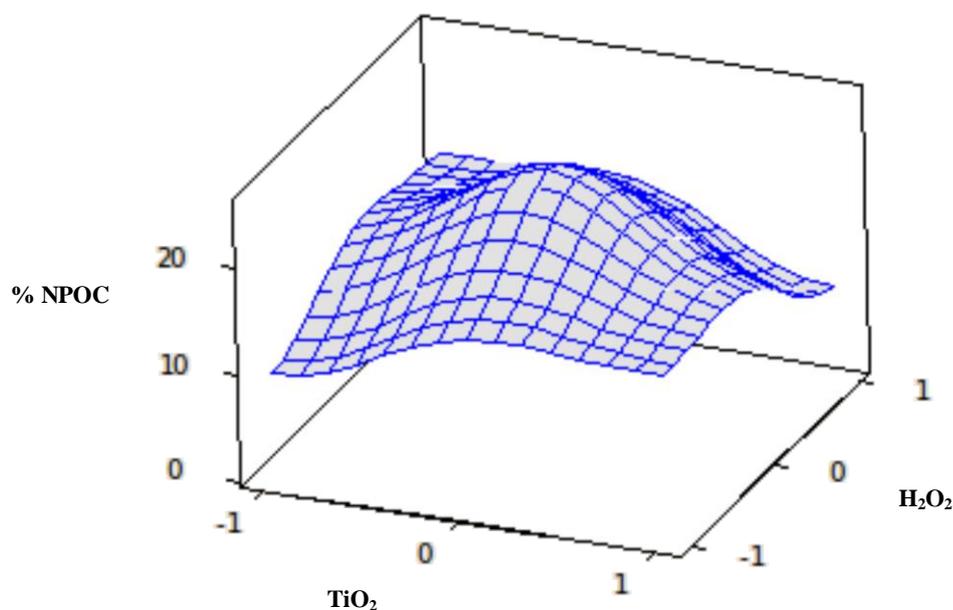


Figura 3. Redução do NOPC em função dos níveis de H_2O_2 e TiO_2 utilizados na catálise do líquido percolado.

O primeiro aspecto que merece destaque é o fato de que em todas as superfícies de resposta dos gráficos das Figuras 3 e 4 foram obtidos pontos ótimos para redução do NOPC. Isso evidencia que a escolha dos níveis de cada fator foi apropriada, possibilitando valores máximos e mínimos para redução de NOPC. De acordo com esses gráficos, numa análise visual, as maiores reduções de NOPC (condições ótimas) ocorreram próximas dos níveis centrais de cada fator (nível 0). Ou seja, com o pH mantido em 7, diluição do líquido percolado com água na proporção 1:1 (v v^{-1}), excesso de 12,5% de H_2O_2 e revestimento da placa do reator com uma camada de $0,025 \text{ g cm}^{-2}$ de TiO_2 .

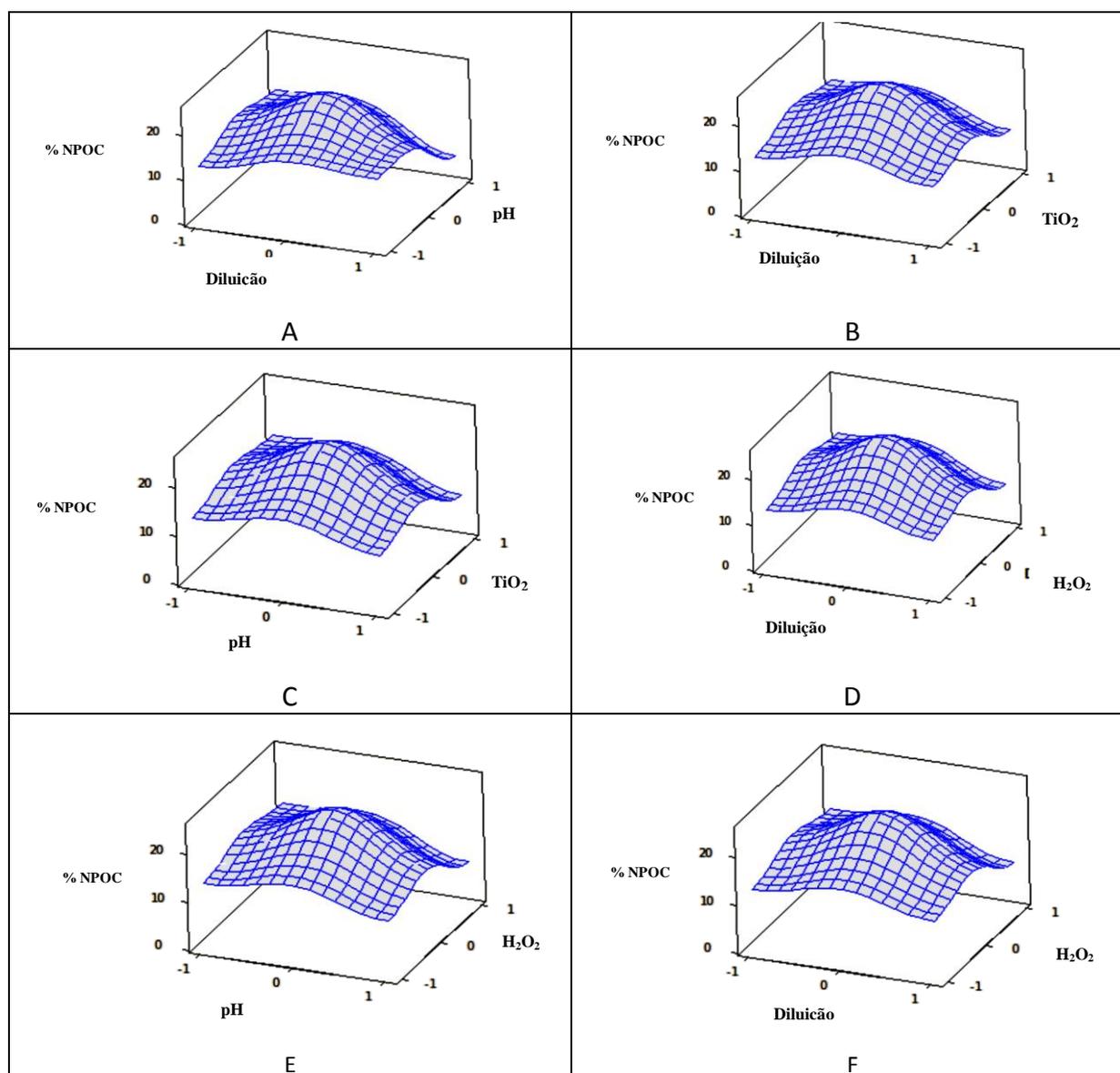


Figura 4. Redução do NPOC do líquido percolado em função de: A) pH e Diluição; B) TiO_2 e Diluição; C) TiO_2 e pH; D) H_2O_2 e Diluição; E) H_2O_2 e pH e F) H_2O_2 e Diluição.

É interessante que os níveis ótimos corresponderam aos níveis intermediários de cada fator (níveis 0), não aos níveis máximos. No caso do fator Diluição, o nível 1 (chorume:água na proporção 1:2, v v^{-1}), a concentração do NPOC corresponde a 1/3 da concentração do percolado inicial (nível 0). Com isso, possivelmente já foram atingidos níveis de concentração de recalcitrância da carga orgânica, concentração essa refratária ao processo híbrido utilizado.

Praticamente em todos os tratamentos com excesso de peróxido, ao final do período de reação de duas horas das fotocatalises não houve residual de H_2O_2 . Com excesso de 25 % de peróxido em relação a estequiometria (nível 1), mesmo adicionado durante a reação fotooxidativa, e aliado às temperaturas intrínsecas desse tipo de processo ($> 35^\circ\text{C}$) e, em alguns casos, a pH alcalinos, possivelmente a cinética de oxidação da carga orgânica foi influenciada negativamente pelo efeito sequestrante (*scavenger*) dos radicais hidroxila (Equações 10 e 11). Esse efeito sequestrante provavelmente não ocorreu com o uso de menor quantidade (12,5 % de H_2O_2 em excesso, nível 0), possibilitando seu consumo favorável

cineticamente, evidentemente também influenciado pelas variáveis: concentração da carga orgânica passível de oxidação, pH e intensidade da radiação solar.



A fotocatalise heterogênea com TiO₂ (quando usada individualmente) tem a cinética favorecida pelo controle do pH em meio ácido (4–5). Também a fotólise do H₂O₂, em função do tipo da composição da carga orgânica, o peróxido comporta-se como anfótero, podendo a cinética de oxidação ser favorecida em pH levemente ácida (Koh et al., 2004) e em meio pH levemente alcalino (Pacheco, 2004). A utilização do sistema híbrido, mostrou um sinergismo entre as fotocatalises homogênea e heterogênea, com a variável pH otimizada em aproximadamente 7.

O fato da concentração intermediária de TiO₂ (nível 0) ser a melhor para o sistema híbrido em comparação a de maior concentração (nível 1), parece ser antagônico do ponto de vista químico da fotocatalise heterogênea individual. Isso porque, fisicamente, uma superfície com maior quantidade de sítios ativos de TiO₂, presente na placa do reator solar, torna-o mais favorável cineticamente para a formação do radical hidroxila. Mas considerando o sistema híbrido, onde houve o favorecimento de alta concentração de radicais hidroxila, o fornecimento de maior concentração do radical oxidativo para uma carga orgânica que apresenta degradação limitada, intrínseca pela própria característica físico-química desse percolado de ser altamente refratária, a maior concentração do catalisador fotoativado não foi a de maior significância.

Uma vez identificado qual o melhor tratamento para degradação do percolado (pH do meio reacional 7, diluição líquido percolado:água na proporção 1:1 (v v⁻¹), excesso de 12,5% de H₂O₂ e revestimento da placa do reator com 0,025 g cm⁻² de TiO₂), procedeu-se a uma estimativa preliminar do seu custo de operação. Em termos de energia, o pHmetro consumiu 0,00082 KWh para o controle operacional e a bomba centrífuga 0,0138 KWh para o fluxo de reação, totalizando 0,01462 KWh de energia consumida no processo. Desta forma, considerando-se que 1 KWh custa R\$ 0,32357, o valor da energia do processo fotocatalítico foi de R\$ 0,00473 para os 3 L do reator, ou R\$ 0,00158 L⁻¹.

Para a estimativa de consumo de reagentes considerou-se a quantidade do oxidante H₂O₂ e do H₂SO₄ para ajustar pH do meio reacional. De acordo com os níveis do melhor resultado, os valores dos reagentes foram: R\$ 0,0522 para o H₂O₂ (30 %) e de R\$ 0,00264 para o H₂SO₄, totalizando R\$ 0,05484 para os 3 L do reator, ou R\$ 0,01828 L⁻¹. Cabe lembrar que nesta estimativa não foi considerado o TiO₂, pois esse reagente não foi consumido durante a reação de oxidação.

Desta forma, a estimativa do custo de operação do processo foi de aproximadamente R\$ 0,01986 L⁻¹, ou R\$ 19,86 m⁻³. Esse custo é inferior ao obtido por Lange et al. (2006), que trataram um lixiviado do aterro de Belo Horizonte - MG, utilizando reagente Fenton. Aqueles autores consideraram o tratamento bastante promissor do ponto de vista econômico, mesmo obtendo um custo operacional de R\$ 0,23 L⁻¹. Outro aspecto que torna o processo otimizado bastante promissor é a utilização de energia proveniente da luz solar. De acordo com Garcia et al. (2009), que trabalharam com efluentes de indústrias têxteis, o custo operacional de POAs utilizando energia solar é consideravelmente menor em comparação ao uso de fontes de radiação artificial, como por exemplo a fornecida por lâmpadas que emitem luz UV.

4. CONCLUSÕES

1. O líquido percolado apresentou baixa degradabilidade, com reduções de NOPC após tratamentos fotocatalíticos variando de 1% até no máximo 24,9%;
2. Quando se considera cada fator isoladamente, nem a catálise homogênea com H₂O₂ e nem a heterogênea com TiO₂ conseguiram degradar o líquido percolado, não apresentando reduções significativas a 5% nos teores de NOPC;
3. Quando a catálise homogênea com H₂O₂ e a heterogênea com TiO₂ foram utilizadas de modo combinado, foram obtidas as maiores reduções nos teores de NOPC e
4. A condição ótima para redução do NOPC foi obtida em pH 7, diluição líquido percolado com água na proporção 1:1 (v v⁻¹), excesso estequiométrico de 12,5% de H₂O₂ e revestimento da placa do reator com 0,025 g cm⁻² de TiO₂.

5. REFERÊNCIAS

- AGUER, J. P.; RICHARD, C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 93, p. 193-198, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04183-4](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04183-4)
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, p. 1143-1154, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00335-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00335-9)
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC., 2012.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, p. 35-43, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046>
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp, 1995. p. 9-19.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000300022>
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Brasília: MMA, 2011. 9p.
- CARROCCI, J. C.; MORI, R. Y.; GUIMARÃES, O. L. C.; SALAZAR, R. F. S.; OLIVEIRA, M. F.; PEIXOTO, A. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Application of heterogeneous catalysis with TiO₂ photo irradiated by sunlight and latter activated sludge system for the reduction of vinasse oranic load. *Engineering*, v. 4, p. 746-760, 2012. <http://dx.doi.org/10.4236/eng.2012.411096>

- COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 290-306, 2013. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1063>)
-
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)
- CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for examination of water & wastewater**. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1999. Method 5310A.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap.1.
- FAN, H. J.; CHEN, I. W.; LEE, M. H.; CHIU, T. Using FeGAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1647-1652, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.075>
- GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; EUGENIO, A.; SILVA, C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, v. 83, n. 3, p. 316-322, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2008.08.004>
- KOH I. O.; CHEN-HAMACHER X.; HICKE K.; THIENANN W. Leachate treatment by combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry**, v. 162, p. 261-271, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nainr.2003.08.011>
- LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MEIO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522006000200011>
- LEAHY, J. G.; SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2390-2396, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00389-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00389-9)
- LOURES, C. C. A.; ALCÂNTARA, M. A. K.; IZÁRIO FILHO, H. J.; TEIXEIRA, A. C. S.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. et al. Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, 2013. (em fase final de publicação)
- LU, M. C.; CHEN, J. N.; CHANG, C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2285-2293, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00307-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00307-X)
- MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.041>
- MOZA, P. N.; HUSTERT, K.; FEITCH, E.; KETRUP, A. Comparative rates of photolysis of triadimefon in aqueous solution in the presence of humic and fulvic acid. **Chemosphere**, v. 31, n. 4, p. 605-610, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00427-V](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(94)00427-V)

COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 290-306, 2013. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1063>)

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes: a comparative study. **Separation Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 97f. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

RAUEM, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S.; SIERRA, E. J. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedência distinta. **Química Nova**, v. 25, n. 6A, p. 909-913, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000600005>

RODRIGUEZ, S. M.; GALVEZ, J. B.; RUBIO, M. I. M.; IBANEZ, P. F.; GERNJAK, W.; ALBEROLA, I. Q. Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 391-398, 2005.

SHEN, Y. S.; WANG, D. K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B89, p. 267-277, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00317-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00317-X)

SILVA, D. N.; NETO, A. A. E.; CUNHA, G. M. A.; FILHO, O. C.; NASCIMENTO, C. A. O. Processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 14, p. 1-14, 2009.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por Processos Oxidativos Avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Universidade de Campinas, 2004. 82p.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

UNER, H.; DOGRUEL, S.; ALATON, I. A.; BABUNA, F. G. Advanced oxidative treatment of dyehouse effluent using Fentons's reagent, O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 13, n. 10, p. 959-964, 2004.