



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**LEANDRO PELLEZ**

**APLICAÇÃO DE PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS AROMÁTICOS (ABSORBÂNCIA 254 nm) CONTIDOS EM  
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

**CERRO LARGO – RS**

**2017**

**LEANDRO PELLEZ**

**APLICAÇÃO DE PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS  
AROMÁTICOS (ABSORBÂNCIA 254 nm) CONTIDOS EM LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Dr. Fernando Henrique Borba  
Co-orientadora: Msc. Francine Bueno

**CERRO LARGO - RS**

2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

### PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Pellenz, Leandro

APLICAÇÃO DE PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS (ABSORBÂNCIA 254 nm) CONTIDOS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO/ Leandro Pellenz. -- 2017. 48 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Co-orientadora: Francine Bueno.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia ambiental e sanitária , Cerro Largo, RS, 2017.

1. Lixiviado de Aterro Sanitário. 2. Processos Eletro-Oxidativos Avançados. 3. Eletro-Fenton. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Bueno, Francine, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

LEANDRO PELLEZ

**APLICAÇÃO DE PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS AROMÁTICOS (ABSORBÂNCIA 254 nm) CONTIDOS EM  
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

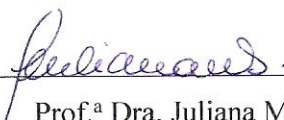
Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Co-orientadora: Msc. Francine Bueno

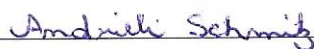
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

11 / 12 / 2017

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dra. Juliana Marques Schöntag



Msc. Andrieli Schmitz

## RESUMO

O lixiviado é um dos subprodutos da degradação de resíduos em aterro sanitários e consiste em um efluente altamente contaminado por uma grande variedade de poluentes, muitos deles com características tóxicas, recalcitrantes e de baixa degradabilidade. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-oxidativo avançado eletro-Fenton para a remoção de poluentes de lixiviado de aterro sanitário. Os experimentos foram conduzidos em um reator batelada, tendo como eletrodos um conjunto de 4 placas de ferro fundido, com cátodos e ânodos dispostos de maneira intercalada. Em tempos de eletrólises de 0 a 120 min, foram investigadas as remoções de compostos aromáticos (absorbância em 254 nm), cor e turbidez, em função da intensidade de corrente (0,5 a 4,5 A) e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada (400 a 1800 mg L<sup>-1</sup>). Para determinar as melhores condições experimentais do processo eletro-Fenton foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta. Os melhores resultados foram observados em intensidade de corrente 0,5 A e concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 700 mg L<sup>-1</sup>, em pH 4 e tempo de eletrólise de 60 minutos, alcançando uma remoção máxima próxima de 90% dos compostos aromáticos (absorbância em 254 nm). Este processo demonstrou-se eficiente para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, sugerindo seu uso como polimento final, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado destes efluentes em corpos hídricos.

Palavras-chave: Lixiviado de Aterro Sanitário. Processos Eletro-Oxidativos Avançados. Eletro-Fenton.

## ABSTRACT

The leachate is one of the by-products of waste degradation in landfills and consists of an effluent highly contaminated by a large variety of pollutants, many of them with toxic, recalcitrant and low degradability characteristics. Within this context, this work aimed to evaluate the application of the electro-Fenton advanced oxidation process to remove pollutants from landfill leachate. The experiments were performed in a batch reactor, having as electrodes four iron plates, with cathodes and anodes arranged in an interleaved way. In electrolysis times 0 to 120 min, the removals of aromatic compounds (absorbance in 254 nm), color and turbidity were investigated as a function of current intensity (0.5 a 4.5 A) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added concentration (400 to 1800 mg L<sup>-1</sup>). In order to determine the best experimental conditions of the process, a response surface methodology was applied. The best results were observed in current intensity 0,5 A and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added concentration of 700 mg L<sup>-1</sup>, pH 4 and 60-minutes electrolysis time, achieving a maximal removal near 90% of aromatic compounds (absorbance in 254 nm). This process showed to be efficient in landfill leachate treatment, with its use being suggested as a final polishing treatment, minimizing the environmental impacts of its inadequate disposal of this wastewater into water bodies.

Keywords: Landfill Leachate. Advanced Electro-Oxidation Processes. Electro-Fenton.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição dos resíduos sólidos urbanos (a) no mundo e (b) no Brasil .....	13
Figura 2 - Destino final do RSU coletados no Brasil. ....	14
Figura 3 - Reator eletro-Fenton de bancada. ....	25
Figura 4 - Testes variando a intensidade de corrente aplicada. ....	31
Figura 5 - Superfície de resposta da remoção percentual de abs. 254 nm, em função das variáveis independentes do reator. ....	35
Figura 6 - Análise de Pareto dos coeficientes das variáveis do processo EF. ....	36
Figura 7 - Correlação entre os valores observados e os valores previstos em função da remoção percentual de abs. 254 nm. ....	37
Figura 8 - Avaliação da remoção percentual de (a) abs. 254 nm, (b) cor e (c) turbidez ao longo de tempo de eletrólise, mantendo a intensidade de corrente fixa em 2,5 A e variando a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionada.....	38
Figura 9 - Avaliação do (a) consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) ferro dissolvido e (c) temperatura ao longo de tempo de eletrólise, mantendo a intensidade de corrente fixa em 2,5 A e variando a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionada.....	39
Figura 10 - Avaliação da remoção percentual de (a) abs. 254 nm, (b) cor e (c) turbidez ao longo de tempo de eletrólise, mantendo a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionada fixa em 1000 mg L <sup>-1</sup> e variando a intensidade de corrente aplicada. ....	40
Figura 11 - Avaliação do (a) consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) ferro dissolvido e (c) temperatura ao longo de tempo de eletrólise, mantendo a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionada fixa em 1000 mg L <sup>-1</sup> e variando a intensidade de corrente aplicada. ....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização físico-química de LAS.....	15
Tabela 2 - Concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizadas em processos eletro-Fenton para o tratamento de LAS.....	21
Tabela 3 - Materiais comumente utilizados para a construção de eletrodos. ....	22
Tabela 4 - Valores codificados e reais aplicados no DCCR.....	28
Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto.....	29
Tabela 6 - Corridas experimentais do DCCR na remoção percentual de abs. 254 nm em função do tempo de eletrólise de 60 min.....	33
Tabela 7 - Análise de Variância (ANOVA). ....	33
Tabela 8 - Estimativas de efeitos para o DCCR. ....	34



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) .....	12
2.2 ATERROS SANITÁRIOS .....	13
2.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	14
<b>2.2.1 Fases de degradação dos resíduos e sua influência na composição do LAS</b> .....	16
2.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS DE LAS .....	17
<b>2.3.2 Tratamento Biológico</b> .....	17
<b>2.3.2 Tratamento Físico-Químico</b> .....	17
2.4 NOVOS PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE LAS .....	17
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	18
<b>2.5.1 Processo eletro-Fenton</b> .....	19
2.5.1.1 Influência do pH .....	20
2.5.1.2 Influência das concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> .....	20
2.5.1.3 Influência da O <sub>2</sub> .....	21
2.5.1.4 Influência da intensidade de corrente .....	21
2.5.1.5 Influência da natureza do eletrodo.....	22
2.5 ESTUDOS DE APLICAÇÕES DE POAs NO TRATAMENTO DE LAS .....	22
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
3.1 AMOSTRAS DE LAS .....	24
3.2 REAGENTES E SOLVENTES.....	24
3.3 REATOR DE BANCADA .....	24
3.4 PROCEDIMENTO E ENSAIOS EXPERIMENTAIS .....	25
3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	26
3.6 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....	27
<b>3.6.1 Delineamento composto central rotacional (DCCR) e análise estatística</b> .....	27

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	29
4.2 TESTES PRELIMINARES .....	30
4.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) .....	32
4.4 CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS DO DCCR .....	37
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	43
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	44

## 1 INTRODUÇÃO

A população mundial cresceu 10 vezes no último século e estima-se que seu crescimento dobrará até o ano de 2025, tendo como consequência um aumento na geração de resíduos sólidos. Estes resíduos quando não geridos corretamente podem causar uma série de problemas sociais e ambientais (HOORNWEG et al., 2013).

Atualmente a utilização de aterros sanitários pode ser considerado o método mais utilizado no mundo, tanto para a disposição final de resíduos sólidos urbanos (RSU) como resíduos industriais. Este método caracteriza-se por possuir vantagens econômicas, possibilitando a decomposição controlada do resíduo em material inerte e minimizando seus potenciais impactos ambientais e sobre a saúde humana (RENOU et al., 2008).

No entanto, o processo de decomposição dos resíduos, sua umidade e percolação da água da chuva estão associados à geração de um subproduto, denominado lixiviado de aterro sanitário (LAS). O LAS consiste em um efluente altamente contaminado por uma variedade de poluentes, com destaque para grandes quantidades de matéria orgânica, sais clorados orgânicos e inorgânicos, nitrogênio amoniacal e metais pesados. Vários destes poluentes apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (FAN et al., 2006; ÖMAN e JUNESTEDT, 2008; ZOUBOULIS et al., 2012).

Devido a estas características, o LAS é considerado um dos maiores problemas ambientais da atualidade em termos de poluição dos solos e das águas superficiais e subterrâneas, demandando um tratamento adequando antes da sua disposição e/ou despejo no ambiente (WU et al., 2011; SILVA et al., 2015).

Processos convencionais de tratamento de efluentes, tais como os biológicos são comumente usados no tratamento de LAS, devido à sua simplicidade e custo-benefício na remoção de poluentes orgânicos biodegradáveis. Entretanto, estes processos podem ter sua eficiência e aplicabilidade limitada devido à presença de substâncias tóxicas aos microrganismos. Além disso, à medida que os componentes orgânicos biodegradáveis são oxidados pelos microrganismos, os componentes recalcitrantes à biodegradação passam a estar presentes em fração maior, reduzindo a eficiência dos processos biológicos (RENOU et al., 2008, ZAZOULI et al., 2012).

Neste contexto, por possuírem um alto potencial de degradação e baixa seletividade de poluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam como uma alternativa para o tratamento de efluentes com compostos não degradáveis pelos sistemas de tratamento convencionais (OLLER et al., 2011). Os POAs são divididos em várias classes, tendo como

princípio a geração *in situ* de oxidantes, especialmente os radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ). Estes radicais possuem um alto potencial oxidativo, degradando e/ou mineralizando os poluentes presentes no efluente (ARAÚJO et al., 2016).

Dentre os POAs destacam-se os Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs), sendo estes baseados na aplicação de uma intensidade de corrente através de eletrodos, acarretando na oxidação dos componentes orgânicos através da superfície do ânodo. Aliado a um PEOA pode ser aplicado o processo Fenton que consiste na formação de  $\text{OH}\cdot$  a partir da adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e um íon ferroso como catalisador. A combinação de um PEOA com uma reação Fenton é denominada Eletro-Fenton (EF) (BRILLAS et al., 2009; MOREIRA, 2017).

Através disso, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo EF para a remoção de poluentes de LAS. Em tempos de eletrólises de 0 a 120 min, foram investigadas as remoções de compostos aromáticos (absorbância em 254 nm), cor e turbidez, em função da intensidade de corrente e da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada. Para determinar as melhores condições experimentais do processo EF foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos – Lei nº 12.305 de 1998 define RSU como:

(a) resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas; e (b) resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana.

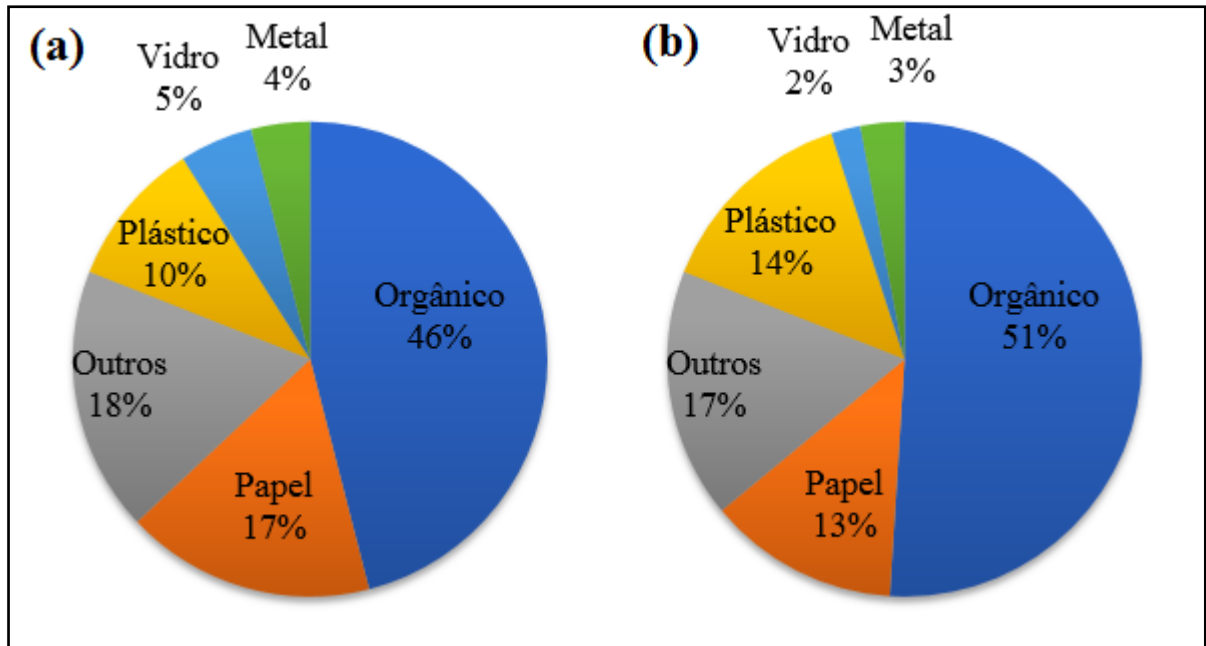
A gestão de resíduos sólidos urbanos tem sido um grande desafio para as cidades, especialmente em países em desenvolvimento, por envolver as esferas econômica, social e ambiental, e devido ao contínuo crescimento da geração de resíduos (RENOU et al., 2008).

De acordo com o Banco Mundial, em 2002 a geração mundial anual de resíduos sólidos urbanos era de 0,68 bilhão de toneladas. Em 2012 este número atingiu 1,3 bilhões e a estimativa é que a geração continue crescendo e atinja 2,2 bilhões de toneladas por ano em 2025. Este crescimento ocorre devido ao aumento populacional urbano no mundo, estimado em 3,0 bilhões de residentes em 2012, com previsão de crescimento para 4,3 bilhões de residentes em 2025. Aliado a isso, verifica-se também um aumento nos padrões de consumo, tendo como consequência um aumento na geração de resíduos per capita. A produção de resíduos per capita cresceu de 0,64 kg hab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> em 2002 para 1,2 kg hab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> em 2012, devendo atingir 1,42 kg hab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> em 2025 (WORLD BANK, 2012; HOORNWEG et al., 2013).

No Brasil também ocorre um crescimento na geração de resíduos sólidos. De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil divulgado anualmente pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza e Resíduos Sólidos – ABRELPE, a quantidade de resíduos sólidos urbanos produzida no Brasil no ano de 2016 foi de aproximadamente 78,3 milhões de toneladas, perfazendo um total de 1,04 kg hab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>. Deste percentual estima-se que aproximadamente 91% sejam coletados. A quantidade coletada anualmente cresceu de aproximadamente 60,1 milhões de toneladas em 2005 para em torno de 71,3 milhões de toneladas em 2016 (ABRELPE, 2005; 2016).

Os materiais que fazem parte da composição dos RSU são provenientes de diversas fontes, podendo ser divididos em orgânico, papel, plástico, vidro, metal e outros em menor fração. A composição destes resíduos varia em diferentes regiões do mundo, especialmente relacionada à renda da população. Na Figura 1, verifica-se a composição média mundial dos resíduos sólidos urbanos no mundo e no Brasil.

Figura 1 - Composição dos resíduos sólidos urbanos (a) no mundo e (b) no Brasil



Fonte: Adaptado de World Bank (2012); IPEA (2012).

A composição global dos RSU pode ser dividida em: 46% material orgânico, 17% papel, 10% plástico, 5% vidro, 4% metal e 18% outros materiais (WORLD BANK, 2012). No Brasil, sua composição é semelhante, sendo: 51% material orgânico, 14% plástico, 13% papel, 3% metal, 2% vidro e 18% de outros materiais (ver Fig. 1) (BRASIL, 2012).

## 2.2 ATERROS SANITÁRIOS

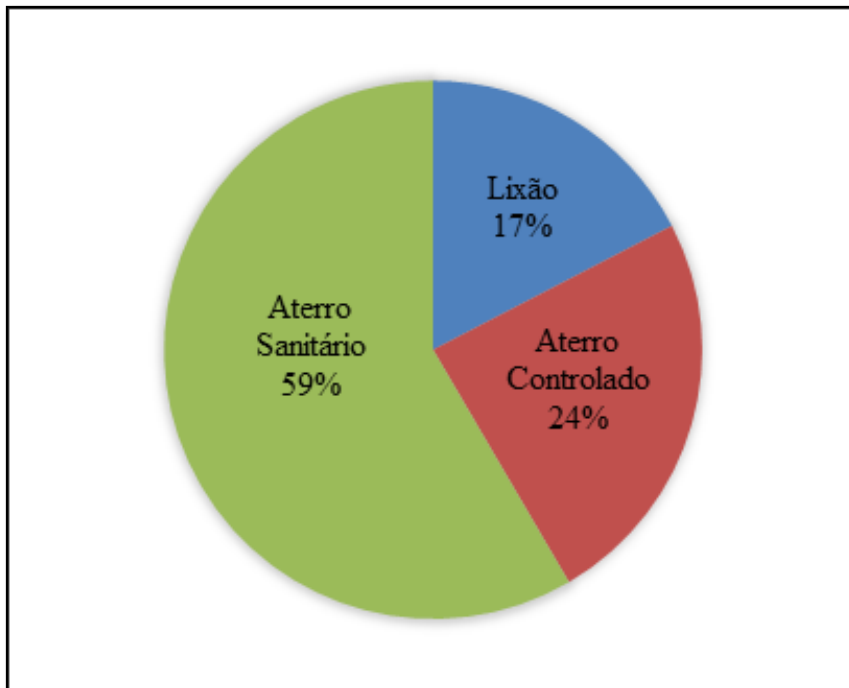
Aterros sanitários são a tecnologia mais utilizada para a disposição final de RSU no mundo devido ao seu elevado custo-benefício ambiental em relação a outras alternativas, tais como compostagem, incineração e disposição em lixões (RENOU et al., 2008). Estima-se que aproximadamente 60% do volume de RSU coletados no mundo é disposto em aterros sanitários (WORLD BANK, 2012). A disposição em aterros pode ser aplicada como tecnologia única de destinação de resíduos, bem como combinada com outras tecnologias, tais como incineração e compostagem, visando melhorar a eficiência e reduzir os custos do processo (KHAN e FAISAL, 2008).

A Norma Brasileira NBR nº 8419 de 1992 (ABNT, 1992), define aterro sanitário de RSU como:

A técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário (ABNT, 1992, p. 1).

Na Figura 2, observa-se o atual panorama de gerenciamento do RSU coletado no Brasil em relação à sua disposição final.

Figura 2 - Destino final dos RSU coletados no Brasil.



Fonte: Adaptado de ABRELPE, (2016).

Segundo a ABRELPE (2016), um total de 71,3 milhões de toneladas de RSU são coletados no Brasil anualmente, sendo 12,4 milhões de toneladas (17%) ainda dispostos em lixões, 17,3 milhões de toneladas (24%) destinados a aterros controlados e 41,7 milhões de toneladas (59%) têm sua disposição final realizada em aterros sanitários (ver Fig. 2).

## 2.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Lixiviado e biogás são os dois produtos liberados durante o processo de decomposição de resíduos em aterros. LAS são efluentes aquosos resultantes da percolação de água da chuva nos resíduos e dos processos bioquímicos de decomposição que ocorrem no aterro sanitário. Estes efluentes são caracterizados por possuir altos níveis de poluição e uma grande variedade

de componentes, sendo a maioria prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente (RENOU et al., 2008).

Dentre os componentes poluentes presentes no LAS destacam-se: grande quantidade de matéria orgânica, ácidos húmicos e fúlvicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ésteres, pesticidas, compostos inorgânicos (cloretos, sulfatos, bicarbonatos, carbonatos, espécies de sulfuretos, metais alcalinos e alcalinos terrosos, ferro e manganês), além de altas concentrações de espécies nitrogenadas e metais pesados (FAN et al., 2006; ÖMAN e JUNESTEDT, 2008).

A caracterização dos LAS é geralmente realizada através da mensuração dos parâmetros demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), relação DBO/DQO e nitrogênio amoniacal, pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio total e metais pesados (RENOU et al., 2008). Na Tabela 1, estão apresentadas as características do LAS baseado em 13 estudos independentes.

Tabela 1 - Caracterização físico-química de LAS.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Faixa de valores</b>
pH	Escala Sörensen	4,5 – 9,0
Condutividade	mSm <sup>-1</sup>	250 – 3500
Sólidos suspensos (SS)	mg L <sup>-1</sup>	2000 – 60000
Sólidos voláteis (SV)	mg L <sup>-1</sup>	0 – 300
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	20 – 57000
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	140 – 152000
DBO/DQO	-	0,02 – 0,80
Carbono orgânico total (COT)	mg L <sup>-1</sup>	30 – 29000
Carbono orgânico dissolvido (COD)	mg L <sup>-1</sup>	49 – 460
Carbono orgânico volátil (COV)	mg L <sup>-1</sup>	0 – 20
Cloro, CL <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	150 – 4500
Flúor, F <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	0,34 – 12
Sulfato, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	8 – 7750
Bicarbonato, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	610 – 7320
N – Amônio, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	50 – 2200
N - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	0 – 35
N - Total	mg L <sup>-1</sup>	54 – 865
P - Fosfato, PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	0,04 – 3,5



P–Total	mg L <sup>-1</sup>	0,1 – 23
---------	--------------------	----------

Fonte: Adaptado de Christensen et al., (2001); Öman e Junestedt, (2008).

Os LAS possuem uma grande taxa de variação em sua composição com o tempo, existindo ainda possivelmente componentes não identificados na literatura. Dentro disso, sua caracterização usualmente é apresentada em faixas de valores devido à dificuldade em se determinar sua composição exata. Na medida em que pesquisadores investigam estes compostos, novos componentes podem ser identificados em sua composição e estrutura (ÖMAN e JUNESTEDT, 2008).

Diversos fatores podem influenciar nesta composição, tais como: idade do resíduo, precipitação, variações climáticas sazonais, tipo e composição do resíduo, profundidade e variação no sistema operacional aplicado no aterro sanitário (SILVA, 2002).

### **2.2.1 Fases de degradação dos resíduos e sua influência na composição dos LAS**

A idade do resíduo disposto no aterro pode ser considerada um fator com grande influência na composição do LAS. Inicialmente ocorre a fase aeróbia, na qual bactérias aeróbias utilizam o oxigênio disponível para metabolizarem as cadeias de carboidratos complexos, proteínas e lipídios presentes no resíduo. Nesta fase praticamente não ocorre geração de lixiviado, que quando existente, é composto por material particulado arrastado pelo escoamento de água, sais solúveis e baixas quantidades de matéria orgânica solúvel (RENOU et al., 2008; ADHIKARI et al., 2014).

Em seguida, ocorre a fase denominada anaeróbia ácida ou acidogênese que consiste na fermentação anaeróbia da matéria orgânica produzindo ácidos orgânicos voláteis, amônia, hidrogênio e CO<sub>2</sub>, resultando na diminuição do pH do LAS. Nesta fase grandes quantidades de matéria orgânica são dissolvidas na água de percolação, resultando em LAS com altas cargas de DBO e DQO (RENOU et al., 2008; ADHIKARI et al., 2014).

A fase metanogênica geralmente é realizada após um tempo de 4 a 10 anos de funcionamento do aterro, podendo durar vários anos. Esta fase consiste nas bactérias metanogênicas converterem os ácidos orgânicos em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, acarretando em uma redução na DBO e DQO, além de um aumento no pH do resíduo e conseqüentemente do LAS. Por último, tem-se a fase de maturação na qual o pH situa-se em valores próximos a 7, ocorrendo pouca atividade biológica, sendo o LAS composto principalmente por ácidos húmicos e

fúlvicos que destacam-se por sua baixa biodegradabilidade (RENOU et al., 2008; ADHIKARI et al., 2014).

## 2.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTOS DE LAS

### 2.3.1 Tratamento Biológico

A utilização de processo biológico para tratamento de LAS apresenta boa eficiência, alto custo benefício e relativa simplicidade na remoção da carga orgânica biodegradável do efluente. A biodegradação é realizada por microrganismos e pode ser aeróbia, transformando os componentes orgânicos em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e lodo, ou anaeróbia, gerando  $\text{CO}_2$  e metano ( $\text{CH}_4$ ) como produtos. No entanto, na medida em que a matéria orgânica biodegradável é consumida, o efluente passa a ser composto majoritariamente por poluentes refratários, o que reduz a eficiência dos processos biológicos (RENOU et al., 2008).

### 2.3.2 Tratamento Físico-Químico

Os processos de tratamento físico-químico convencionais são geralmente utilizados para a remoção de sólidos suspensos, colóides, material flotante, cor e compostos tóxicos. Flotação, coagulação/floculação, precipitação química, adsorção, oxidação química e air-stripping são os processos físico-químicos mais usados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (RENOU et al., 2008).

## 2.4 NOVOS PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE LAS

Dentre as novas tecnologias de tratamentos de LAS existem os processos por membrana, classificados em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa.

A microfiltração geralmente pode ser utilizada como pré-tratamento para outros processos de membrana ou combinada com tratamento químico, visando remover partículas coloidais e sólidos suspensos (PENG, 2017).

A ultrafiltração pode ser aplicada na remoção de macromoléculas, precedendo os processos de nanofiltração e osmose reversa. Esse processo também pode ser aplicado em

biorreatores onde a filtração por membrana é combinada com degradação biológica da matéria orgânica (PENG, 2017).

A nanofiltração possui capacidade de remover uma grande faixa de poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos. Sua eficiência está relacionada a utilização de processos preliminares de filtração capazes de eliminar os colóides e sólidos suspensos para aumentar sua vida útil (PENG, 2017).

A osmose reversa pode ser considerada um processo promissor e eficiente para o tratamento de LAS, sendo baseada na separação de um soluto de um solvente e remover uma grande variedade de poluentes, especialmente metais pesados (PENG, 2017).

No entanto, estes processos acabam por realizar apenas a transferência de fase do poluente, necessitando na maioria das vezes de um pós-tratamento e/ou regeneração dos resíduos gerados durante sua operação. Dentro disso, verifica-se a necessidade de processos eficientes para a remoção e/ou degradação destes compostos (RENOU et al., 2008).

## 2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Pesquisadores têm investigado a utilização de POAs para o tratamento de LAS (ZHANG et al., 2012; ZOLFAGHARI et al., 2016; MOHAJERI et al., 2010). Estes processos são baseados na geração *in situ* de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que são fortes oxidantes ( $E^\circ = 2.80$  V) não seletivos, podendo ser aplicados com êxito para a mineralização ou degradação da maioria dos poluentes orgânicos de um efluente, especialmente os compostos recalcitrantes.

Diversos mecanismos podem ser aplicados para a geração dos  $\text{OH}\cdot$ , tais como os processos Fenton, eletrólise, sonólise, fotólise e fotocatalise. Os POAs têm sua aplicação indicada quando processos convencionais são insuficientes ou ineficientes para o tratamento de um efluente devido à presença de poluentes refratários ou recalcitrantes (BRILLAS et al., 2009; MOREIRA et al., 2017).

Dentre esses processos destaca-se a reação Fenton, envolvendo a adição de um oxidante (peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )) e um catalisador (íon metálico  $\text{Fe}^{2+}$ ) em solução para a possível geração de  $\text{OH}\cdot$ , conforme apresentado na equação 1.

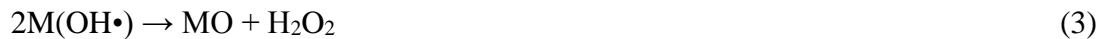
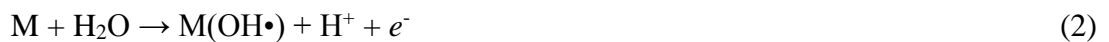


Destaca-se que o processo Fenton quando aplicado individualmente possui algumas desvantagens, sendo as principais: i) necessidade de uma concentração maior de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , elevando o custo do processo; ii) uso de maiores concentrações de Fe, o qual ficará retido e concentrado no lodo e necessitando de um tratamento específico para este lodo; iii) necessidade de operação em pH ácido (2,8 – 3,0), demandando acidificação previa e posterior neutralização do meio.

Através disso, com o intuito de minimizar essas desvantagens, surge a possibilidade do processo Fenton ser aplicado em conjunto com um PEOA, sendo o processo conjunto denominado eletro-Fenton (EF).

### 2.5.1 Processo eletro-Fenton

Os PEOAs consistem na aplicação de uma corrente elétrica na solução por meio de um conjunto de eletrodos. A oxidação anódica envolve oxidação de poluentes diretamente na superfície do ânodo e formação de espécies reativas de oxigênio, conforme descrito pelas Equações 2, 3 e 4 (PANIZZA E CERISOLA, 2009).



Já o processo EF envolve um número maior de reações químicas, que quando realizadas em um reator, são extremamente complexas e de difícil controle, portanto a determinação do estado ótimo das condições de operação tem grande importância para aumentar a eficiência do processo (ATMACA, 2009).

Esse processo ocorre através da alimentação por oxigênio ou aeração, a eletrogeração constante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um cátodo (Eq. 5) e a partir de uma concentração de íons de ferro em solução pela redução catódica de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 6), resultando em uma produção contínua dos reagentes Fenton (MOREIRA et al., 2017).



O objetivo do processo EF é disponibilizar predominantemente radicais  $\text{OH}\cdot$ , com o objetivo de obter uma maior eficiência na mineralização de poluentes. Para isso se faz

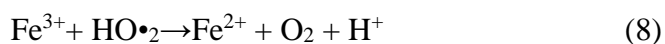
necessário a investigação de parâmetros, tais como: pH, intensidade de corrente, e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (MIRZAEI et al., 2017; MOREIRA et al., 2017).

### 2.5.1.1 Influência do pH

Um dos parâmetros fundamentais do processo EF pode ser considerado o pH inicial da solução, tendo suas melhores condições sugeridas pela literatura em valores entre 2,5 e 4,0. (ALMEIDA et al., 2012; MOREIRA et al., 2016). Estas condições de pH tornam-se favoráveis no meio reacional, pois ocorre uma maior disponibilidade de íons de ferro em solução devido à sua não precipitação, ausência de carbonatos e bicarbonatos, que são sequestradores de  $\text{OH}\cdot$  e uma maior estabilidade à decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água e oxigênio (normalmente ocorrem em  $\text{pH} > 5$ ) (PANIZZA E CERISOLA, 2009; MOREIRA et al., 2017).

### 2.5.1.2 Influência das concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$

A relação entre a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é o principal mecanismo de obtenção dos radicais hidroxila (Eq. 1) pelo processo EF, sendo fundamental a disponibilidade destes dois reagentes em solução. Concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso podem causar a geração dos radicais hidroperoxila ( $\text{HO}\cdot_2$ ), sendo estes menos oxidativos ( $E^\circ = 1.65 \text{ V}$ ) quando comparados ao  $\cdot\text{OH}$  ( $E^\circ = 2.80 \text{ V}$ ), conforme apresentado na Equação 7. Outras reações intermediárias também podem ocorrer na presença em excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , reduzindo a eficiência do processo (ver Eqs.8, 9 e 10) (MOREIRA *et al.*, 2017).



A disponibilidade dos reagentes Fenton em solução depende de condições, tais como: concentrações iniciais adicionadas, composição do efluente, configuração do reator utilizado e capacidade do processo EF de gerar e regenerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Para se obter uma maior eficiência do processo se faz necessário e pertinente o estudo da dosagem ideal destes reagentes, bem como a fração adequada de  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  para cada tipo de efluente a ser tratado (BOUAFIA-CHERGUI *et al.*, 2010).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas concentrações aplicadas por autores no tratamento de LAS bruto pelo processo EF.

Tabela 2 - Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas em processos eletro-Fenton para o tratamento de LAS

Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Autor
1500	Kim et al. (2001)
650	Kochany e Lipczynska-Kochany (2009)
1500	Kim and Huh (1997)
2000	Atmaca (2009)

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 2.5.1.3 Influência da O<sub>2</sub>

A eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*, a partir da redução de dois elétrons de oxigênio em meio ácido e/ou neutro ocorre de acordo com a Equação 9. Para a possível eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em cátodos deve ser fornecido oxigênio e/ou realizada aeração contínua do reator, sendo que quanto maiores as taxas de oxigênio fornecido, maior é a eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ROSALES et al., 2009; GARCIA *et al.*, 2013; LABIADH *et al.*, 2015).

#### 2.5.1.4 Influência da intensidade de corrente

A intensidade de corrente promove a oxidação anódica (Eqs. 6, 7 e 8), eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir da redução de oxigênio (Eq. 9) e redução catódica de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (Eq. 10).

Nos PEOAs, geralmente a taxa de degradação dos poluentes aumenta com o aumento de intensidade de corrente, pois mais espécies oxidantes são formadas ao longo do processo (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014; FERNANDES et al., 2012). No entanto, a intensidade de corrente não pode ser aumentada indefinidamente, uma vez que a taxa de reações intermediárias também é aumentada, podendo levar à diminuição da eficiência do processo. Na definição da melhor intensidade de corrente é necessário levar em conta, além da taxa de degradação de contaminantes, a viabilidade econômica em termos de consumo de energia para operação de células eletroquímicas em grande escala (MOREIRA *et al.*, 2017).

### 2.5.1.5 Influência da natureza do eletrodo

O material do eletrodo determinará os íons e espécies que serão liberadas na solução, tornando sua investigação de grande importância para o desempenho do processo. Normalmente são utilizados materiais como: grafite, carbono, carbono-felt, aço inoxidável, alumínio, Ferro, titânio, entre outros. Na Tabela 3 estão apresentados alguns cátodos e ânodos normalmente utilizados.

Tabela 3 - Materiais comumente utilizados para a construção de eletrodos.

<b>Cátodo</b>	<b>Ânodo</b>	<b>Autor</b>
Carbono-felt	Aço inoxidável	SALVADOR, et al., (2012)
Oxigênio difuso	Diamante dopado com boro	GARCIA-SEGURA, et al., (2013)
Ferro	Ferro	BORBA, (2012)
Aço	Aço	ARIENZO, et al., (2001)

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.5 ESTUDOS DE APLICAÇÕES DE POAs NO TRATAMENTO DE LAS

Zolfaghari et al, (2016) estudou a aplicação da combinação de um biorreator de membranas equipado com ultrafiltração e eletro-oxidação utilizando um eletrodo revestido por diamante dopado com boro para o tratamento de LAS pré-tratado e bruto. A melhor performance do processo de eletro-oxidação foi verificada em intensidade de corrente de 3 A e 120 minutos de reação, obtendo remoções de DQO, carbono orgânico total,  $\text{NH}_4$  e fósforo de 63, 35, 98 e 52%, respectivamente.

Atmaca (2009) investigou os parâmetros operacionais de intensidade de corrente, pH inicial, concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e distância entre os eletrodos para o processo eletro-Fenton aplicado ao tratamento de LAS. O estudo observou uma eficiência do processo quando aplicado as condições de 20 minutos, intensidade de corrente 3A, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  e pH inicial 3. Nestas condições o autor obteve uma remoção de 72% de DQO, 90% de cor, 87% de  $\text{PO}_4\text{-P}$  e 28% de  $\text{NH}_4\text{-N}$ . O autor verificou também que distâncias dos eletrodos entre 1,8 cm e 2,8 cm aumentam significativamente a remoção de DQO.

Zhang et al., (2012) pesquisou a aplicação de processo eletro-Fenton no tratamento de LAS maduro em um reator de tanque agitado contínuo (CSTR) utilizando eletrodos de malha de titânio. Os efeitos dos parâmetros pH inicial, espaçamento entre eletrodos, fração molar de

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e tempo de retenção hidráulica foram investigados em função da remoção de DQO. As melhores condições do processo encontradas foram pH inicial 2, espaçamento entre os eletrodos de 2 cm, fração molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 6 e tempo de retenção hidráulica de 40 minutos. Neste estudo dos 73 poluentes orgânicos detectados no LAS, 52 foram removidos completamente.

Mohajeri et al., 2010 otimizou os parâmetros operacionais do processo eletro-Fenton aplicado ao tratamento de LAS. Foram investigadas a fração molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , pH e tempo de reação, em função da remoção de cor e DQO. Foram obtidos modelos polinomiais para a remoção dos parâmetros. As condições ótimas ocorreram em 43 minutos de tratamento, com pH 3, fração molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  de 1 e densidade de corrente de  $49 \text{ mA/cm}^2$ , obtendo remoções de 94.07% da DQO e 95.83% da cor do efluente.

Seibert et al., (2017) investigou a aplicação de carboxilatos de Fe (III) complexados por ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), ácido oxálico e ácido nítrico, em reações foto-Fenton no tratamento de LAS utilizando radiação solar simulada. Em foto-reator de escala laboratorial, o processo foi aplicado no tratamento de lixiviados concentrados, tendo como principais parâmetros operacionais avaliados o pH da solução, concentrações de ferro e agente quelante, consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e energia demandada, em função da descoloração e diminuição de absorvância em 254 nm (compostos aromáticos) do efluente. As melhores condições operacionais foram identificadas com o reator operando em pH 6,0 e concentração de 100 mg Fe(III): EDTA, consumindo 275 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e demandando em torno de  $8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ , fazendo a descoloração total do lixiviado e removendo 80% da absorvância em 254 nm. O estudo também verificou uma diminuição na carga orgânica do LAS através da aplicação destas condições, através da redução dos parâmetros carbono orgânico dissolvido, nitrogênio dissolvido total, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa e as metodologias aplicadas são descritas a seguir. Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Efluentes e de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Cerro Largo-RS*.

#### 3.1 AMOSTRAS DE LAS

As amostras de LAS foram coletadas em uma Central de Tratamento de RSU, situada no município de Giruá no Rio Grande do Sul- Brasil. Neste local é realizada a disposição de RSU coletado em diversos municípios da região. A Central funciona desde abril de 2011, está instalada em uma área de 20 hectares e opera com uma capacidade diária de 300 toneladas/dia. O resíduo recebido é previamente triado, sendo que apenas o material orgânico é depositado nas células de tratamento. O lixiviado resultante do processo de disposição dos resíduos, percola até os drenos de onde é direcionado para um sistema de tratamento de efluentes baseado na nanofiltração e osmose reversa. Neste trabalho foram utilizadas amostras do lixiviado bruto, sendo os volumes de amostras do LAS tratado e não tratado preservados de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods (APHA, 2005).

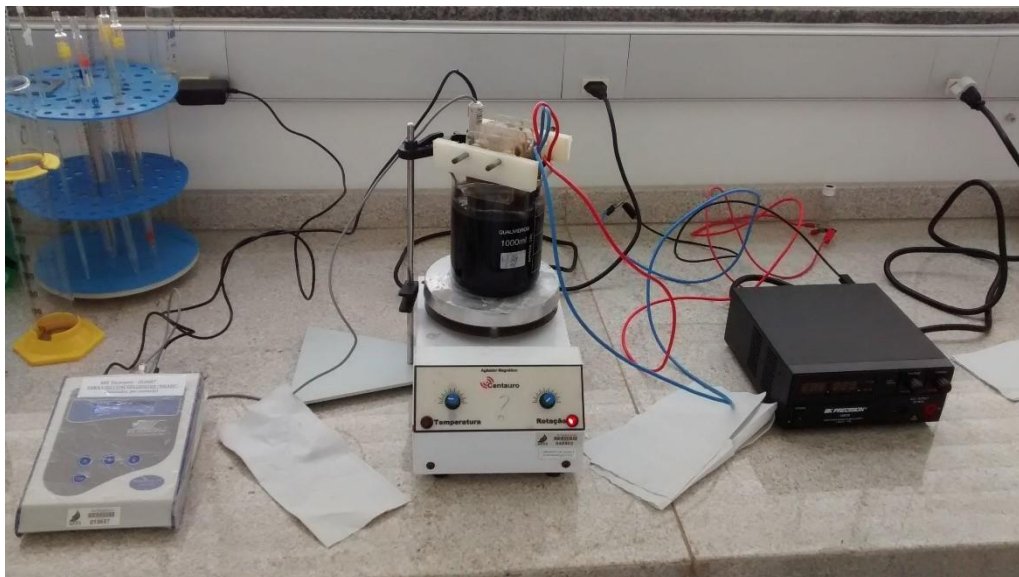
#### 3.2 REAGENTES E SOLVENTES

O reagente Fenton utilizado foi peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (ALPHATEC, 30% v/v,  $1.10\text{ g cm}^{-3}$ ). Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) foram utilizados, quando necessário, para o ajuste de pH das amostras. Para as determinações  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e Fe total em solução foram utilizados ácido acético (Panreac, 99,5%), bem como 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ , Fluka, 99%) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ , Synth, 176,13%). Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) foi empregado na determinação de  $H_2O_2$ . A água destilada utilizada foi produzida através de um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico.

#### 3.3 REATOR ELETRO-FENTON

Para a realização dos experimentos, bem como aplicação e monitoramento das condições do processo EF foi montado um reator de bancada no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus Cerro Largo-RS, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 3 - Reator eletro-Fenton de bancada.



Fonte: Elaborado pelo autor

O módulo consiste em um béquer de vidro borossilicato de 1000 ml colocado sobre um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15), contendo uma barra magnética para homogeneização do efluente. Para a aplicação da intensidade de corrente no LAS foi inserido um módulo composto por quatro eletrodos de ferro fundido, sendo dois cátodos e dois ânodos, dispostos de maneira intercalada a uma distância de 1,5 cm entre eletrodos. As dimensões dos eletrodos foram de 7,5 x 6,0 x 0,2 cm, perfazendo uma área efetiva entre placas de 152,22 cm<sup>2</sup>. A corrente elétrica é fornecida por uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A). Para a medição e monitoramento da temperatura e pH do LAS foi utilizado um pHmetro de bancada (MS Tecnoyon - MPA-210).

### 3.4 PROCEDIMENTO E ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Para a realização dos ensaios experimentais utilizando o processo EF foi utilizado um volume de 800 mL do LAS e realizado o ajuste do pH inicial para 4. Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(435 – 1565 mg L<sup>-1</sup>) foram adicionadas ao reator sob condições de intensidade de corrente contínua (0,7 a 4,3 A), conforme proposto pela metodologia de superfície de resposta (MSR).

As condições operacionais utilizadas e faixas de parâmetros testadas são descritas por Umar et al., 2010.

Em tempos de eletrólise de 0, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos foram coletadas alíquotas de 20 mL do LAS, sendo estas previamente centrifugadas a 3200 rpm durante 2 min (CELM, LS-3 Plus) e realizadas as determinações analíticas descritas na seção 3.5. A cada 15 minutos foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos para evitar sua passivação e desgaste do material acarretando na redução da eficiência do processo. Durante os experimentos do processo EF foram monitorados os parâmetros: temperatura, concentração residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe total.

### 3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As leituras das concentrações residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , absorvância em 254 nm, cor, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1610PC). Para a determinação da concentração residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi utilizado o método metavanadato de amônio, através da reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com metavanadato de amônio para formar um cátion de cor vermelho-alaranjado, detectado por espectrofotometria em comprimento de onda 450 nm (NOGUEIRA et al., 2005).

A concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foi determinada por meio do método colorimétrico utilizando 1:10 Fenantrolina. Para  $\text{Fe}^{2+}$ , o método baseia-se na complexação do cátion de ferro com Fenantrolina, formando um complexo colorido, detectado por espectrofotometria em comprimento de onda 510 nm. Para a mensuração do íon  $\text{Fe}^{3+}$  adiciona-se ácido ascórbico. A concentração total de ferro em solução pode ser obtida pela soma das concentrações dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

A absorvância relativa aos compostos aromáticos foi obtida pelo espectrofotômetro UV-vis em comprimento de onda 254 nm. A cor foi determinada por pelo método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) que quantifica a cor na escala Platina-Cobalto (Pt-Co). A turbidez foi mensurada através de um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU).

A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram analisados por métodos gravimétricos. A demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ) foi determinada seguindo o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica). A

demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado. Estas determinações foram descritas conforme o Standard Methods (APHA, 2005).

### 3.6 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Visando obter as melhores condições dos parâmetros operacionais do reator, foi empregada uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), desenvolvida a partir da aplicação de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR). Foi investigada a eficiência das condições experimentais estudadas (concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada e intensidade de corrente aplicada) a partir da variável resposta independente abs. 254 nm.

Para avaliar a influência das variáveis independentes sobre as dependentes foi considerado um modelo polinomial de segunda ordem. Os coeficientes do modelo foram validados pela Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) e o ajuste dos valores observados (experimental) foi verificado em relação aos valores previstos (modelo polinomial). Uma estimativa de efeitos foi aplicada para verificar a significância ( $p < 0,05$ ) dos coeficientes lineares ( $q_1$  e  $q_2$ ), quadráticos ( $(q_1)^2$ ,  $(q_2)^2$ ) e suas interações.

#### 3.6.1 Delineamento composto central rotacional (DCCR) e análise estatística

O DCCR consiste em uma série de procedimentos, estatísticos e matemáticos, usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais variáveis respostas (dependentes) com inúmeros fatores/parâmetros (variáveis independentes) (BARROS NETO et al., 1996). O DCCR foi desenvolvido a partir de duas repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais ( $\pm 1,41$ ), totalizando dez ensaios, conforme observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores codificados e reais aplicados no DCCR.

Exp.	Condições Operacionais do processo EF			
	(q1)		(q2)	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg L <sup>-1</sup>		Intensidade de corrente (A)	
	Codificada	Real	Codificada	Real
1	1	1400	1	4
2	0	1000	0	2,5
3	0	1000	-1,41	0,7
4	-1	600	0	1,5
5	1	1400	-1	1,5
6	-1,41	435	0	2,5
7	0	1000	1,41	4,3
8	1,41	1565	0	2,5
9	-1	600	1	4
10	0	1000	0	2,5

Fonte: Elaborado pelo Autor

A partir dos efeitos significativos do processo obteve-se a Equação 11, representando a remoção de abs. 254 nm.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i q_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} q_i^2 + \sum_i \sum_{i < j} a_{ij} q_i q_j \quad (11)$$

Em que  $R$  é a resposta experimental,  $q_i$  e  $q_j$  são as variáveis independentes do reator EF,  $a_0$  a constante,  $a_i$  e  $a_{ii}$  são os coeficientes dos termos lineares, e  $a_{ij}$  são os coeficientes de ponderação que representam os vários tipos de interação entre os valores das variáveis independentes (Eq. 11).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Os resultados da caracterização inicial dos parâmetros físico-químicos do LAS estão apresentados na Tabela 5. Foram determinados temperatura, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, bem como pH, cor, sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos, sólidos dissolvidos, DBO, DQO, fração DBO/DQO, ferro dissolvido e os compostos aromáticos em comprimento de onda de 254 nm.

Tabela 5 - Caracterização do lixiviado bruto.

Parâmetros	Valor	Unidades
pH	8,61	Escala Sörensen
Temperatura	20,9	°C
Cor	250,6	mg Pt-Co L <sup>-1</sup>
Turbidez	218	NTU
Absorbância em 254 nm	0,983	u.a
Sólidos Totais (ST)	5,54	g L <sup>-1</sup>
Sólidos Voláteis (SV)	0,389	g L <sup>-1</sup>
Sólidos Fixos (SF)	0,121	g L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos (SS)	0,435	g L <sup>-1</sup>
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2350	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	420	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,18	-
Ferro dissolvido	159,2	mg Fe L <sup>-1</sup>
Condutividade	21,0	μS cm <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor.

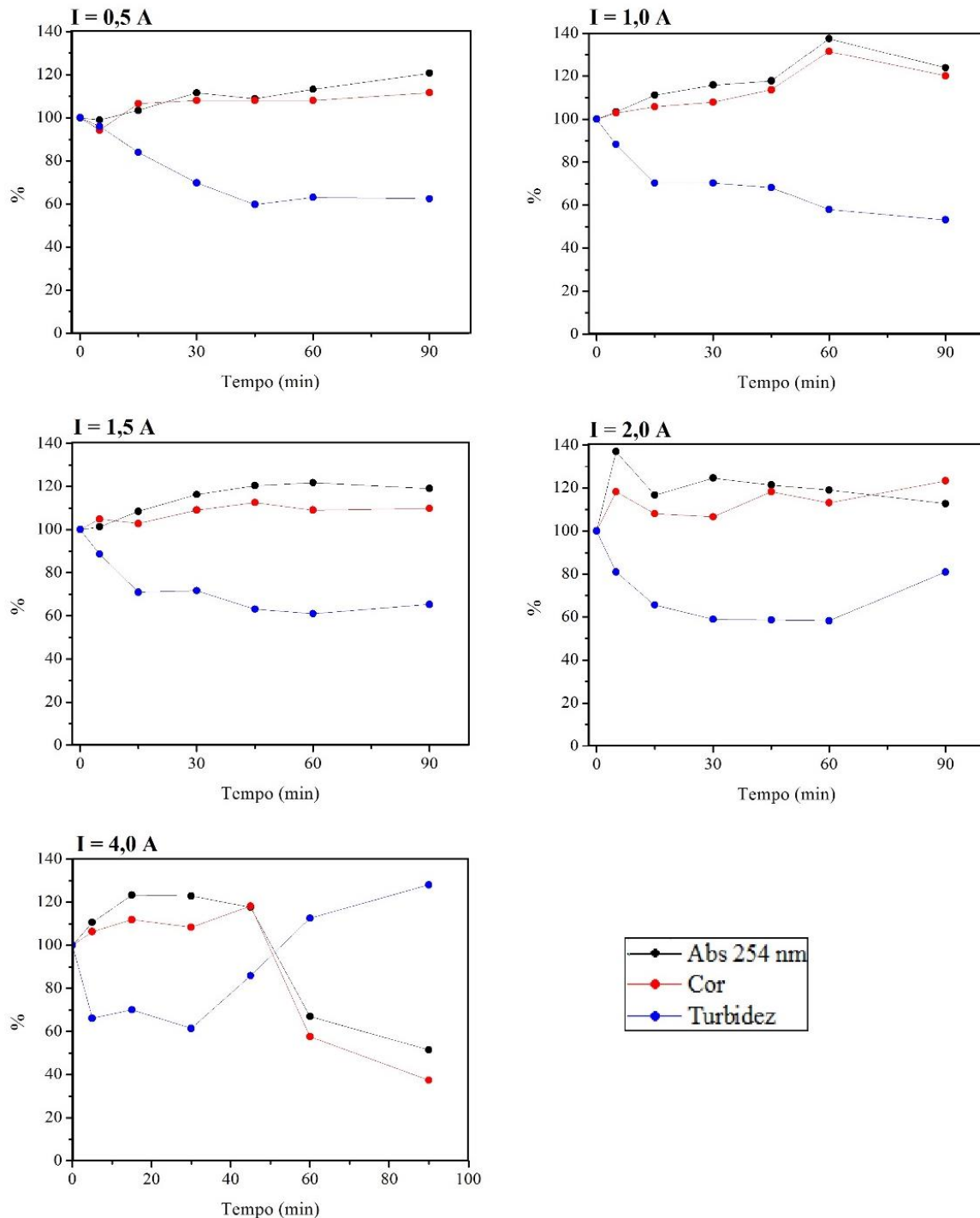
O lixiviado bruto caracteriza-se por possuir características como: pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza, forte coloração (preto/castanha), alta turbidez, elevado teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO<sub>5</sub>). A razão DBO<sub>5</sub>/DQO do lixiviado é baixa (< 0,4), indicando baixa fração de componentes orgânicos biologicamente oxidáveis. Estas características estão relacionadas à

presença de ácidos húmicos e fúlvicos, originários da quebra de moléculas por microrganismos e seus metabólitos, além de hidrocarbonetos aromáticos. Devido a essas características, existe a necessidade da aplicação de uma forma de tratamento adequada antes da descarga deste efluente em corpos hídricos ou no solo.

#### 4.2 TESTES PRELIMINARES

Foram realizados testes preliminares utilizando uma intensidade de corrente aleatória de 0,5 a 4,0 A, para verificar a remoção da abs. 254 nm, cor e turbidez do LAS utilizando o processo EF (ver Fig. 4). A investigação desta variável torna-se fundamental para a aplicação do processo EF na remoção do LAS, conforme descrito na seção 2.5.

Figura 4 - Testes preliminares variando a intensidade de corrente aplicada de 0,5 a 4,0 A utilizando o processo EF, em função do tempo de eletrólise .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o parâmetro turbidez em 60 minutos de eletrólise verificou-se uma redução para aproximadamente 60% para as intensidades de corrente < 4,0 A, no entanto, um aumento de aproximadamente 10% foi verificado para os parâmetros cor e abs. 254 nm. Este aumento e



consequente diminuição da eficiência do processo podem estar vinculados a uma maior dissolução do material do eletrodo, conferindo a solução um aumento na coloração.

Apenas para a intensidade de corrente de 4,0 A pode ser verificada uma remoção a partir dos 40 minutos de eletrólise para a cor e abs. 254 nm, no entanto, elevadas intensidades de corrente não são adequadas, acarretando na diminuição da eficiência processo EF.

Através dos resultados não satisfatórios obtidos nos testes preliminares para a redução da cor, abs. 254 nm e turbidez, verifica-se a necessidade da adição de uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, visando potencializar a reações do processo Fenton através da geração de radicais hidroxila.

#### 4.3 DCCR E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Para os testes experimentais do DCCR foram avaliadas intensidade de corrente de 0,7 a 4,3 A, concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 435 a 1565 mg L<sup>-1</sup> e uma condição fixa de pH inicial e controlada~ 4,0 em tempos de eletrólise de 0 a 120 min (ver Tab. 4). O parâmetro avaliado estatisticamente foi a remoção da (%) abs. 254 nm em 60 minutos de eletrólise, pois apresentaram os melhores resultados estatísticos dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Os resultados das corridas experimentais a partir do DCCR realizado obtiveram uma eficiência do processo EF variando de 27,0 a 83,3% na remoção da abs. 254 nm do LAS. Foi possível verificar que as melhores eficiências de remoção ocorreram para intensidades de corrente e concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simultaneamente altas ou baixas, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Corridas experimentais do DCCR na remoção percentual de abs. 254 nm em função do tempo de eletrólise de 60 min.

Exp.	Variáveis Independentes		Variável Dependente
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg L <sup>-1</sup> (q <sub>1</sub> )	Intensidade de Corrente (A) (q <sub>2</sub> )	% Remoção (abs. 254 nm) 60 min
1	1400	4,0	83,3
2	1000	2,5	78,0
3	1000	0,7	81,2
4	600	1,5	72,9
5	1400	1,5	66,2
6	435	2,5	39,2
7	1000	4,3	50,0
8	1565	2,5	56,5
9	600	4,0	27,0
10	1000	2,5	71,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos com a análise de variância (ANOVA) ( $p < 0,5\%$ ), apresentaram um  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{estatístico}}$ , levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de Variância (ANOVA).

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		Nível de Signif. (%)
					calc.	estat.	
% Remoção (abs. 254 nm)	Regressão	3023	5	605	12,3	6,26	<0,05
	Resíduos	196	4	49			
	Total	3219	9				

$F_{\text{estatístico}} (5; 4; 0,05) = 5,05$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para avaliar o nível de influência das variáveis (q<sub>1</sub>) e (q<sub>2</sub>) foi aplicada a estimativa de efeitos, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Estimativas de efeitos para o DCCR.

<b>Parâmetros</b>	<b>Coef.</b>	<b>p-valor</b>
Média/Interc.	73.88	< 0,01
(q <sub>1</sub> )	0.08	0,01
(q <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	-7e-5	0,03
(q <sub>2</sub> )	-32,74	0,02
(q <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	-1,22	0,6
(q <sub>1</sub> .q <sub>2</sub> )	0,03	< 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor.

Verificou-se que os efeitos da interação entre os termos lineares de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e intensidade de corrente (q<sub>1</sub>.q<sub>2</sub>) apresentaram um maior efeito (p<0,01) na remoção (%) de abs. 254 nm, seguidos pelos termos (q<sub>1</sub>), (q<sub>1</sub><sup>2</sup>) e (q<sub>2</sub>), com p-valor de 0,01, 0,03 e 0,02 respectivamente. Já o termo quadrático (q<sub>2</sub><sup>2</sup>) de intensidade de corrente não foi considerado significativo (p > 0,5) (ver Tabela 6).

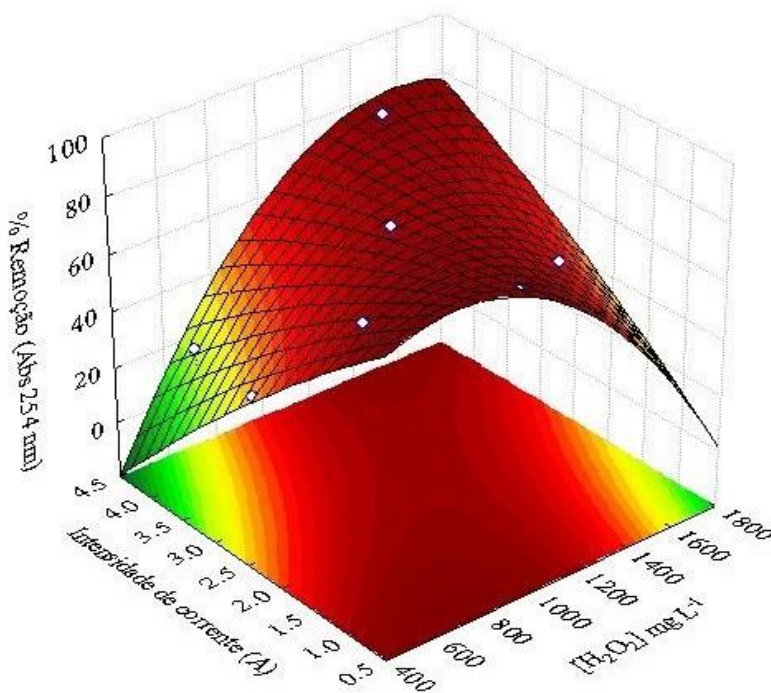
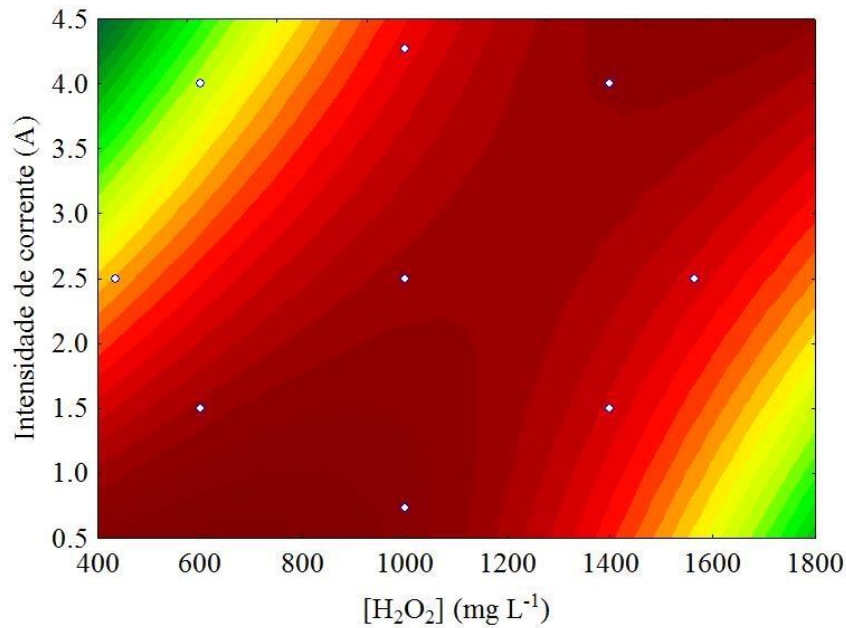
A partir destes resultados, foi proposto um modelo quadrático (ver Eq. 12), validado para a interpretação dos efeitos significativos das variáveis intensidades de corrente (A) e concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do processo EF.

$$\text{Remoção (\%) abs. 254 nm} = 73.88 + 0.08q_1 - 7e-5q_1^2 - 32.74q_2^2 + 0.03q_1q_2 \quad (12)$$

Este modelo foi elaborado utilizando os coeficientes (q<sub>1</sub>).(q<sub>1</sub><sup>2</sup>), (q<sub>2</sub>) e (q<sub>1</sub>.q<sub>2</sub>), que apresentaram nível de significância do processo EF superiores a 95 % (p < 0,05), em que (q<sub>1</sub>) representa a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada e (q<sub>2</sub>) representa a intensidade de corrente aplicada. Para prescrever a resposta dependente (% Remoção de abs. 254 nm) deverão ser utilizados os valores dos coeficientes, apresentados na Tabela 6.

Os valores experimentais, assim como as tendências das melhores condições do processo EF podem ser melhores visualizados nas representações gráficas 2-D e 3-D, nos quais a remoção de abs. 254 nm (%) é apresentada em função dos parâmetros intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mg L<sup>-1</sup>), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Superfície de resposta da remoção percentual de abs. 254 nm, em função das variáveis independentes do reator.



Fonte: Elaborada pelo autor.

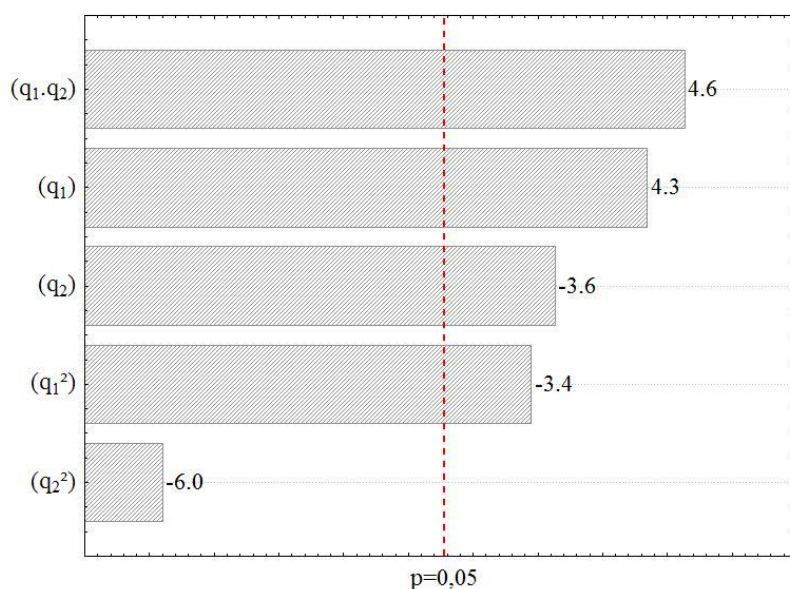
Observa-se que as melhores condições do processo EF em termos de eficiência de remoção da abs. 254 nm (~90%) se localizam em uma faixa que vai desde intensidades de corrente baixas (~0,5 A) combinadas com as menores concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (~700  $\text{mg L}^{-1}$ ), até intensidades de corrente mais altas (~4,5 A) associadas com maiores concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (~1600  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Quanto mais elevada à intensidade de corrente utilizada mais espécies oxidantes são formadas no meio reacional, no entanto, seu aumento requer também a adição de maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visando manter a fração  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ , para não reduzir a eficiência do processo por meio de reações intermediárias. Além disso, nestas condições ocorre uma maior geração de lodo no processo, sendo necessário seu tratamento e destinação final adequado (MOREIRA et al., 2017).

Dentro disso, verifica-se que intensidades de corrente próximas a 0,5 A e concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 600 e 800  $\text{mg L}^{-1}$  tornam-se adequadas para o processo EF na remoção da abs. 254 nm, visando assim uma menor geração de lodo e a diminuição dos custos operacionais do processo através de uma redução na energia e uso de reagentes nestas condições.

A significância ( $p < 0,05$ ) dos efeitos das variáveis do processo EF na equação do modelo proposto é apresentada graficamente através da análise de Pareto (ver Figura 6), mostrando a confirmação positiva da influência das variáveis na remoção da (%) abs. 254 nm.

Figura 6 - Análise de Pareto dos coeficientes das variáveis do processo EF.

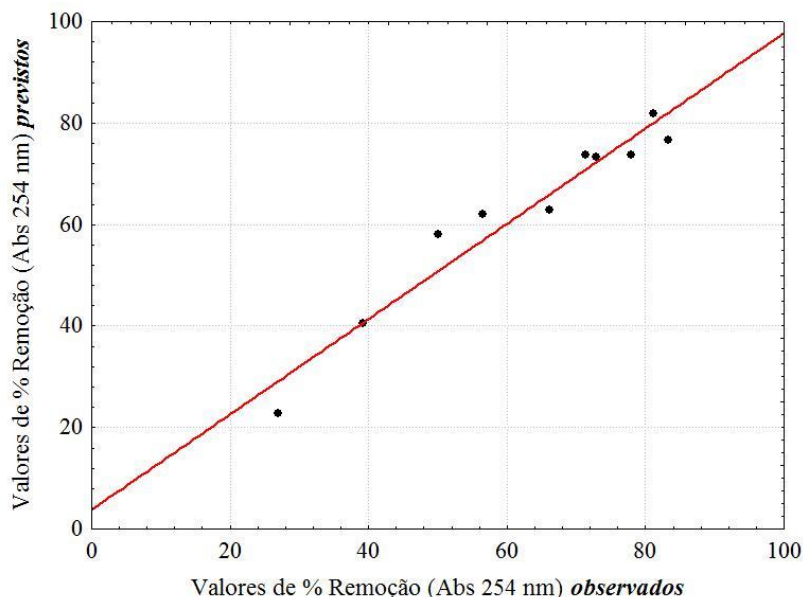


Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível visualizar que influência com maior significância na remoção (%) de abs. 254 nm é dada pelos parâmetros  $(q_1 \cdot q_2)$ ,  $(q_1)$ ,  $(q_2)$  e  $(q_1^2)$ , respectivamente.

Foi analisada a correlação entre os valores da remoção (%) abs. 254 nm observados nos testes experimentais e os valores preditos pelo modelo estatístico proposto, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Correlação entre os valores observados e os valores previstos em função da remoção percentual de abs. 254 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

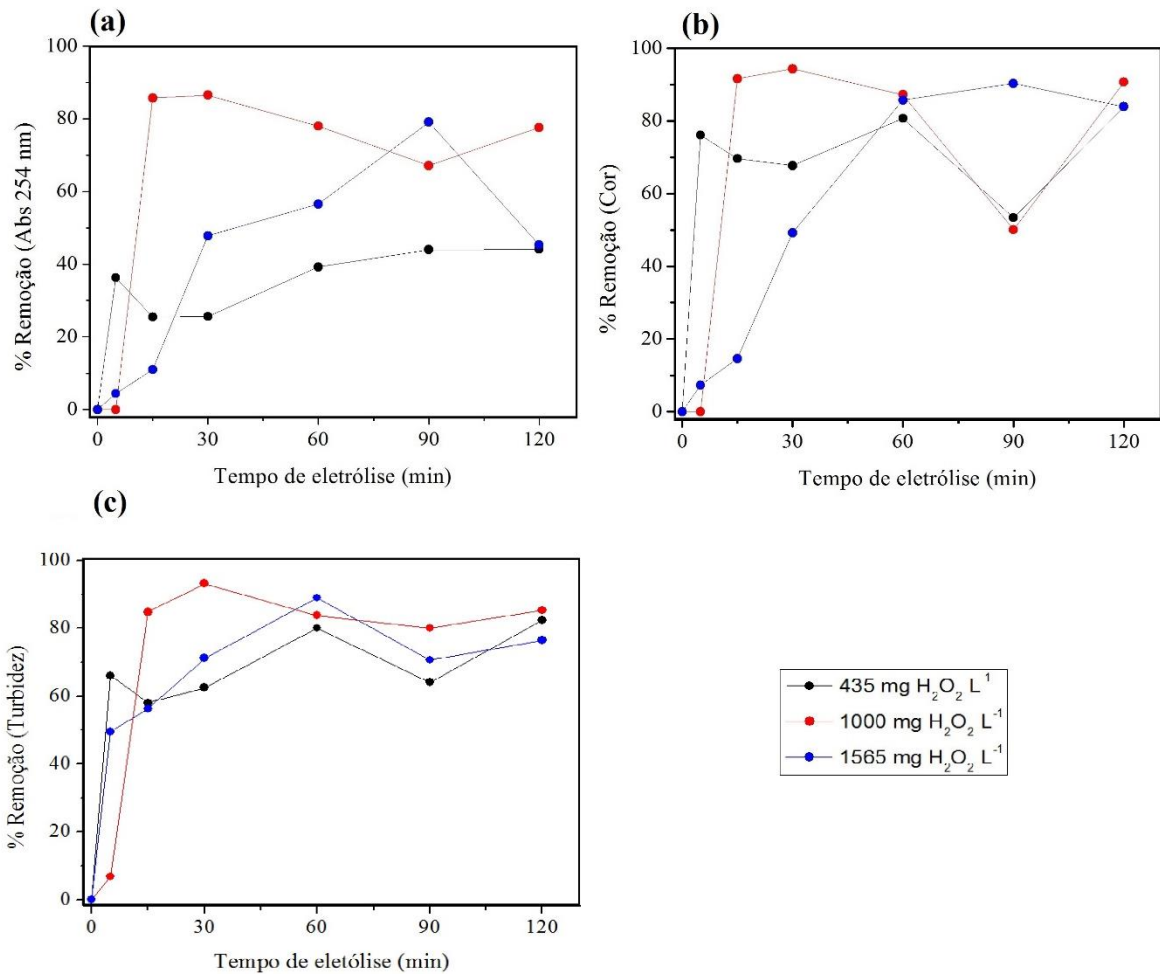
É possível verificar pela reta dos valores observados em relação os valores propostos, que existe um bom ajuste do modelo proposto para remoção de absorvância em 254 nm.

#### 4.4 CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS DO DCCR

A partir dos resultados obtidos no DCCR, foi realizada uma avaliação da remoção percentual da abs. 254 nm, cor e turbidez através da cinética dos experimentos em função do tempo de eletrólise de 0 a 120 min.

Inicialmente foi fixado um valor de intensidade de corrente de 2,5 A e foram investigadas as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 435, 1000 e 1562  $\text{mg L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Avaliação da remoção percentual de (a) abs. 254 nm, (b) cor e (c) turbidez em função do tempo de eletrólise, mantendo a intensidade de corrente fixa em 2,5 A e variando a concentração inicial de  $H_2O_2$  adicionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

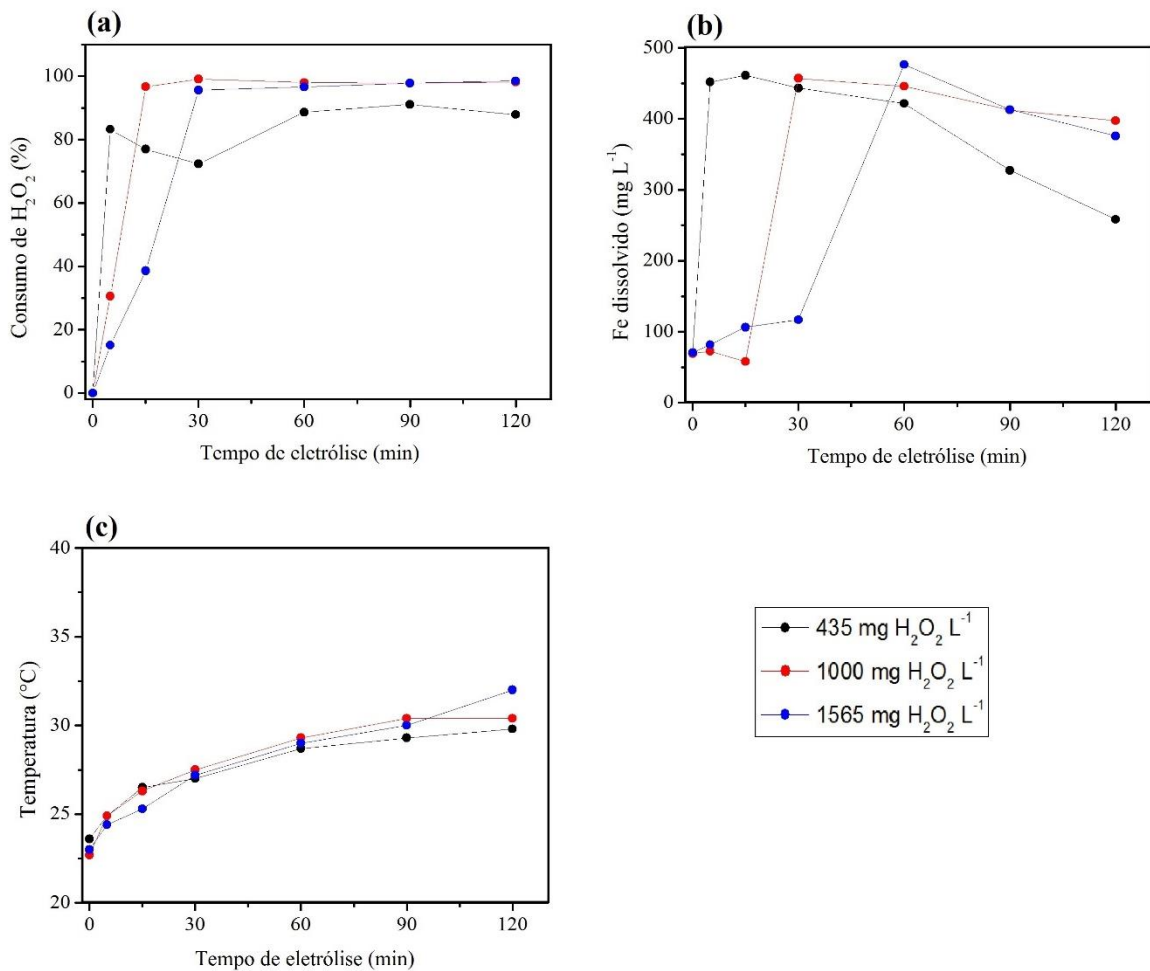
Observou-se remoções semelhantes para as concentrações iniciais investigadas de  $H_2O_2$  de aproximadamente 80% para os parâmetros (%) cor e turbidez aos 60 minutos de eletrólise.

Para a remoção da (%) abs. 254 nm do LAS verificou-se uma elevada eficiência do processo EF em concentração de  $H_2O_2$  de 1000 mg  $L^{-1}$ , alcançando um resultado de aproximadamente 80% em 60 minutos de eletrólise. No entanto, para a menor e maior concentrações investigadas de  $H_2O_2$  (435 e 1565 mg  $L^{-1}$ ) foi verificada uma baixa eficiência para o processo EF, alcançando um resultado de aproximadamente 40 e 55%, respectivamente. Isto pode estar relacionado a fatores como: concentração insuficiente de  $H_2O_2$  para a formação dos radicais hidroxilas e excesso de  $H_2O_2$  no meio acarretando na formação de radicais hidroperoxila, conforme descrito no item 2.5.

A concentração inicial de  $1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  obteve uma boa remoção de todos os parâmetros (abs. 254 nm, cor e turbidez) atingindo valores entre 80 e 90%, em tempo de eletrólise de 15 min. Destaca-se que as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 435 e  $1565 \text{ mg L}^{-1}$  obtiveram uma remoção próxima para os parâmetros cor e turbidez apenas a partir dos 60 minutos de eletrólise, evidenciando sua menor eficiência no processo EF.

Para estas condições foi investigado o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado, Fe dissolvido e a temperatura do LAS utilizando o processo EF, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Avaliação do (a) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) ferro dissolvido e (c) temperatura em função do tempo de eletrólise, mantendo a intensidade de corrente fixa em 2,5 A e variando a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

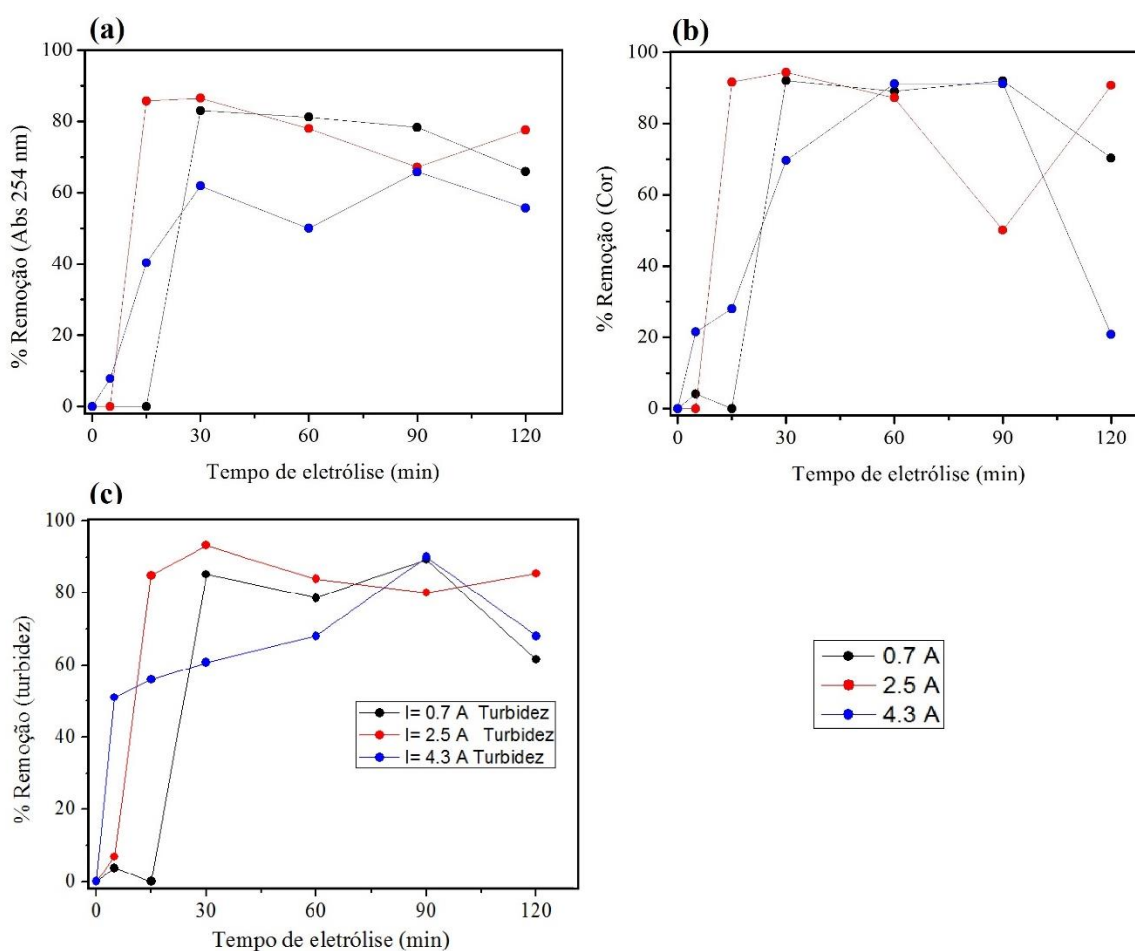
O  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado foi consumido quase em sua totalidade em 60 min de eletrólise para todas as condições testadas, apresentando maiores taxas de consumo nos primeiros 30 min de reação. O Fe dissolvido no LAS obteve aumentos significativos nos tempos iniciais de reação



para todas as condições investigadas, passando de aproximadamente  $70 \text{ mg L}^{-1}$  para valores próximos de  $450 \text{ mg L}^{-1}$ , com uma ligeira redução em tempos de reação maiores que 60 min, que pode estar associada à erros de medição, em concentrações menores do parâmetro analisado. O comportamento da temperatura não apresentou variação para as diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas, com um aumento de 22 para  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Portanto, a variação da temperatura não está relacionada à concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada.

Após isso, foram investigadas as remoções da abs. 254 nm, cor e turbidez em função da intensidade de corrente aplicada. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi fixada em  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e foram variadas as intensidades de corrente 0,7, 2,5 e 4,3 A, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Avaliação da remoção percentual de (a) abs. 254 nm, (b) cor e (c) turbidez em função do tempo de eletrólise, mantendo a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada fixa em  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e variando a intensidade de corrente aplicada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

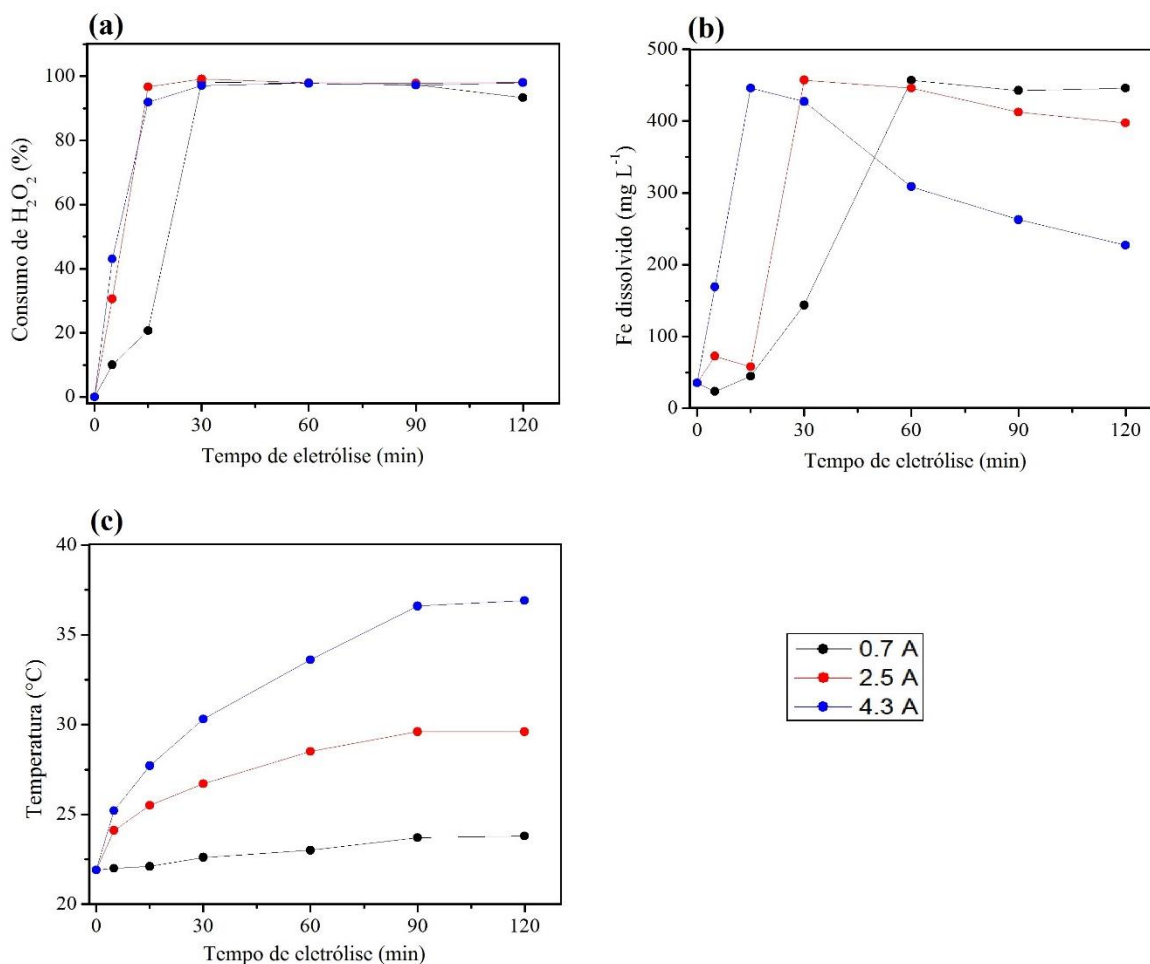
As intensidades de corrente 0,7 e 2,5 A apresentaram uma remoção semelhante para os parâmetros abs. 254 nm e turbidez em tempo de eletrólise de 60 min, atingido valores de

aproximadamente 80%, no entanto, a intensidade de corrente de 4,3 A obteve uma menor eficiência para este parâmetro, alcançando uma remoção de aproximadamente 50 a 60%.

Aos 60 minutos de tratamento também verificou-se uma semelhante eficiência do processo EF para a remoção (%) da cor para todas as intensidades de corrente investigadas, obtendo aproximadamente 90% de remoção.

Dentro disso, para estas condições também foi investigado o consumo de  $H_2O_2$  adicionado, Fe dissolvido e a temperatura do LAS utilizando o processo EF, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Avaliação do (a) consumo de  $H_2O_2$ , (b) ferro dissolvido e (c) temperatura em função do tempo de eletrólise, mantendo a concentração inicial de  $H_2O_2$  adicionada fixa em  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e variando a intensidade de corrente aplicada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todas as intensidades de corrente investigadas verificou-se um consumo de aproximadamente 100% do  $H_2O_2$  em aproximadamente 30 min de reação. Esse consumo pode

estar relacionado à degradação dos poluentes através do processo Fenton e a uma não geração significativa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , possivelmente devido à não injeção de oxigênio diretamente no processo (ver Equação 2).

Observou-se um aumento da concentração de Fe dissolvido de aproximadamente  $70 \text{ mg L}^{-1}$  para  $450 \text{ mg L}^{-1}$ , em 5 min de reação para a intensidade de corrente 4,3 A, 30 min para 2,5 A e 60 min para a intensidade de corrente 0,7 A. O aumento mais rápido da concentração de ferro para maiores intensidades de corrente aplicadas pode ser explicado por uma maior dissolução de íons de ferro do material do eletrodo nestas condições. Verificou-se ainda uma redução na concentração de ferro a partir de 30 min de reação para a intensidade de corrente 4,3 A, possivelmente decorrente da precipitação deste elemento com subprodutos gerados no processo.

A temperatura apresentou um aumento constante conforme as maiores intensidades de corrente utilizadas. Segundo Chen (2004), elevadas intensidades de corrente estão relacionadas ao aumento da temperatura da solução e têm como consequência um maior consumo e desgaste do eletrodo no processo, acarretando na diminuição da eficiência do processo utilizado.

Portanto, destaca-se o uso de menores intensidades de corrente, assim como uma concentração adequada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional, para que não ocorra seu excesso e consequente diminuição da eficiência do processo EF na descontaminação de poluentes, tais como os LAS.

## 5 CONCLUSÃO

Através da realização deste trabalho foi possível determinar as melhores condições de intensidade de corrente aplicada (A) e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pela aplicação de um DCCR no processo EF para a remoção da abs. 245 nm (compostos aromáticos) do LAS.

Concluiu-se que para a obtenção das melhores condições experimentais dentro dos parâmetros investigados, deve-se realizar a aplicação simultânea de uma intensidade de corrente próxima a 0,5 A e adição de uma concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de aproximadamente  $700 \text{ mg L}^{-1}$  em 60 minutos de eletrólise, uma vez que neste tempo de processo a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi consumido quase totalmente, tornando desnecessário a continuidade do processo.

Valores mais altos de intensidade de corrente, até 4,5 A também podem ser aplicados, desde que também seja adicionada uma concentração inicial mais elevada de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acarretando em custos maiores do processo, com energia e reagentes, além de uma maior geração de lodo no processo.

Embora os testes cinéticos realizados tenham apresentado resultados satisfatórios para a remoção de abs. 254 nm, outras variáveis do processo EF também poderiam ser avaliados a fim de melhorar a eficiência, tais como: o material dos eletrodos, a distância entre eletrodos, a área de eletrólise, a adição de oxigênio no meio reacional e o pH da solução.

Dentro disso, é possível verificar que a aplicação do processo EF vem despontando como um método alternativo e inovador para a minimização dos impactos ambientais causados pelo LAS em corpos receptores, no entanto, este processo apresenta desvantagens como seu alto custo de implantação, sugerindo-se seu uso como polimento final no tratamento de LAS, em um sistema integrado com processos biológicos e/ou físico-químicos convencionais.

## REFERÊNCIAS

- ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2005.
- ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2016.
- ADHIKARI, B., DAHAL, K. R., KHANAL, S. N. A Review of Factors Affecting the Composition of Municipal Solid Waste Landfill Leachate - **International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)**. v.3, I.5, 2014.
- ALMEIDA, L. C. et al. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 751–758, 1 out. 2012.
- ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA B., GRANATO A, C. MALPASS G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**. v. 11, n. 2, 2016.
- ARIENZO, M. et al. Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). **Chemosphere**, v. 44, n. 6, p. 1339-1346, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Classificação - NBR-8.419, 1992.
- ATMACA, E. Treatment of land fill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109-114, 2009.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BORBA, F. H. **Aplicação do processo Eletro-Fenton no tratamento de efluente de curtume**. 2012. 152 f. Tese de Doutorado (Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- BOUAFIA-CHERGUI, S; OTURAN, N; KHALAF, H; OTURAN, M. A. Parametric study on the effect of the ratios  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  and  $[H_2O_2]/[substrate]$  on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 45, p. 622-629, 2010.
- BRASIL. Instituto Nacional de Pesquisas Econômicas Aplicadas. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos – Relatório de Pesquisa**. Brasília, 2012.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 2010.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction. **Chemistry Chemical Reviews**, v.109, n.12, p.6570–6631, 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, p. 11-41, 2004.

FAN H.J., SHU H.Y., YANG H.S., CHEN W.C. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. **Science Total Environmental**, v. 361 (1-3), 25-37, 2006.

FERNANDES, A; PACHECO, M. J; CIRÍACO, L; LOPES, A. Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. **Journal of hazardous materials**, v. 199, p. 82-87, 2012.

GARCÍA, O; ISARAIN-CHÁVEZ, E; GARCIA-SEGURA, S; BRILLAS, E; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 224-234, 2013.

GARCIA-SEGURA, S; CAVALCANTI, E. B; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 588-598, 2014.

HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P., KENNEDY, C. Waste production must peak this century. **Nature**, 502, 615-617, 2013.

KHAN, S., FAISAL, M. N. An analytic network process model for municipal solid waste disposal options. **Waste Management**, v. 28, p. 1500-1508, 2008.

LABIADH, L; OTURAN, M. A; PANIZZA, M; HAMADI, N. B; AMMAR, S. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-Fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 297, p. 34-41, 2015.

MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F., YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174 p. 665–688, 2017.

MOHAJERI, S. et al. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1, p. 749–758, 15 abr. 2010.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, n. Supplement C, p. 161–171, 1 mar. 2016.

MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of  $H_2O_2$  in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Sci Total Environ.**, v. 409, p. 4141-66, 2011.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. **Waste Management[S.I.]**, v. 28, n. 10, p. 1876-1891, 2008.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. Supplement 2, p. S2567-S2574, 2017.

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

ROSALES, E; PAZOS, M; LONGO, M. A; SANROMÁN, M. A. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 62-67, 2009.

SALVADOR, T; MARCOLINO J. R. PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SEIBERT, D. et al. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462-4470, 1 out. 2017.

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32-40, 2015.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2002.

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

WORLD BANK, **What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management**. Urban Development Series Knowledge Papers. No. 15, 2012.

WU Y; ZHOU S.; YE X.; CHEN D.; ZHENG K.; QIN F. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter technology. **Process Safety Environmental Protection**. v. 89 (2), 112-120, 2011.

ZAZOULI, M. A. et al. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 3–3, 2012.

ZHANG, H. RAN, X. WU, X. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, n. Supplement C, p. 259–266, 30 nov. 2012.

ZOLFAGHARI, M. et al. Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 184, n. Part 2, p. 318–326, 15 dez. 2016.

ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X. L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of biofloculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**, v. 70, p. 35-41, 2004.