



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

ÉDINA JAÍNE FERNANDES

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA POR COMPLEXOS DE
FE(III)+EDTA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

CERRO LARGO

2017

ÉDINA JAÍNE FERNANDES

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA POR COMPLEXOS DE
FE(III)+EDTA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

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

**Orientador: Dr. Fernando Henrique Borba
Co-orientadora: Msc. Daiana Seibert**

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Fernandes, Édina Jaíne

Estudo da reação foto-Fenton induzida por complexos de Fe(III)+EDTA para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários/ Édina Jaíne Fernandes. -- 2017. 65 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Co-orientadora: Daiana Seibert.

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 (LAS) . 2. Processos Oxidativos Avançados (POAs). 3. Foto-Fenton Convencional. 4. Complexante Orgânico. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Seibert, Daiana, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

ÉDINA JAÍNE FERNANDES

ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA POR COMPLEXOS DE
FE(III)+EDTA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS

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

Orientador: Dr. Fernando Henrique Borba

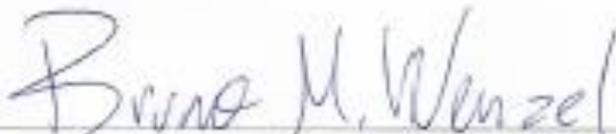
Co-orientadora: Msc. Daiana Seibert

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 21/11/2017.

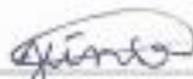
BANCA EXAMINADORA



Msc. Daiana Seibert – UFFS, Campus Cerro Largo



Prof. Dr. Bruno M. Wenzel – UFFS, Campus Cerro Largo



Msc. Junior Staudt- UNIOESTE, Campus Toledo

Dedico este trabalho aos meus pais pela compreensão, incentivo e apoio nessa caminhada. Aos demais familiares e a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma com minha formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais José Francisco Fernandes e Catarina Fernandes pelos ensinamentos, apoio e por sempre terem acreditado e incentivado meus ideais, além de serem os principais responsáveis por esta conquista.

Ao meu parceiro Juliano Reis pela compreensão, força, atenção, amizade e palavras de carinho.

Ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti, “*in memoriam*”, pela oportunidade em ter me introduzido à iniciação científica e ter me orientado durante dois projetos de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Borba pelo auxílio, confiança e orientação no projeto de pesquisa. Assim como, pela orientação, oportunidade, disponibilidade e o conhecimento compartilhado para a possível realização deste trabalho.

À Daiana Seibert pela co-orientação, auxílio e disponibilidade.

A todos os Professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária pelos ensinamentos, formação profissional, pessoal e apoio durante a graduação.

À colega e amiga Jandira Leichtweis, companheira nas jornadas de estudo e nas longas horas de laboratório, pela dedicação, amizade, disponibilidade e a grande ajuda durante a graduação.

Às colegas Camila Zorzo, Adriane Lys de Souza e Thaís Diel pela assistência e disponibilidade.

Aos colegas e amigos do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária pela amizade e companheirismo, pelas alegrias e ajuda desde o início da jornada acadêmica.

À minha amiga Paula pela colaboração e auxílio para o desenvolvimento deste trabalho.

À equipe técnica do laboratório da UFFS/Campus Cerro Largo - RS pelo apoio prestado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, *Campus Toledo* - PR, pela disponibilidade da Central Analítica.

Aos amigos e a todas as pessoas que se fizeram presente ao longo desta jornada, incentivando-me e transmitindo força para alcançar meus objetivos.

RESUMO

O presente trabalho visa estudar a reação foto-Fenton induzida com um complexante orgânico, o EDTA, a fim de determinar as melhores condições para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário (LAS), uma vez que a aplicação da reação foto-Fenton convencional gera inconvenientes, como a acidificação da solução, acarretando na redução dos compostos orgânicos. As reações do processo foto-Fenton-EDTA foram conduzidas em um fotorreator denominado SUNTEST, de escala laboratorial, em sistema batelada com recirculação. Avaliaram-se os parâmetros operacionais do processo, tais como, pH da solução, as concentrações dos reagentes íons de ferro e EDTA, consumo de H_2O_2 e quantidade de energia UV requerida para a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) no LAS. Os melhores resultados foram obtidos utilizando concentrações de 90 mg de Fe(III) L^{-1} e o pH da solução 7,8, pois este, possibilitou a permanência dos poluentes no LAS, estando disponíveis para oxidação, além de manter os íons de ferro dissolvidos, propiciando um meio reacional favorável para o processo oxidativo. Deste modo, obteve-se aproximadamente 40 % da redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm), consumindo cerca de 6.400 mg de H_2O_2 L^{-1} e requerendo 8,9 $Q_{UV}kJ L^{-1}$ de energia. Assim, pode-se observar que o processo foto-Fenton-EDTA apresenta-se como uma alternativa para o tratamento de contaminantes encontrados no LAS, minimizando os impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado deste em corpos receptores.

Palavras-chave: Lixiviado de Aterro Sanitário (LAS). Processos Oxidativos Avançados (POAs). Foto-Fenton Convencional. Complexante Orgânico.

ABSTRACT

The present work aims to study the induced photo-Fenton reaction with an organic complexant, EDTA, in order to determine the best conditions for the treatment of landfill leachate (LAS), since that application of conventional photo-Fenton reaction generates some inconveniences, such as acidification of the solution, leading to the reduction of the organic compounds. The reactions of the F-Fenton-EDTA process were carried out in a photoreactor called SUNTEST, laboratory scale, in batch system with recirculation. The operating parameters of the process, such as pH of the solution, iron ion and EDTA concentrations, H_2O_2 consumption, and the amount of UV energy required for the reduction of color and aromatic compounds (λ 254 nm) in the LAS. The best results were obtained employing concentrations of 90 mg of Fe(III) L^{-1} and solution pH 7,8, as it allowed the pollutants to remain in the LAS, being available for oxidation, besides keeping the iron ions dissolved, providing a favorable reaction medium for the oxidative process. Thus, approximately 40% reduction in color and aromatic compounds (λ 254 nm) was obtained, consuming about 6.400 mg H_2O_2 L^{-1} and requiring 8,9 $\text{Q}_{\text{UV}}\text{kJ L}^{-1}$ energy. Thus, it can be observed that the F-Fenton-EDTA process presents itself as an alternative for the mineralization of contaminants found in the LAS, minimizing the environmental impacts resulting from the inadequate discharge of this material into the recipient bodies.

Keywords: Landfill leachate (LAS); Advanced Oxidation Processes (POAs); Photo-Fenton Conventional; Organic Complexant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema do sistema fotocatalítico.....	32
Figura 2 - Correlação linear entre os valores observados (a) na redução da cor e (b) na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto.	40
Figura 3 - Gráfico de Pareto: influência da concentração de Fe(III) (mg L^{-1}) (w_1) e pH da solução (w_2) na redução da cor do LAS	41
Figura 4 - Gráfico de Pareto: influência da concentração de Fe(III) (mg L^{-1}) (w_1) e pH da solução (w_2) na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) do LAS	43
Figura 5 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no DCCR: (a) Redução da cor em função do pH da solução e $[\text{Fe(III)}]$ mg L^{-1} ; (b) Redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) em função do pH da solução e $[\text{Fe(III)}]$ mg L^{-1}	44
Figura 6 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pelas reações: processo F-Fenton-EDTA, cujas condições operacionais são 90 mg Fe(III) L^{-1} , pH 2,2; 5,0 e 7,8; e F-Fenton convencional com 90 mg Fe(III) L^{-1} e pH 2,8	46
Figura 7 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pela reação F-Fenton-EDTA. Condições operacionais: 90 mg Fe(III) L^{-1} , pH 2,2; 5,0 e 7,8	48
Figura 8 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pela reação F-Fenton-EDTA. Condições operacionais: 48, 90 e 132 mg Fe(III) L^{-1} , pH 5,0	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações de técnicas físico-químicas para o tratamento do LAS	23
Tabela 2 - Complexantes orgânicos indutores da reação F-Fenton convencional	29
Tabela 3 - Determinações analíticas	34
Tabela 4 - Níveis do POR estudados	35
Tabela 5 - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	36
Tabela 6- Caracterização do LAS concentrado (subproduto do tratamento por osmose reversa)	38
Tabela 7 - DCCR do processo F-Fenton-EDTA para o tratamento do LAS.....	39
Tabela 8 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (pH da solução (w_1) e Fe(III)(mg L^{-1}) (w_2)) para a redução da cor, com nível de significância de 95 % ($p < 0,05$)...	41
Tabela 9 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (pH da solução (w_1) e Fe(III)(mgL^{-1}) (w_2)) para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm), com nível de significância de 95 % ($p < 0,05$).....	42
Tabela 10 - Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) pelo processo F-Fenton-EDTA, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).....	43

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Mecanismo de reação Fenton	26
Equação 2 - Mecanismo de reação Fenton	26
Equação 3 - Mecanismo de reação Fenton	26
Equação 4 - Mecanismo de reação Fenton	26
Equação 5 - Mecanismo de formação do radical hidropoxila	27
Equação 6 - Quantidade de energia UV acumulada	33
Equação 7 - Modelo empírico polinomial de segunda ordem	36
Equação 8 - Modelo polinomial de segunda ordem para as respostas da redução da cor ($R_{\text{Fenton-EDTA}}^{\text{Cor}}$)	40
Equação 9 - Modelo polinomial de segunda ordem para as respostas da redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) ($R_{\lambda 254 \text{ nm}}^{\text{F-Fenton-EDTA}}$)	42

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnica
ABRELPE	Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Coletor Parabólico Concentrador
CTD	Carbono Total Dissolvido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EDTA	Etileno Diamina Tetra-Acético
F-Fenton	foto-Fenton
F-Fenton-EDTA	foto-Fenton induzido por EDTA
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
MSR	Metodologia das Superfícies de Resposta
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
\cdot OH	Radical Hidroxila
\cdot O ₂ H	Radical Hidroperoxila
pH	Potencial de Hidrogênio
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PERS	Plano Estadual de Resíduos Sólidos
POA	Processo Oxidativo Avançado
POR	Parâmetros Operacionais do Reator
Q _{UV}	Quantidade de energia UV acumulada por litro de efluente tratado
RS	Resíduos Sólidos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SSD	Sólidos Suspensos Dissolvidos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivos gerais	15
1.1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSUs).....	16
2.2	ATERROS SANITÁRIOS	18
2.3	CARACTERIZAÇÃO DO LAS E IMPACTOS AMBIENTAIS	19
2.4	TRATAMENTO DO LAS	21
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	24
2.5.1	Processo foto-Fenton convencional	25
2.5.2	Processo foto-Fenton induzido por complexantes orgânicos.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	AMOSTRAS DE LAS	31
3.2	REAGENTES E SOLVENTES	32
3.3	FOTORREATOR	32
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.5	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	34
3.6	PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR).....	35
3.7	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LAS	38
4.2	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)	39
4.3	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS F-FENTON CONVENCIONAL E F-FENTON-EDTA.....	45
4.3.1	Estudo da influência do pH da solução para reações F-Fenton-EDTA.....	48
4.3.2	Estudo da influência da concentração do íon de ferro para as reações F-Fenton- EDTA	50
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O crescimento urbano juntamente com o processo de industrialização e o incentivo ao consumo, como características básicas da sociedade moderna, são fatores que contribuem para o aumento da geração de resíduos sólidos. Estes possuem características altamente poluidoras e se não forem gerenciados e tratados de maneira adequada, podem causar danos ao meio ambiente e à qualidade de vida nos sistemas urbanos. Frente a este cenário, houve um aumento no desenvolvimento de políticas e tecnologias em relação à gestão e ao gerenciamento dos resíduos sólidos.

Neste contexto, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Lei Federal nº 12.305/2010), que subsidia órgãos competentes e licenciadores a aumentar suas exigências relativas à segregação, coleta, transporte e disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSUs). Com isto, instrumentos da PNRS tal como os Planos Estaduais de Resíduos Sólidos (PERS), têm sido implantados, fornecendo aos estados o conhecimento do panorama atual e o planejamento e execução de ações que busquem atender uma gestão ambientalmente adequada destes resíduos.

Tais instrumentos têm como conceito fundamental a separação prévia dos RSUs, enviando para a área do aterro sanitário primordialmente o resíduo orgânico. Porém, mesmo que isto proporcione um reaproveitamento agregando valor aos resíduos e uma redução do volume que é disposto no aterro sanitário, a geração de uma forma de potencial poluição permanece, o chorume ou lixiviado.

O chorume é o residual líquido do processo de degradação orgânica dos resíduos dispostos no aterro sanitário, os quais são percolados pelas águas de precipitações pluviométricas originando o lixiviado (OULEGO et al., 2015). Este, geralmente apresenta como características básicas altas concentrações de N-amoniaco, DBO₅, conteúdo orgânico e substâncias recalcitrantes que são de difícil degradação, estando em desacordo com as legislações ambientais CONAMA 357/2005, CONAMA 430/2011 e CONSEMA 128/2006. Dessa forma, requer tratamento antes de ser descartado no ambiente (CHRISTENSEN et al., 2001).

O tratamento do lixiviado de aterro sanitário (LAS) a partir de processos biológicos, que são atualmente os mais utilizados, não são totalmente eficazes devido à presença de substâncias recalcitrantes no LAS, que não são assimiladas facilmente pelos microrganismos responsáveis pela oxidação biológica, promovendo apenas uma mudança de fase durante o

processo (RENOU et al., 2008; MANENTI, 2013; SILVA et al., 2017). Assim, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) surgem como alternativa para a degradação dos poluentes recalcitrantes do LAS. Processos estes, que se baseiam na capacidade de geração de um poderoso agente oxidante, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), podendo promover a completa mineralização dos poluentes orgânicos persistentes (AMOR, 2015; DOUMIC, 2015; VEDRENNE et al., 2012; MALATO et al., 2002; OLER; MALATO; PÉREZ; 2011).

Dentre os POAs, destaca-se a reação foto-Fenton (F-Fenton) convencional, que é baseada na combinação de um agente oxidante (peróxido de hidrogênio (H_2O_2)) e um catalisador (íons ferrosos) em condições de pH ácido, combinados com a irradiação ultravioleta (UV). Porém, algumas pesquisas relatam a inviabilidade destes processos quando aplicados em efluentes com elevada carga de orgânicos suspensos, pois ao utilizar solução em pH próximo à neutralidade pode ocorrer a precipitação do Fe(III) devido a sua complexação com os próprios poluentes orgânicos, reduzindo-se assim a eficiência do processo. Além disso, a adição de reagentes para a acidificação da solução pode aumentar os custos do processo (MANENTI et al., 2014 a-b).

Deste modo, diferentes tipos de complexantes orgânicos têm sido estudados, tais como os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínio), EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético), com o intuito de minimizar estes efeitos e aumentar a eficiência do processo foto-Fenton, formando complexos fortes, estáveis e solúveis com o Ferro (III). (HUANG et al., 2012; MALATO et al., 2009; MANENTI et al., 2015 a,b; MONTEAGUDO et al., 2010; 2012; SERAGHNI et al., 2012).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo F-Fenton-EDTA na redução dos poluentes do LAS. Foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta (MSR) para identificar as melhores condições experimentais do processo F-Fenton-EDTA, tais como: pH da solução e concentração de Ferro (III) (mg L^{-1}). Foram monitorados como parâmetros resposta a de redução da cor (%) e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (%), em função da quantidade de energia UV requerida (Q_{UV}), variando de 0,2 a $8,9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em um módulo experimental denominado SUNTEST, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), descrito por Soares et al., (2014) e Manenti et al., (2015b).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Avaliar a eficiência do processo F-Fenton-EDTA aplicado na redução de poluentes de LAS.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e avaliar as composições químicas e físicas do LAS;
- Avaliar o comportamento da reação F-Fenton na presença do complexante EDTA na solução;
- Realizar testes preliminares para investigar as possíveis faixas de valores (Q_{UV} e pH da solução) e concentrações dos reagentes (Fe(III) e H_2O_2) dos parâmetros operacionais do processo F-Fenton-EDTA;
- Aplicar uma MSR para identificar as melhores condições experimentais do processo F-Fenton-EDTA;
- Avaliar a eficiência do processo F-Fenton convencional em relação ao processo F-Fenton-EDTA.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, serão discutidas as questões que envolvem a geração dos RSUs e a sua disposição final em aterros sanitários no Brasil. Em seguida, serão abordadas a caracterização do LAS e seus possíveis impactos ambientais no meio ambiente. Por último, reportar-se-á alguns processos aplicados no tratamento de LAS, com ênfase nas reações de oxidação Fenton na presença do complexante orgânico EDTA.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSUs)

Nas últimas décadas, o crescimento socioeconômico e a intensificação da produção de bens de consumo para suprir às necessidades da população não têm sido acompanhados pelo desenvolvimento de infraestrutura do país, de modo a evidenciar o aumento na geração de resíduos sólidos e a disposição inadequada dos mesmos. Isto se deve à nova era do conhecimento e da informação, que promove o surgimento de novas tecnologias a todo o momento e as diversas formas da mídia induzir os consumidores a descartar bens seminovos e adquirir novos produtos, assim como a redução do ciclo de vida dos produtos (PORTELLA; RIBEIRO, 2014; SILVA et al., 2017).

De acordo com a Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR/ABNT nº 10.004 (ABNT, 2004), resíduos sólidos (RS) são os resíduos que se encontram nos estados sólido e semissólido e resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição. Também estão incluídos os lodos oriundos de sistemas de tratamento de água, os gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, e determinados líquidos cujo lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água é inviável.

A busca de soluções para a destinação final de RS é um desafio na área ambiental, pois apresentam grande diversidade e complexidade quanto a suas características físicas, químicas e biológicas, sendo determinadas de acordo com sua fonte geradora. Tanto a composição quanto a quantidade de resíduos gerados são influenciados por fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais. A forma de manejo, tratamento e destinação dos RS alteram suas características de tal maneira, que podem causar riscos à saúde e ao meio ambiente (CAMPOS, 2011; MAUS et al, 2011; CASTILHOS JR et al., 2006).

Tendo em vista a grande quantidade de resíduos gerados e a preocupação com a gestão, gerenciamento e manejo correto destes, em 2010 foi instituída a Lei n. 12.305 - Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que estabeleceu a todos os municípios brasileiros sua adequação, até um prazo máximo de agosto de 2014, a implantação de um plano de gestão e gerenciamento municipal dos seus RSUs, criando mecanismos de redução, reutilização, reciclagem, compostagem, tratamento e coleta seletiva dos resíduos nos municípios, além da eliminação de lixões a céu aberto e substituição por aterros sanitários (BRASIL, 2010).

Vale salientar, que nem todos os municípios conseguiram atingir o prazo estipulado pela PNRS, então o Senado aprovou, em 2015, um Projeto Lei que prorroga o prazo para as cidades brasileiras adequarem sua gestão dos RSUs às regras da PNRS. Na prática, estende o limite da data para a extinção dos lixões nos municípios. As capitais e municípios de região metropolitana terão até 31 de julho de 2018 para acabar com os lixões. Os municípios de fronteira e os que contam com mais de 100 mil habitantes, com base no Censo de 2010, tinham um ano a mais para implementar os aterros sanitários. As cidades que têm entre 50 e 100 mil habitantes terão prazo até 31 de julho de 2020. Já o prazo para os municípios com menos de 50 mil habitantes será até 31 de julho de 2021 (SENADO FEDERAL, 2015).

De acordo com os dados do Panorama dos Resíduos Sólidos divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), a geração total de RSU no Brasil em 2015 foi de 79,9 milhões de toneladas, sendo que o índice de cobertura de coleta foi de 90,8 %. No mesmo ano, houve um aumento no índice de disposição adequada dos RSU em aterros sanitários, em que cerca de 58,7 % do coletado foram dispostos em aterros sanitários, aumento de 0,3 % em relação ao ano anterior. Entretanto, o volume de resíduos enviados para destinação inadequada também aumentou, com quase 30 milhões de toneladas de resíduos dispostos em lixões ou aterros controlados.

Os avanços percebidos na disposição final adequada de RSU ainda não são suficientes para reduzir o volume total de resíduos que são encaminhados para locais inadequados. Isto pelo fato de que mesmo o país possuindo a PNRS (Lei Federal 12.305/2010) e outras Leis que têm intensificado as exigências ambientais, cujos objetivos centrais estão em torno da proteção da saúde pública e da qualidade ambiental, mais de 3.300 municípios ainda fazem uso de unidades irregulares para destinação dos resíduos coletados (ABRELPE, 2015).

A preocupação em regularizar a disposição dos RSU nestes municípios, deve-se a proliferação de vetores e a liberação de gases tóxicos que são inalados pelas pessoas que

trabalham ou residem na área, gerando problemas sanitários de ordem pública. Isto, pela inexistência de um conjunto de sistemas e medidas necessárias para a proteção ambiental contra os danos causados por esta prática. Deve-se também à geração de um subproduto líquido da decomposição orgânica dos RSUs, denominado chorume, um passivo ambiental que promove a contaminação do solo e das águas subterrâneas.

2.2 ATERROS SANITÁRIOS

Os aterros sanitários são a forma mais adequada de disposição de RSU. Conforme a NBR N° 8.419 de 1992 (ABNT, 1992), o aterro sanitário de RSU consiste em uma técnica de disposição de RSU no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais. A técnica faz uso de princípios da engenharia para dispor os resíduos em menor área possível de forma planejada, cobrindo-os com uma camada de terra após uma jornada de trabalho ou em intervalos menores se for necessário.

Neste contexto, os aterros sanitários são o meio mais utilizado e de menor custo para a estocagem de RSU. Porém, mesmo que estejam estocados não quer dizer que estejam inativos. As condições de armazenamento, bem como influências de agentes naturais (chuva e microrganismos) ativam processos físicos, químicos e biológicos de transformação. Os elementos naturais são dissolvidos, a água desprende finas partículas e o principal responsável pela degradação dos resíduos é a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, ou seja, ocorre a formação de lixiviados e gás metano (CASTILHOS JR, 2003).

Entre as técnicas utilizadas em um aterro sanitário estão: a impermeabilização da base e das laterais, compactação e cobertura diária das células contendo resíduo, coleta e tratamento dos gases e coleta e tratamento do LAS e dispositivos de drenagem superficial que minimizem o fluxo de água para o interior da massa de resíduos. Estes procedimentos técnicos tem o intuito de evitar os efeitos negativos da deposição final dos RSUs, como a proliferação dos roedores, moscas, odor desagradável e contaminação do solo e lençol freático (MACEDO et al., 2004; MORAVIA, 2010).

Para tanto, é fundamental monitorar, durante a fase de operação, as águas do subsolo e águas superficiais, a quantidade e qualidade do LAS gerado, o biogás, os resíduos aterrados e os recalques resultantes da variabilidade de materiais e a compactação dos mesmos. Ademais, após o término das atividades, o aterro sanitário deve continuar a ser monitorado durante toda a vida ativa do sistema, ou então, até que as emissões atinjam padrões aceitáveis definidos

pelos órgãos ambientais competentes, com o objetivo de acompanhar o desempenho dos sistemas de proteção ambiental e garantir a segurança do sistema, de tal maneira, que não venha acarretar problemáticas ao meio ambiente e à população local (CASTILHOS JR et al., 2003).

Ainda que os aterros sanitários sejam o método mais simples e barato para destinação de RSU, esta técnica gera rejeitos que causam sérios impactos ambientais, sendo o principal destes o LAS (SILVA et al., 2017). Celere et al. (2007), definem o LAS como um líquido escuro com elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Sua composição físico-química é muito variável, dependendo dos fatores pluviométricos locais, o tempo de disposição e as características do protótipo.

Segundo Gomes (2005) e García et al. (1997), o LAS pode ser caracterizado como a parte líquida resultante da decomposição orgânica da massa de resíduos, que percola por meio desta através de fontes externas, como a chuva, carreando materiais dissolvidos e suspensos que constituirão a carga poluidora, obtendo assim, elevadas coloração e concentrações de compostos orgânicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, sais inorgânicos. Por este motivo, o LAS necessita de tratamento adequado antes de ser despejado nos corpos hídricos.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO LAS E IMPACTOS AMBIENTAIS

As características do LAS variam em função da localidade do aterro sanitário e do clima da região, como por exemplo, o volume de água precipitado e a quantidade de evapotranspiração. Dependem ainda, da natureza dos RSUs que são dispostos nas células do aterro sanitário, pois a composição desses varia muito, principalmente em função dos hábitos culturais, sociais e da situação econômica da população, tornando-se imprescindível sua caracterização para posterior disposição e tratamento adequados (AMOR, 2015; FERREIRA, 2010; LI et al., 2010; OULEGO et al., 2015; RENOUE et al., 2007; ZOLFAGHARI et al., 2016).

Outro fator importante diz respeito à idade do aterro sanitário, de modo a influenciar na composição química presente no LAS e conseqüentemente sua tratabilidade. O LAS é constituído basicamente de uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos (ANDRADE, 2002; FERREIRA, 2010; ZOLFAGHARI et al., 2016).

Os aterros sanitários recebem uma mistura de resíduos domésticos e comerciais, podendo-se assim, caracterizar o LAS como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos); macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-); metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas) (CHRISTENSEN et al., 2001; LI et al., 2017; MORAVIA, 2007; ZOUBOULIS et al., 2009; SILVA et al., 2015).

Além disto, o LAS apresenta elevados valores de cor (devido à presença de substâncias húmicas), turbidez, sólidos suspensos totais, dissolvidos e voláteis (SST, SSD e SSV, respectivamente), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) em função da constante concentração de material orgânico em decomposição, o que pode também ser apresentado através do teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito, compostos fenólicos e aromáticos e fosfatos. Devido a isto, o LAS é caracterizado como um potencial poluidor que pode contaminar o solo e as águas subterrâneas e superficiais (CHRISTENSEN et al., 2001).

O volume e a composição do LAS produzido variam consideravelmente ao longo da vida do aterro sanitário, de forma com que as características do LAS proveniente de um aterro sanitário com menos tempo de operação, sejam bem diferentes do oriundo de um aterro sanitário com mais tempo de operação e, conseqüentemente, com mais carga de resíduos (RENOU et al., 2008; FERREIRA, 2010).

O LAS pode ser subdividido em lixiviado jovem e lixiviado maduro. Denomina-se lixiviado jovem, o LAS que é produzido nos primeiros 4 anos de operação do aterro sanitário e é caracterizado por possuir elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, em decorrência da fermentação anaeróbia dos RSU nesta fase, tendo como subprodutos altos valores de poluentes orgânicos de característica ácida. Este LAS, possui elevada DQO, pH ácido, relação $\text{DBO}/\text{DQO} > 0,3$, alta concentração de ácidos graxos e de compostos nitrogenados. Já o lixiviado denominado maduro (após 4 anos de operação do aterro sanitário), possui pH alcalino, menor concentração de matéria orgânica biodegradável, elevada concentração de matéria orgânica refratária de difícil biodegradação (ácidos húmicos e fúlvicos), relação $\text{DBO}/\text{DQO} < 0,1$ e elevado teor de nitrogênio amoniacal (MCBEAN et al., 1995; RENOU et al., 2008; OTHMAN et al., 2010; GHAZI et al., 2014).

Decorrente dos processos de decomposição dos RSU dispostos nas células do aterro sanitário, os gases e líquidos produzidos são as principais fontes geradoras de impactos ambientais, trazendo riscos à saúde pública e aos ecossistemas. Na ausência de tratamento, o gás metano é liberado para a atmosfera e o efluente gerado, o LAS, que contém altas concentrações de matéria orgânica refratária e muitas vezes substâncias tóxicas, contamina o solo e conseqüentemente, as águas subterrâneas e superficiais, o que o faz ser reconhecido como um poluente extremamente agressivo ao meio ambiente (BARROS, 2013; CAMBA et al., 2013; LI et al., 2017).

Segundo Ferreira et al. (2006), o LAS apresenta substâncias altamente solúveis, principalmente elevada concentração de nitrogênio amoniacal, e quando lançado em corpos d'água, sem um tratamento anterior, pode reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido na água, causando a eutrofização dos corpos hídricos pela presença de nutrientes como nitrogênio e fósforo, alterando as condições do ambiente aquático de aeróbio para anaeróbio. Algumas substâncias presentes neste efluente podem ser tóxicas ou bio-acumulativas, agredindo alguns grupos de organismos aquáticos e até mesmo o ser humano (BARROS, 2013; MAUS et al., 2009).

Por este motivo, segundo Maia (2012), o LAS é reconhecido como um grande problema ambiental na atualidade, uma vez que sua destinação inadequada traz problemas de ordem sanitária, econômica e estética, o que torna necessária a sua tratabilidade antes de lançá-lo nos cursos d'água. Assim, implementar sistemas de tratamento para este tipo de efluente serve como medida de proteção ambiental e de manutenção do aterro sanitário, garantindo melhores condições sanitárias para a população (MORAVIA, 2007).

2.4 TRATAMENTO DO LAS

A eficiência dos processos de tratamento do LAS está relacionada com a idade do aterro sanitário, o tipo de resíduo que é depositado em suas células de disposição e o clima predominante da região. O tratamento do LAS representa um grande desafio devido à variação destas características, que tornam difícil a determinação e adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro sanitário nem sempre é aplicável para outro (GUIDOLINI et al., 2005).

Os processos de tratamento para o LAS mais utilizados e de baixo custo operacional são os processos biológicos, que utilizam microrganismos aeróbios ou anaeróbios, para

degradar a matéria orgânica presente no efluente. Este tipo de tratamento transforma os constituintes orgânicos em compostos estáveis, com uma remoção eficiente de DBO, DQO e nitrogênio amoniacal (BARROS, 2013; SILVA et al., 2017).

Como em um aterro sanitário jovem o lixiviado apresenta disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis de fácil remoção pelos microrganismos, baixa concentração de nitrogênio amoniacal e elevada concentração de ácidos graxos voláteis, o tratamento a partir de sistemas biológicos pode ser o mais adequado. Sendo este realizado, quando o lixiviado novo apresenta razão de DBO_5/DQO maior que 0,4 (MORAVIA, 2007; RODRIGUES, 2004; ZOLFAGHARI et al., 2016).

O tratamento é constituído por microrganismos que se proliferam na presença de poluentes com potencial energético, semelhante aos processos de autodepuração, reduzindo boa parte do conteúdo orgânico. Entretanto, este processo exige alto controle de parâmetros operacionais, como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido (OD). Os principais mecanismos de tratamentos biológicos são as lagoas aeradas, lagoas de estabilização, sistemas com lodo ativado, reatores anaeróbios, filtros biológicos e derivações (VON SPERLING, 2005; MARTINS, 2011; MÁXIMO, 2007).

Nos processos de oxidação biológica outras dificuldades também são comumente encontradas, entre os principais destacam-se: (i) a dificuldade no controle da população de microrganismos; (ii) o decréscimo da relação DBO_5/DQO , devido a oxidação dos compostos orgânicos resultando na permanência dos compostos recalcitrantes; (iii) a necessidade de um tempo relativamente longo de tratamento para que o efluente atinja os padrões aceitáveis; e (iv) e a presença de inúmeras moléculas não-biodegradáveis no efluente (SERAFIM et al., 2003; FLECK, 2003; RENOUE et al., 2008; VILAR et al., 2012).

Com isto, embora os processos biológicos apresentem custos competitivos, geralmente eles são pouco eficazes na degradação dos poluentes recalcitrantes presentes no LAS, o que constitui uma fração significativa do teor de matéria orgânica, impossibilitando atingir os padrões de lançamento em corpos receptores impostos pelas legislações brasileiras CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011. Estes fatores fazem com que a oxidação biológica nem sempre seja a mais recomendada, e mesmo quando se opta por esta, verifica-se a necessidade de integrá-la com técnicas avançadas de tratamento (SERAFIM et al., 2003; RENOUE et al., 2008; VILAR et al., 2012).

Neste contexto, os tratamentos baseados em oxidações biológicas geralmente possuem baixa eficiência em LAS proveniente de aterros sanitários mais antigos, pois o efluente é

resistente à biodegradação devido à presença de uma fração elevada de compostos orgânicos recalcitrantes, principalmente substâncias húmicas, indicando a necessidade de processos auxiliares que diminuam a sua recalcitrância (CASTILHO JR. et al., 2010; RODRIGUES, 2004; SILVA et al., 2017; ZOLFAGHARI et al., 2016). Portanto, os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para o tratamento de LAS com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para a redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN et al., 2002).

Os tratamentos baseados em processos físico-químicos são capazes de promover a degradação da matéria poluente refratária do LAS, reduzindo significativamente seu potencial poluidor. As técnicas de tratamento físico-químicas mais empregadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações de técnicas físico-químicas para o tratamento do LAS

Técnica	Estudos
Coagulação/floculação e adsorção	Silva (2009)
Filtração convencional	Castilhos Jr. et al., (2010)
Filtração por membranas	Tsilogeorgisa et al., (2007)
Osmose reversa	Zhang et al., (2013)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Existem vários estudos no Brasil e no mundo que utilizam processos de separação por membranas no tratamento de LAS (MORAVIA, 2010; DACANAL E BEAL, 2010; BRITO, 2013). Neste processo de filtração, são utilizadas membranas seletivas para separar o contaminante da fase líquida. Para tanto, requerem a aplicação de uma força para que o LAS permeie através dos poros da membrana sob pressão. O tamanho dos poros das membranas e a pressão de operação determinam o grau de retenção das impurezas coloidais ou dissolvidas. Os mais utilizados industrialmente são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) (MÁXIMO, 2007; PERTILE, 2013; RENOUE et al., 2008; HASAR et al., 2009).

Dentre as técnicas citadas, a mais difundida é a osmose reversa (OR), que opera de modo em que a membrana é seletivamente permeável para a água, removendo os contaminantes que permanecem dos processos de tratamento convencionais. Suas principais

vantagens são: a economia de energia pelo fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação, não necessita a adição de reagentes químicos e possibilita o processamento de soluções que contêm compostos termolábeis, pois operam a temperatura ambiente. Ao realizar a separação do contaminante da fase líquida, tem-se como resultado um solvente relativamente puro, geralmente água. Entretanto, resta uma solução rica em impurezas, o concentrado, que é um inconveniente passivo ambiental (ROCHA, 2003; TREBOUET et al., 2001; MÁXIMO, 2007; SOUZA, 2015).

Portanto, o mais indicado é que os processos de separação por membranas sejam viáveis apenas para o polimento do LAS após uma etapa de tratamento de oxidação avançada e/ou biológica, uma vez que o processo de separação por membrana apresenta somente uma separação do contaminante do líquido e os poluentes não são degradados. Já os processos de oxidação avançada (química) e biológica, encarregam-se de reduzir o conteúdo orgânico que expressará uma maior ou menor carga poluente do concentrado gerado no processo (ROCHA, 2003; STREIT, 2011; TREBOUET et al., 2001).

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), são conhecidos por apresentar uma tecnologia eficaz pra obtenção completa da degradação de compostos orgânicos e seus intermediários (CHENG et al., 2016; GIANNAKIS et al., 2016; LUTTERBECK et al., 2015; MALATO et al., 2009; MANENTI et al., 2014). São empregados no tratamento de águas de subsolo e superfície contaminadas, efluentes industriais, água potável, LAS e esgoto doméstico, uma vez que são processos eficientes na remoção de substâncias orgânicas de difícil degradação biológica e muitas vezes em baixa concentração (SILVA, 2009).

Além disto, podem ser uma alternativa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento, ou ainda serem utilizados como polimento final na remoção de compostos recalcitrantes. Há estudos que reportam a aplicação de POAs integrados aos sistemas biológicos de tratamento dos LAS, nos quais, dentre os POAs, estão os processos Fenton convencional (VILAR et al., 2011; VILAR et al., 2012; CHEMLAL et al., 2014; MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2016) e foto-Fenton solar (MORAIS, 2005; SILVA et al. 2013a, 2013b, 2013c, 2016; MALATO et al., 2009).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os POAs destacam-se dentre as tecnologias para o tratamento do LAS por apresentarem a capacidade de mineralizar compostos orgânicos persistentes, isto devido a sua habilidade de gerar espécies reativas de oxigênio, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes processos baseiam-se em reações químicas que envolvem espécies metálicas e oxidantes, responsáveis pela degradação da maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (DOUMIC, 2015; KUNZ et al., 2002; PIGNATELLO et al., 2006; ROMERO et al. 2016; SILVA, 2013).

Nestes processos, o $\cdot\text{OH}$ é gerado *in situ* e possui um elevado poder oxidante ($E^\circ=2,8$ V) (AZEVEDO; VIANNA; TÔRRES, 2008; CARBALLA et al., 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Além disto, é pouco seletivo e extremamente reativo, reagindo rapidamente com inúmeros substratos orgânicos, sendo 106 a 1012 vezes mais rápido que o ozônio. Entretanto, a velocidade da reação pode ser influenciada em soluções com pH básico devido à presença de carbonato e bicarbonato que atuam como sequestradores de $\cdot\text{OH}$, o que diminui a quantidade disponível destes em solução para efetuar a degradação dos compostos orgânicos, reduzindo-se assim, a velocidade da reação (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; MALATO et al., 2002; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), as principais vantagens dos POAs são: (i) os contaminantes são degradados por uma série de reações químicas e não ocorre simplesmente uma mudança de fase; (ii) possuem capacidade de transformar compostos refratários em compostos biodegradáveis (iii) são muito usados para degradar compostos refratários a outros tratamentos; (vi) podem ser usados em integração com outros processos (pré e pós-tratamento); (v) geralmente resultam na mineralização completa do poluente; (vii) tem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; (viii) em alguns casos, consomem menos energia, acarretando menor custo; e (viii) possibilitam tratamento *in situ*.

2.5.1 Processo foto-Fenton convencional

Dentre os POAs, tem-se o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ /ausência de UV), baseado na combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante e sais de ferro como agente catalítico para a geração de $\cdot\text{OH}$ em condições ácidas ($\text{pH} \cong 3$). No primeiro ciclo deste processo, a combinação entre o oxidante e o catalisador leva à oxirredução de Fe(II) a Fe(III) e a produção de $\cdot\text{OH}$. Devido à presença de grande quantidade de Fe(II) na solução, há uma

rápida oxidação dos poluentes orgânicos que é atribuído á produção de $\cdot\text{OH}$ (HARTMANN et al., 2010; LI et al., 2012; MAEZONO et al., 2011; MIRZAEI et al., 2017).

Após esta etapa, o Fe(III) reage com o H_2O_2 , regenerando-se à Fe(II) em um ritmo lento e produz radicais hidropoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$). A partir disto, no segundo ciclo de reação, o consumo de íons de Fe(II) e a geração de Fe(III) promovem a diminuição da taxa de reação, devido a presença de $\cdot\text{O}_2\text{H}$ da etapa anterior, que são oxidantes fracos ($E^\circ = 1.65 \text{ V}$) em comparação com os $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) e têm uma baixa taxa de produção (LITTER e QUICI, 2010; ROMERO et al., 2016).

Deste modo, para aumentar seu poder oxidante, submete-se a irradiação com luz solar ou uma fonte de luz artificial (UVC/UVA/UV-vis) ao processo, na faixa de radiação entre 254 e 700 nm, denominando-se processo foto-Fenton (F-Fenton) convencional ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$). Neste, ocorre a excitação molecular dos compostos metálicos, promovendo o aumento da velocidade de seus ciclos de oxirredução e regeneração, de modo a elevar a eficiência e a velocidade da reação (BOCZKAJ ; FERNANDES, 2017; MIRZAI et al., 2017).

Portanto, quando complexos de Fe(II) são oxidados por H_2O_2 e irradiados, ocorre o primeiro ciclo de oxi-foto-redução do Fe(II) para Fe(III) e geração de radicais hidroxila. O Fe(III) reage com o H_2O_2 , estimulando a regeneração do Fe(III) para Fe(II), de modo a contribuir com a aceleração na produção de radicais hidroxila adicionais, tornando o processo eficiente para a degradação de moléculas recalcitrantes em compostos biodegradáveis (CARRA et al., 2014; HASSEMER, 2006; MALATO et al., 2009; MORAIS, 2005; PIGNATELLO et al., 2006; ROMERO et al., 2016). Este mecanismo é apresentado nas Equações 1 à 4 a seguir:



Para que o processo F-Fenton convencional obtenha resultados efetivos na degradação dos poluentes presentes no LAS, algumas variáveis devem ser avaliadas, como o pH da solução, as concentrações dos reagentes Fe(II) (catalisador) e H_2O_2 (oxidante) e a radiação UV:

- a) O pH da solução é um fator importante devido a solubilidade dos íons de ferro na solução, uma vez que para sistemas homogêneos é necessário que o catalisador esteja dissolvido. Isto interfere na degradação dos compostos orgânicos, pois a eficiência do processo depende da forma química do íon de ferro, de modo que espécies de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ podem ser formadas quando trabalha-se com solução em pH alcalino, e estas apresentam pouca atividade e praticamente não reagem com o H_2O_2 , diminuindo a produção de $\cdot\text{OH}$. Além disto, o H_2O_2 torna-se instável, podendo se decompor, ocasionando a redução da sua eficiência de oxidação. Valores de pH próximos a 3, são considerados ideais para o processo, pois evitam a precipitação de íons catalíticos, que se dá a partir de $\text{pH} > 4$ (CARRA et al., 2014; CLARIZIA et al., 2017; CRUZ, 2000; MANENTI, 2013; PARK, CHO, CHANG, 2006; PIGNATELLO et al., 2006; SOARES et al., 2015).
- b) A concentração de íon de ferro deve ser otimizada para garantir que todos os fótons UV sejam transferidos para a solução, foto-ativando o catalisador e assim adquirir maiores taxas de oxidação. Portanto, soluções muito coloridas absorvem mais fótons UV Vis, necessitando de maiores concentrações de íon de ferro para atingir a quantidade suficientemente para a sua foto-ativação. Uma vez que, em excesso, diminui a sua própria ativação e reduz a velocidade da reação. Já em menores concentrações, podem ser insuficientes para a adequada produção de $\cdot\text{OH}$ reativos (MALATO et al., 2009; MANENTI, 2013; SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2015, NOGUEIRA et al., 2007; ZAPATA et al., 2009).
- c) O oxidante (H_2O_2) também deve ter sua concentração monitorada na reação, porque em excesso ocorre perda da eficiência do processo. Segundo Parra et al. (2000), o excesso de peróxido de hidrogênio pode reagir com o $\cdot\text{OH}$, competindo com o poluente orgânico e resultar na produção do $\cdot\text{O}_2\text{H}$ (NOGUEIRA et al., 2007), o qual é menos oxidante (Equação 5).



Este radical é menos reativo, o que torna a reação mais lenta para a degradação dos compostos orgânicos. Além de eventualmente poder ocorrer reações em série entre os próprios radicais e reduzir a capacidade oxidativa (BYBERG et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2007; PARRA, 2000; PARK, CHO, CHANG, 2006).

- d) A radiação UV acelera o processo de degradação dos poluentes orgânicos nas reações Fenton, denominada assim reação F-Fenton convencional, que é oriundo da produção de $\cdot\text{OH}$ por decomposição catalítica de H_2O_2 em meios ácidos e sob irradiação. A vantagem dessa reação é a de ser sensível a radiação UV-visível e até mesmo solar, podendo ser processada com radiação da faixa de 254 a 700 nm (MALATO et al., 2009; MIRZAEI et al, 2017; PACHECO, 2004; PIGNATELLO, 1992).
- e) Em temperaturas superiores a 40-50°C ocorre a diminuição da eficiência do processo devido a formação de $\cdot\text{O}_2\text{H}$, pois o H_2O_2 pode se decompor em oxigênio e água (KOLTHOFF; MEDALIA, 1949; MANENTI et al, 2014; 2015a).

Estudos referentes ao tratamento do LAS relatam o desempenho superior do processo F-Fenton convencional em relação ao processo Fenton, ao ser introduzido irradiação ultravioleta ao processo, o que promoveu o aumento na produção de $\cdot\text{OH}$ com a adição de quantidades menores de ferro e reduziu-se a geração de lodo no final do processo (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; MORAIS; ZAMORA, 2005; KIM; VOGELPOHL, 1998; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Por este motivo, busca-se estudar cada vez mais o processo F-Fenton convencional para o tratamento de LAS, que além das vantagens citadas anteriormente, tem a possibilidade de operar à temperatura ambiente e pressão atmosférica e fazer uso da luz solar como fontes naturais de energia, aliando-os ao menor custo; é um sistema homogêneo de possível integração a outros processos; utiliza reagentes que não são tóxicos e apresenta elevada cinética de reação (EXPÓSITO et al., 2016; HASSEMER, 2006; MACHULEK JR et al., 2012; PALÁCIO, 2009; SOTORRIVA, 2006).

Todavia, mesmo que o processo F-Fenton convencional apresente vantagens superiores ao processo Fenton, a necessidade de acidificação do efluente é um dos maiores inconvenientes atribuídos a esta reação, devido ao custo relacionado ao consumo de reagentes para a acidificação e posterior neutralização, assim como à possível geração de lodo contaminado, tratamento e disposição final (HASSEMER, 2006; MALATO et al., 2009; MOTA et al., 2009; PALÁCIO, 2009; ROMERO et al., 2016; SILVA, 2013; SOTTORIVA, 2006).

Outra problemática refere-se à diminuição das taxas de reação do processo F-Fenton convencional quando este é conduzido em pH alcalino, o que pode ser relacionado com a precipitação de íons de ferro que não reagem com o H_2O_2 , inibindo os processos de oxi-foto-redução do Fe(II) e produção de $\cdot\text{OH}$, assim como a degradação da matéria orgânica. Além

disto, efluentes com elevadas concentrações de poluentes suspensos, sofrem a formação de complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânicos, ou mesmo pela precipitação do íon de ferro como fosfatos, resultando em menor eficiência e taxa de reação. Desta forma, os complexantes orgânicos surgem como uma alternativa para a diminuição das limitações do processo e aumentar a eficiência das reações F-Fenton convencionais (CARRA et al, 2014; MANENTI et al., 2014; MONTEAGUDO et al., 2010; VILAR et al., 2011 e 2012; ROMERO, 2016; SOARES et al., 2014).

2.5.2 Processo foto-Fenton induzido por complexantes orgânicos

Diferentes tipos de complexantes orgânicos têm sido estudados como indutores da reação F-Fenton convencional. Destes, os principais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Complexantes orgânicos indutores da reação F-Fenton convencional

Complexante orgânico	Pesquisadores
Ácido oxálico	Manenti et al., (2015a); Monteagudo et al., (2012)
Ácido cítrico	Manenti et al., (2015a); Seibert et al., (2017)
EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínio)	Manenti et al., (2015a); Clarizia et al., (2017)
EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético)	Seibert; Manenti, (2016); Seibert et al., (2017)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A importância da utilização destes complexantes orgânicos nas reações F-Fenton convencionais se deve ao fato de serem capazes de complexar o ferro, mantendo-o solúvel por maior tempo na reação, favorecendo o processo de oxidação dos poluentes e assim formando compostos ferricarboxílicos (ferrioxalato, ferricitrato, Fe(III)+EDTA e Fe(III)+EDDS) (PÉREZ et al., 2002; MANENTI et al., 2015a).

Assim sendo, os complexantes orgânicos favorecem a formação de complexos mais fortes, estáveis e solúveis com o íon de Fe(III), possibilitando: evitar a formação de complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico; um maior rendimento quântico de fotorredução por absorverem uma fração maior da radiação;

obter maior produção de complexos férricos solúveis; permitir a dissolução do íon de ferro em pH alcalino devido a sua maior solubilidade, possibilitando a reação sem a necessidade de acidificação; e por fim promover uma rápida regeneração de Fe(III) após o primeiro ciclo de oxidação do H_2O_2 , aumentando a produção de $\cdot OH$ e acelerando a eficiência do processo (NOGUEIRA et al., 2007; MALATO et al., 2009; MONTEAGUDO et al., 2010 e 2012; SOARES et al., 2015; DURÁN et al., 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentada a metodologia empregada, bem como os materiais utilizados na realização da pesquisa. Os procedimentos analíticos e experimentais foram realizados no Laboratório de Efluentes e de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *Campus* de Cerro Largo / RS.

3.1 AMOSTRAS DE LAS

As amostras de LAS foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada na zona rural do município de Giruá, região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Nela são dispostos os RSU, previamente triados, de 30 municípios circunvizinhos da região, sendo que, nas células de disposição, são enviados apenas os resíduos orgânicos. A sua concepção global atende aos mais modernos quesitos de engenharia, de processos e parâmetros legisáveis impostos pelas agências regulamentadoras de tais atividades. O aterro sanitário atende aos padrões da legislação ambiental, possui impermeabilização de fundo, sistema de drenagem de percolado e sistema de drenagem e reaproveitamento de gases.

O chorume produzido é lixiviado até os drenos que o encaminham para um sistema de tratamento de LAS alternativo baseado na separação por membranas, nanofiltração, seguida de osmose reversa. Porém, mesmo que este sistema de tratamento seja eficiente, uma vez que, promove a obtenção de água tratada, passível de atendimento a todas as legislações pertinentes, há a permanência de um subproduto líquido, o concentrado, que possui características mais poluentes que as iniciais, representando um problema ambiental.

Além disto, ele é acumulado e armazenado em grande volume em um tanque de estocagem, que mesmo impermeabilizado, continua apresentando riscos ao meio ambiente, requerendo assim, o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de reduzir seus conteúdos poluentes para uma destinação adequada.

Em vista desta problemática, o LAS concentrado foi selecionado como o objetivo de estudo deste trabalho, embasado na necessidade de tratamento e destinação final. As amostras tratadas pela reação F-Fenton-EDTA e F-Fenton convencional foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

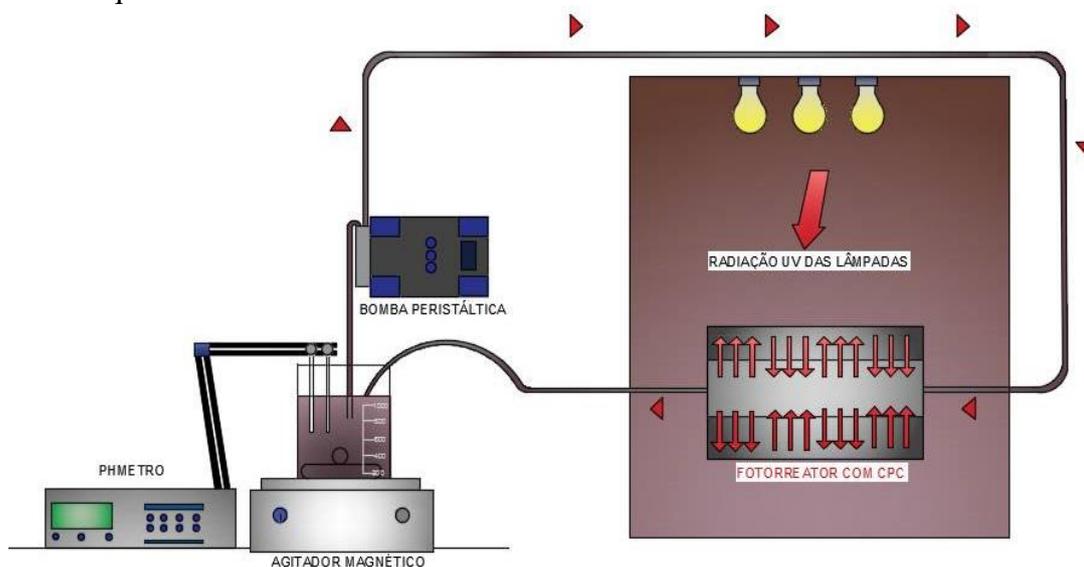
3.2 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. A água destilada foi produzida através um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007); Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) foram utilizados para ajustar o pH das amostras, quando necessário; Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm^{-3}) e cloreto de Fe(III) hexa-hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Merck) como reagentes Fenton; EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, Dinâmica) como complexante orgânico; Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) foi empregado para as determinações de H_2O_2 . Ácido acético (Panreac, 99,5%), 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$, Fluka, 99%) e ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, Synth, 176,13%), foram para as determinações de Fe total dissolvido.

3.3 FOTORREATOR

Para estudar os parâmetros operacionais das reações F-Fenton convencional e induzida com complexante orgânico EDTA (F-Fenton-EDTA) (concentração de íon de ferro e ácido orgânico, consumo de H_2O_2 , pH e temperatura da solução, energia UV requerida e vazão) os experimentos foram realizados em um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares et al., (2014) e Manenti et al., (2015b), com irradiação UV artificial. Um desenho esquemático do protótipo pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1- Esquema do sistema fotocatalítico



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

O protótipo é composto por: uma caixa de madeira (80 x 80 x 50 cm) revestido internamente por um material refletor em inox polido; três lâmpadas de alta pressão de vapor de mercúrio (Phillips, 500 W) como fonte de radiação UV, fixadas na parte superior a 30 cm de distância da solução irradiada. No seu interior, um reator tubular em borossilicato (“*cutoff*” a 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 160 mm e espessura de 1,8 mm) foi colocado sobre um coletor parabólico concentrador (CPC) com 0,023 m² de área iluminada, com refletores de alumínio anodizado focados para o reator. No exterior posicionou-se: um recipiente de vidro com capacidade de 1 L sobre um agitador magnético (Centaurus, modelo CAMA - 15) para assegurar a homogeneização completa da solução no interior do recipiente de vidro; e uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC 100) para promover a recirculação da solução entre o CPC e o recipiente de vidro. Todos os tubos e conexões eram de teflon. Também se utilizou um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, HI 3221).

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o estudo das reações F-Fenton utilizando o sistema de escala laboratorial, um recipiente de vidro de 1 L foi preenchido com LAS concentrado e conectado ao fotorreator por conectores de teflon, posicionado no centro focal do CPC. Após, ajustou-se o pH do LAS para os valores requeridos (2,2; 3,0; 5,0; 7 ou 7,8) e coletou-se uma nova alíquota. Então, acionou-se a bomba peristáltica mantendo uma taxa de fluxo de 0,63 L min⁻¹ dentro do sistema fechado. O fotorreator foi coberto por papel alumínio e em seguida acenderam-se as três lâmpadas, proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis de cerca de 9 WUV m⁻², medidos pelo sensor UV no centro do fotorreator.

No sistema fechado, uma fração (27%) do total de lixiviado permaneceu dentro do fotorreator durante 0,43 minuto, e constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 minutos.

A quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$, J L⁻¹) por unidade de volume de LAS no interior do reator, no intervalo de tempo Δt , foi estimado pela Equação 6, descrita por Mallato et al., (2002).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (6)$$

em que t_n (s) é o tempo correspondente para o número n de amostras, V_t (L) é o volume total no reator, A_r (m^2) é a área superficial iluminada do coletor e $\overline{UV}_{G,n}$ é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo Δt_n (s).

Após um curto período de transferência de energia UV e conseqüentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de $\approx 20 - 40^\circ C$). Antes de iniciar as reações, adicionou-se o EDTA e os íons catalíticos de ferro ao LAS em concentrações pré-estabelecidas 1:1 M (HUANG et al., 2012) e recolheu-se uma alíquota após cada etapa (≈ 5 min.) para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definido (48, 60, 90, 120 ou 132 mg Fe L^{-1}), descontando-se a concentração de íon de ferro existente no LAS. Para a reação F-Fenton convencional, o EDTA não foi adicionado.

Deu-se início a cada reação quando retirou-se o papel alumínio do fotorreator e adicionou-se a primeira dose de H_2O_2 (500 mg L^{-1}) ao LAS. Periodicamente, recolheram-se alíquotas de amostras tratadas para monitorar a quantidade de H_2O_2 residual. A concentração de H_2O_2 foi mantida entre 100 e 500 mg $H_2O_2 L^{-1}$ durante toda a reação, adicionando certas quantidades para compensar o consumido, como determinado por análises durante todo o experimento. A fim de determinar o melhor desempenho do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas.

3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos da solução do LAS foram realizadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Determinações analíticas

Parâmetro	Método	Equipamento
H_2O_2	Espectrométrico	Espectrofotômetro UV-Vis (TSE 201)
Ferro dissolvido	Colorimétrico	Espectrofotômetro UV-Vis (TSE 201)
Cor	Espectrométrico	Espectrofotômetro UV-Vis (TSE 201)
Compostos aromáticos (254 nm)	Espectrométrico	Espectrofotômetro UV-Vis (TSE 201)
pH	Potenciométrico	pHmetro (HANNA, HI 3221)
Temperatura	Potenciométrico	pHmetro (HANNA, HI 3221)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Realizou-se a determinação da concentração de H_2O_2 por espectrofotometria, com absorbância detectada a 450 nm, utilizando-se o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005). Método baseado na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. Determinou-se a concentração do íon de ferro através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina, que baseia-se na complexação do cátion Fe(II) com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm. Para a determinação do Fe total, realizou-se uma redução do cátion Fe(II) a Fe(III) através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988). A cor 1:50 (Pt-Co) e os compostos aromáticos (λ 254 nm) foram determinados pelo método de Espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201) (TSE 201) (APHA, 2005). O pH da solução e a temperatura foram determinados com um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221).

3.6 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

É fundamental que seja realizada a determinação das melhores condições dos parâmetros operacionais do reator (POR) para obtenção da melhor eficiência do processo F-Fenton-EDTA no tratamento do LAS. Deste modo, os POR foram realizados através de experimentos delineados conforme o Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR), que consiste no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (BARROS NETO et al., 1996). As Tabelas 4 e 5 apresentam a performance dos experimentos realizados no DCCR.

Tabela 4 - Níveis do POR estudados

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
pH da solução	w_1	2,2	3	5	7	7,8
Fe(III) ($mg L^{-1}$)	w_2	48	60	90	120	132

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Tabela 5 - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Experimento	Coeficientes	
	w_1	w_2
1	-1	1
2	-1	-1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$\sqrt{2}$	0
9	$-\sqrt{2}$	0
10	0	$-\sqrt{2}$
11	0	$\sqrt{2}$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Diante das respostas obtidas em testes preliminares, assim como reportadas em pesquisas como Seibert et al. (2017) e Silva et al. (2017), foram determinados os POR e as faixas e/ou níveis a serem estudados, sendo eles: pH da solução (2,2 – 7,8) e concentração de Fe(III) (48 – 132 mg L⁻¹), codificadas como w_1 e w_2 , respectivamente. Foram consideradas como parâmetros resposta a redução da cor (%) e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (%), com uma performance experimental de 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e triplicatas no ponto central, totalizando 11 experimentos, realizados de forma aleatória (ver Tabelas 4 e 5).

3.7 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Para determinar as melhores condições do processo F-Fenton-EDTA na redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) do LAS dentro das faixas e/ou níveis avaliados, aplicou-se uma MSR. Baseado em uma análise estatística seguido da modelagem do conjunto

de dados experimentais obtidos no DCCR. Os dados foram ajustados de acordo com um modelo empírico polinomial de segunda ordem (ver Equação 7).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i w_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} w_i^2 + \sum_i \sum_{i < j} a_{ij} w_i w_j \quad (7)$$

em que R é a resposta experimental, w_i e w_j o conjunto das variáveis independentes (VIR) do processo F-Fenton-EDTA, a_0 a constante, a_i é o conjunto de coeficientes dos termos lineares, e a_{ij} o conjunto de coeficientes de ponderação que representa os vários tipos de interação entre os valores das VIR.

Analisou-se o ajuste dos valores observados (experimental) da redução da cor (%) e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (%) em função dos valores previstos (modelo polinomial), conforme apresentado na Figura 2. A Estimativa de Efeitos (ver Tabela 8 e 9) foi realizada considerando todas as interações possíveis previstas no modelo de segunda ordem (coeficientes lineares (w_1 e w_2), quadráticos ($(w_1)^2$ e $(w_2)^2$)). E a partir da análise do gráfico de Pareto (ver Figuras 3 e 4), pode-se visualizar os efeitos das variáveis do processo.

A validação do modelo proposto e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares e quadráticos, assim como as interações entre estes foram obtidas por uma Análise de Variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança ($p < 0,05$) (ver Tabela 10). Para as variáveis dependentes, apresentou-se superfícies de resposta (3-D), delineando a influência do pH da solução e da concentração de Fe(III) no LAS (ver Figura 5).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais do processo F-Fenton-EDTA aplicado na degradação dos poluentes orgânicos presentes no LAS. Inicialmente será apresentada a caracterização do LAS concentrado. Posteriormente, os dados obtidos no DCCR e suas análises estatísticas, seguido da avaliação da cinética dos experimentos do DCCR, de modo a estudar a influência das principais variáveis operacionais (Fe(III) (mg L^{-1}) e pH da solução) no processo F-Fenton-EDTA para a redução dos parâmetros analisados, cor e compostos aromáticos (λ 254 nm).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LAS

A Tabela 6 apresenta as principais características do LAS concentrado.

Tabela 6- Caracterização do LAS concentrado (subproduto do tratamento por osmose reversa)

Parâmetros	Valor	Unidade
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Cor	301	mg Pt-Co L^{-1}
Turbidez	92	NTU
Sólidos Totais (ST)	7,5	g L^{-1}
Sólidos Suspensos (SS)	619	mg L^{-1}
Sólidos Voláteis (SV)	471	mg L^{-1}
Sólidos Fixos (SF)	273	mg L^{-1}
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO_5)	850	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
DBO_5/DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	mg C L^{-1}
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	mg C L^{-1}
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	mg C L^{-1}
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	mg N L^{-1}
Ferro total dissolvido (FTD)	15	mg Fe L^{-1}
Compostos aromáticos (λ 254 nm)	1,47	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Este efluente é oriundo da decomposição orgânica dos resíduos sólidos dispostos nas células do aterro sanitário, resultando em altos teores de carga orgânica expressa pelos altos

valores de COD, DQO, DBO₅ e nitrogênio (ver Tabela 6). Além disto, apresenta elevadas coloração e turbidez, assim como elevado valor de absorvância no λ máx correspondente aos compostos aromáticos simples (λ 254 nm).

A razão DBO₅/DQO < 0,4 expressa que o efluente possui baixa parcela de material biodegradável. A decomposição dos resíduos pode gerar subprodutos como o material orgânico e inorgânico coloidal (CID, NTD, FTD), absorvendo uma parcela de radiação, e elevando a coloração do LAS. Enquanto a alta condutividade, pH alcalino, e presença de frações de íon de ferro, representam a presença de componentes inorgânicos.

4.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

As variáveis operacionais (Fe(III) (mg L⁻¹) e pH da solução) foram investigadas quanto a sua influência na eficiência do processo F-Fenton-EDTA na redução dos parâmetros analisados, cor e compostos aromáticos (λ 254 nm). Esta redução ocorreu de 0,2 a 8,9 Q_{UV}kJ L⁻¹. Entretanto, para a MSR considerou-se as porcentagens de redução em 0,2 Q_{UV}kJ L⁻¹ (ver Tabela 7), devido ao comportamento semelhante das Q_{UV}kJ L⁻¹ superiores a esta para a redução dos parâmetros analisados, acarretando com isso a falta de significância dos parâmetros Fe(III) (mg L⁻¹) e pH da solução investigados.

Tabela 7 - DCCR do processo F-Fenton-EDTA para o tratamento do LAS

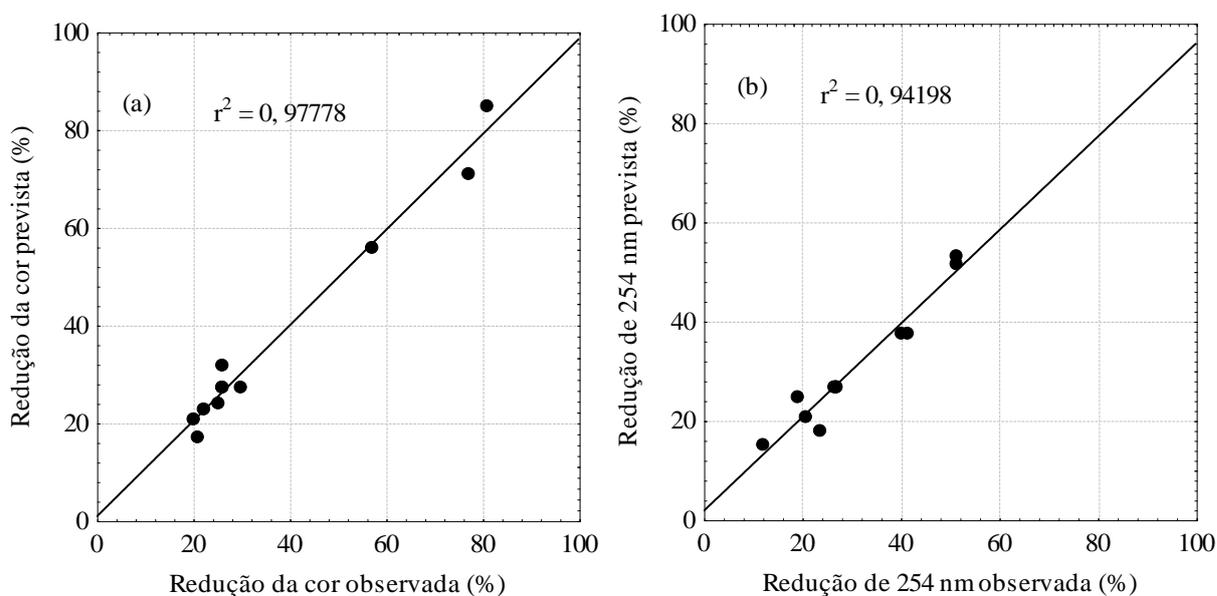
Exp.	Parâmetros Operacionais do Reator (POR)		Energia de 0,2 Q _{UV} kJ L ⁻¹	
	Fe(III) (mg L ⁻¹)	pH da solução	(%) Cor	(%) Compostos Aromáticos (λ 254 nm)
1	120	3,0	76,93	51,27
2	60	3,0	56,89	41,42
3	60	7,0	20,04	23,73
4	120	7,0	20,63	20,60
5	90	5,0	26,45	26,87
6	90	5,0	30,39	26,72
7	90	5,0	26,45	26,57
8	90	7,8	22,12	11,94
9	90	2,2	81,02	51,27
10	48	5,0	25,32	18,96
11	132	5,0	25,89	39,93

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

De acordo com a Tabela 7, é possível observar que os resultados obtidos pelo processo F-Fenton-EDTA apresentaram variações na redução da cor de 20 % a 81 % e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) de 20,60 % a 51,27 %. As melhores condições experimentais foram observadas em pH da solução de 2,2 e 90 mg Fe(III) L⁻¹.

Todos os dados experimentais foram interpretados de acordo com o modelo de 2ª ordem proposto (Equação 7), em que foi obtido um bom ajuste linear com os valores dos coeficientes de determinação para a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm), sendo $r^2 = 0,98$ e 0,94, respectivamente, conforme pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 - Correlação linear entre os valores observados (a) na redução da cor e (b) na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A Equação 8, representa de maneira empírica uma porcentagem de eficiência da descoloração de 98% do processo F-Fenton-EDTA aplicado no tratamento do LAS.

$$R^{\text{F-Fenton-EDTA}}_{\text{Cor}} = 27,26 - 22,17 w_1 + 13,64 (w_1)^2 + 2,82 w_2 + 0,38 (w_2)^2 - 4,75 w_1 \times w_2 \quad (8)$$

Os efeitos das interações entre as variáveis w_1 e w_2 do processo F-Fenton-EDTA em relação às respostas experimentais da redução da cor são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (pH da solução (w_1) e Fe(III)(mg L⁻¹) (w_2)) para a redução da cor, com nível de significância de 95 % ($p < 0,05$)

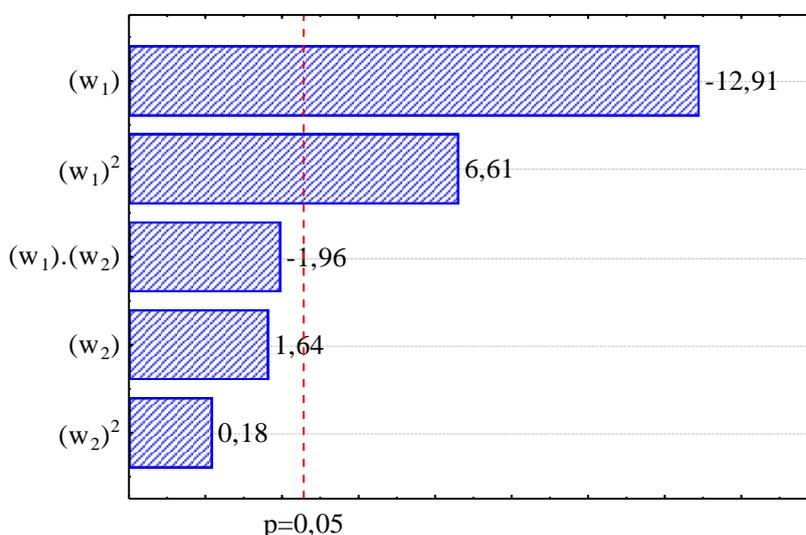
Ação dos parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão do Coeficiente	t_{exp}	p -valor
w_0	a	27,26	2,79	9,76	< 0,01
w_1	pH	- 22,17	1,71	-12,91	< 0,01
$(w_1)^2$	$(pH)^2$	13,64	2,06	6,61	< 0,01
w_2	$Fe(III)$	2,82	1,72	1,64	0,16
$(w_2)^2$	$(Fe(III))^2$	0,38	2,06	0,18	0,86
$w_1 \times w_2$	$pH \cdot Fe(III)$	- 4,75	2,42	-1,96	0,11

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Observa-se na Tabela 8, que os coeficientes da variável pH da solução (w_1) são linear (pH) e quadráticamente ($(pH)^2$) significantes na eficiência do processo F-Fenton-EDTA ($p < 0,01$). Já para a variável da concentração Fe(III) (mg L⁻¹) (w_2), o coeficiente do termo quadrático $(Fe(III))^2 = 0,38$ tem a menor influência sobre a redução da cor da solução ($p = 0,86$), sendo este não significativo ($p > 0,5$).

Para contextualizar a significância ($p < 0,05$) das variáveis w_1 e w_2 , elaborou-se a análise de Pareto (ver Figura 3), para visualizar a possível confirmação positiva da influência das variáveis do processo F-Fenton-EDTA na % de redução da cor.

Figura 3 - Gráfico de Pareto: influência do pH da solução (w_1) e da concentração de Fe(III) (mg L⁻¹) (w_2) e na redução da cor do LAS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Deste modo, o gráfico de Pareto afirma a influência positiva dos coeficientes linear e quadrático da variável pH da solução (w_1) para a redução significativa ($p < 0,05$) da cor do LAS.

Os valores dos efeitos das interações entre as variáveis w_1 e w_2 do processo F-Fenton-EDTA em relação às respostas experimentais da redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) são apresentados na Tabela 9 e na Figura 4. Além disto, de acordo com o valor da correlação linear (ver Figura 2), 94,2 % da eficiência na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) pode ser representada pelo modelo apresentado na Equação 9.

$$R^{\text{F-Fenton-EDTA}}_{\lambda 254 \text{ nm}} = 26,67 - 13,05 w_1 + 3,45 (w_1)^2 + 4,55 w_2 + 2,35 (w_2)^2 - 3,25 w_1 \times w_2 \quad (9)$$

Tabela 9 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (pH da solução (w_1) e Fe(III)(mgL⁻¹) (w_2)) para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm), com nível de significância de 95 % ($p < 0,05$)

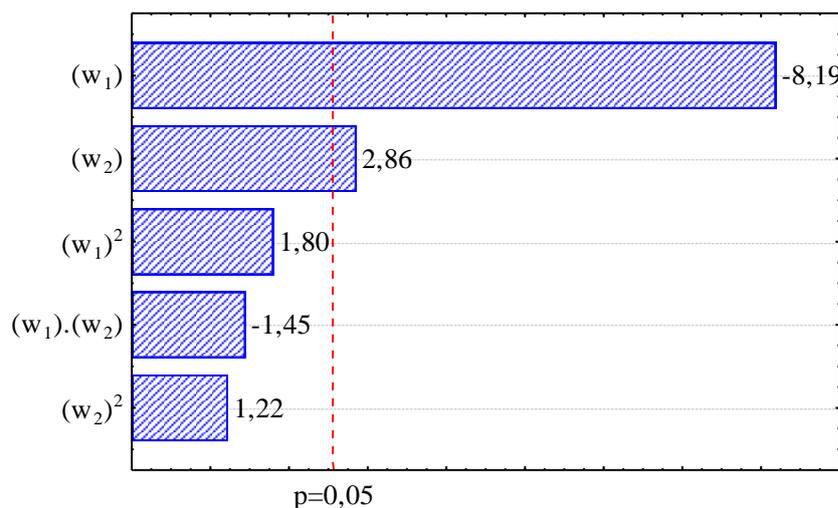
Ação dos parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão do Coeficiente	t_{exp}	p -valor
w_0	a	26,67	2,59	10,29	< 0,01
w_1	pH	- 13,05	1,59	-8,19	< 0,01
$(w_1)^2$	$(pH)^2$	3,45	1,91	1,80	0,13
w_2	$Fe(III)$	4,55	1,59	2,86	0,03
$(w_2)^2$	$(Fe(III))^2$	2,35	1,91	1,22	0,27
$w_1 \times w_2$	$pH \cdot Fe(III)$	- 3,25	2,24	-1,45	0,21

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Na Tabela 9, apenas o coeficiente linear da variável pH da solução (w_1) é significativo na eficiência do processo F-Fenton-EDTA ($p < 0,01$), seguido do termo linear da variável Fe(III) (mgL⁻¹) (w_2) ($p = 0,03$). No entanto, o coeficiente do termo quadrático da variável Fe(III) (mgL⁻¹) ($(Fe(III))^2 = 2,35$) e a interação entre o coeficiente linear do pH (w_1) com o coeficiente linear da concentração de $Fe(III)$ (w_2) ($pH \cdot Fe(III) = - 3,25$) não apresentam influência significativa ($p = 0,27$ e $p = 0,21$, respectivamente) para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm).

O gráfico de Pareto (ver Figura 4) confirma a influência positiva do coeficiente linear das variáveis pH da solução (w_1) e concentração de Fe(III) (w_2) para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm).

Figura 4 - Gráfico de Pareto: influência do pH da solução (w_1) e da concentração de Fe(III) (mg L^{-1}) (w_2) na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) do LAS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Com o intuito de validar o ajuste do modelo empírico polinomial de 2ª ordem proposto (Equação 7) através dos resultados obtidos, aplicou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de 95% de confiança, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) pelo processo F-Fenton-EDTA, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$)

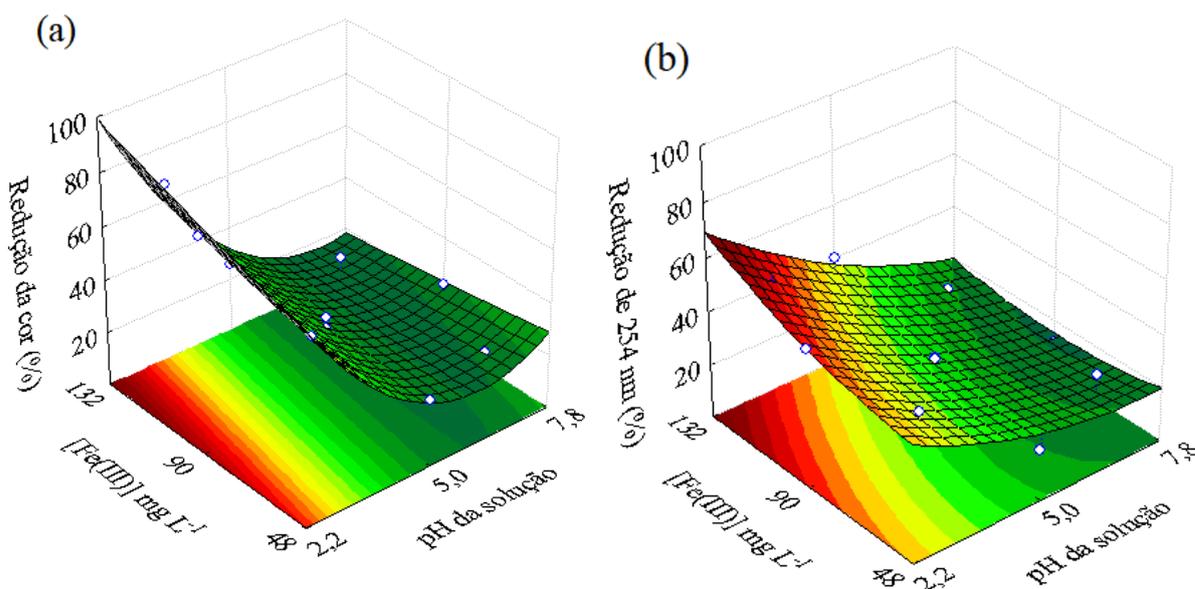
Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		p - valor (%)
					Calc	Tab	
% Cor	Regressão	5.143,67	2	2.571,83	176,0	4,46	< 0,05
	Resíduos	116,87	8	14,61			
	Total	5.260,54	10				
% λ 254 nm	Regressão	1.633,44	2	816,72	64,92	4,46	< 0,05
	Resíduos	100,61	8	12,58			
	Total	1.734,05	10				

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

De acordo com a ANOVA, observa-se que o modelo previsto (Equação 7) é válido para o intervalo de 95% de confiança através do teste F ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), apresentando uma boa reprodução das respostas experimentais.

Para a melhor visualização dos resultados experimentais apresentados no DCCR e da análise dos POR foram construídos gráficos tridimensionais de superfície de resposta para a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) em função da faixa de pH da solução e da concentração de Fe(III) ($[\text{Fe(III)}]$ mg L⁻¹), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no DCCR: (a) Redução da cor em função do pH da solução e $[\text{Fe(III)}]$ mg L⁻¹; (b) Redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) em função do pH da solução e $[\text{Fe(III)}]$ mg L⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Na Figura 5 (a), observa-se que a redução da cor alcançou melhor resultado em concentrações de Fe(III) de 90 à 132 mg L⁻¹ em faixa de pH da solução de 2,2, com uma redução de aproximadamente 100%. O mesmo acontece para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm), como apresentado na Figura 5 (b), que apresenta melhor condição em pH da solução de 2,2 e concentração de Fe(III) de 90 à 132 mg L⁻¹, com redução próxima a 70%.

Com a aplicação da MSR foi possível verificar a influência e os efeitos de significância das variáveis do processo F-Fenton-EDTA (pH (w_1) e Fe(III) (mg L⁻¹) (w_2)) investigadas na redução da cor (%) e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (%) do LAS.

Deve-se considerar que o processo F-Fenton-EDTA se trata de um sistema híbrido que depende diretamente de condições operacionais adequadas. Por isto, vale salientar, que mesmo que a MSR apresente condições operacionais ideais da reação F-Fenton-EDTA em concentrações de Fe(III) de 90, 120 e 132 mg L⁻¹ em pH da solução 2,2, tem-se um problema relacionado á acidificação inicial do LAS para esta faixa de pH, pois ela promove a remoção dos compostos orgânicos pela volatilização e/ou precipitação, ao invés da degradação via radical hidroxila [•]OH (SEIBERT et al., 2017).

As Figuras 6, 7 e 8, apresentam os perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm), as concentrações de ferro dissolvido (mg L⁻¹) e de H₂O₂ consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado.

4.3 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS F-FENTON CONVENCIONAL E F-FENTON-EDTA

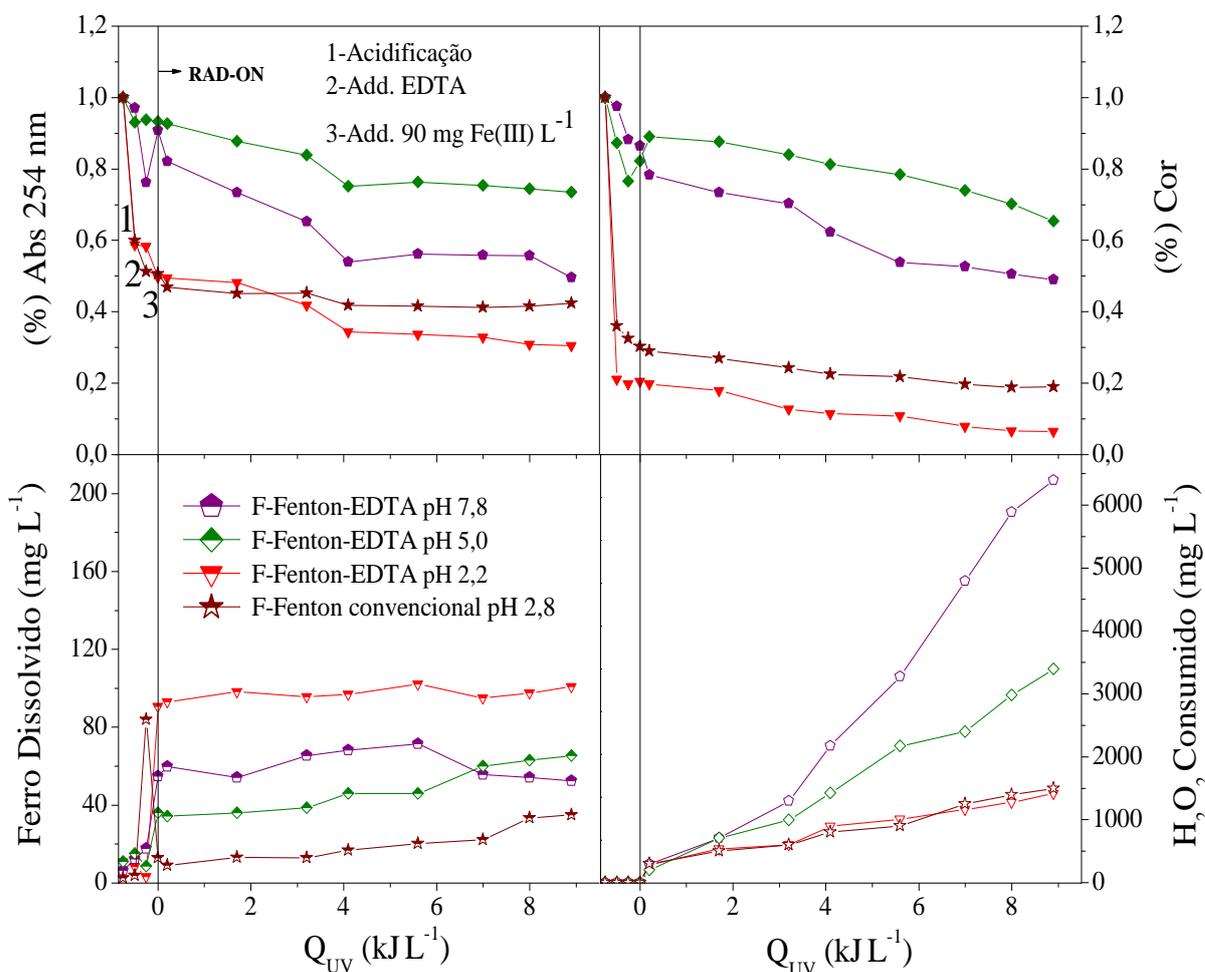
Conforme descrito na literatura, pHs ácidos favorecem a efetivação do processo F-Fenton convencional devido a formação de complexos férricos altamente foto-ativos como as espécies FeOH(II), além de evitar a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos, sendo o pH da solução 2,8 descrito como o mais adequado para o processo (MANENTI et al., 2015a; PIGNATELLO et al., 2006; SILVA et al., 2015; SOARES et al., 2014). Todavia, a utilização de pH ácido acarreta alguns inconvenientes, como o descarte de lodo ácido e custos operacionais referentes ao elevado consumo de reagentes para a acidificação da solução e posterior neutralização para o descarte em corpos d'água (SILVA et al., 2013a-b).

Por isto, tem sido estudada a utilização de complexantes orgânicos para induzir a reação F-Fenton convencional, alcançando a oxidação de diversos poluentes em pH da solução próximo ao neutro (MANENTI et al., 2015 b; MONTEAGUDO et al., 2010; 2012; SERAGHNI et al., 2012). Assim, justifica-se avaliar a reação do processo F-Fenton-EDTA a diferentes pHs da solução, principalmente com o objetivo de eliminar e/ou suavizar a etapa de acidificação que ocasiona a redução dos parâmetros avaliados antes da ocorrência do processo de oxidação.

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos POAs, foram realizados ensaios experimentais para as reações em estudo. Os perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) foram obtidos utilizando-se as seguintes reações: F-Fenton-EDTA, cujas condições operacionais foram 90 mg Fe(III) L⁻¹, pH da solução 2,2; 5,0 e 7,8; e F-

Fenton convencional com 90 mg Fe(III) L⁻¹ e pH da solução de 2,8, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pelas reações: processo F-Fenton-EDTA, cujas condições operacionais são 90 mg Fe(III) L⁻¹, pH 2,2; 5,0 e 7,8; e F-Fenton convencional com 90 mg Fe(III) L⁻¹ e pH 2,8



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Observa-se na Figura 6, que na acidificação requerida pela reação F-Fenton convencional em pH 2,8 obteve-se uma elevada redução da cor de $\approx 60\%$ e redução de $\approx 40\%$ dos compostos aromáticos (λ 254 nm) antes mesmo do início da reação. Este fenômeno pode estar associado à precipitação de frações de ácidos húmicos, promovendo a separação destes ácidos da fase líquida, o que pode ser relacionado à formação de espuma e lodo visível durante a reação realizada nesta faixa de pH (SEIBERT et al., 2017; SILVA et al., 2015).

Somente após $2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ pode-se considerar uma redução de 5 % da cor e de 10 % dos compostos aromáticos (λ 254 nm) a partir do processo oxidativo. Esta baixa redução dos parâmetros pode ser justificada pela elevada parcela de íons de ferro que precipita, resultando em um meio reacional desprovido de catalisador, acarretando na pouca formação de $\cdot\text{OH}$. Este fenômeno é evidenciado quando os íons de ferro complexam com os compostos orgânicos e acabam por precipitar, que por sua vez, foi confirmado pela visualização de flocos suspensos, aumentando a redução destes por simples transferência de fase e não oxidação (SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2014b). Desta forma, é importante mencionar que a acidificação apenas contribuiu para a precipitação e retenção da matéria orgânica e não a degradação de compostos recalcitrantes, refratários e de baixa biodegradabilidade.

Deste modo, os elevados resultados de redução indicam que para a reação com pH da solução 2,8, o principal responsável pela redução de compostos orgânicos do LAS é o passo inicial de acidificação, sendo este apenas uma transferência de fase dos poluentes e não sua oxidação. Assim, verifica-se o baixo consumo de H_2O_2 ao longo da reação, isto devido à presença de poucos sais de ferro e poluentes na solução, tornando o meio desfavorável para a reação foto-Fenton na formação de $\cdot\text{OH}$.

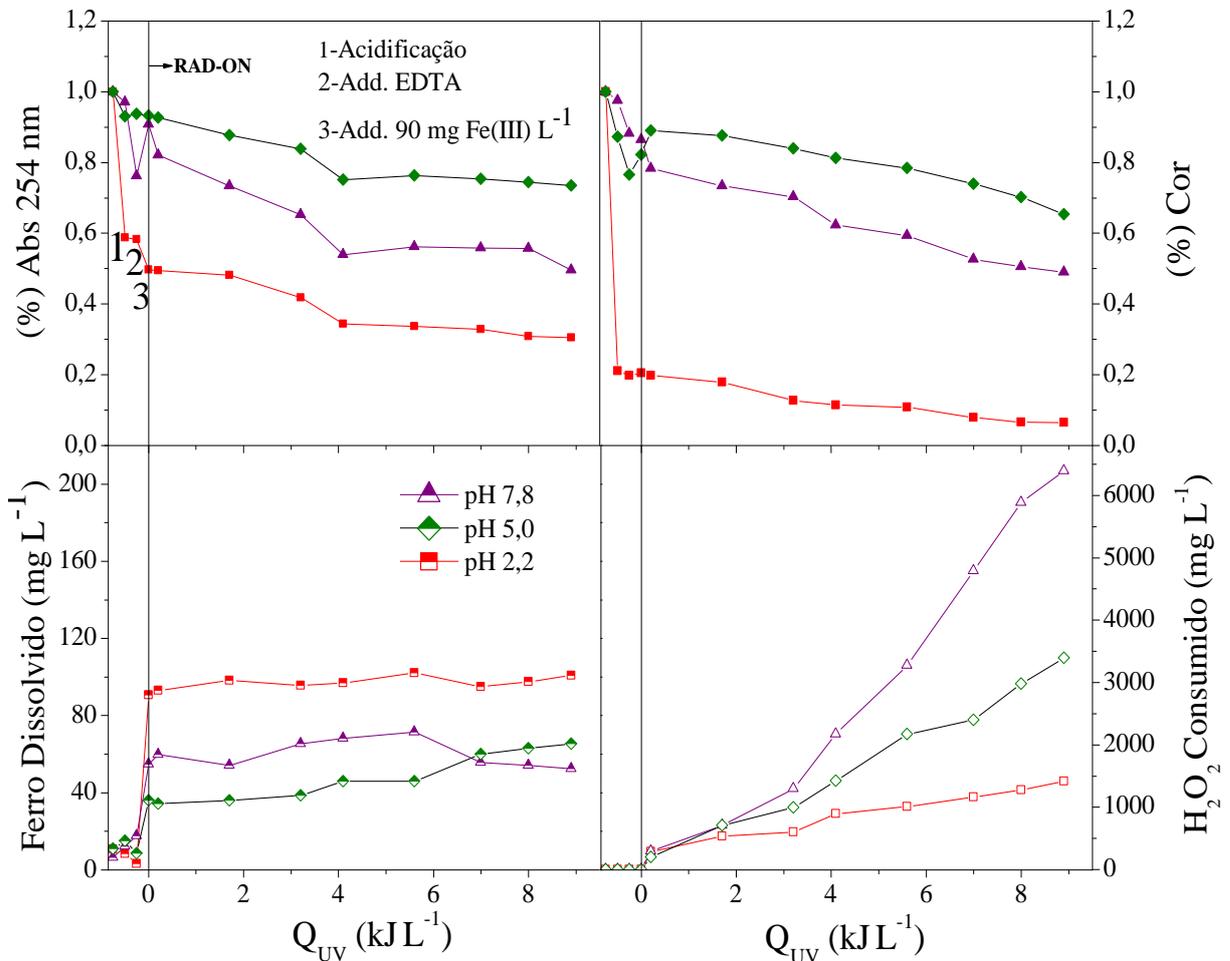
De acordo com Pignatello et al., (2006), a eficiência do processo F-Fenton pode ser melhorada através da utilização de complexantes orgânicos que formam complexos com o Fe(III). Deste modo, com a realização da reação F-Fenton-EDTA a pH 7,8, verifica-se que o abatimento de poluentes, tanto na etapa de acidificação (não necessária) quanto na adição do reagente íon de ferro, não ocorreu. Assim, com a disponibilidade de poluente e com as condições favoráveis de reagentes Fenton em solução, obteve-se boa eficiência na descoloração e na redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm) no LAS, diferentemente do que ocorreu com a reação F-Fenton-EDTA a pH 2,2, que apresentou maiores reduções de poluentes associadas a acidificação inicial da solução e não à eficiência do processo oxidativo.

Sendo assim, a indução do processo F-Fenton com a utilização de complexos de Fe(III)+EDTA mantém o íon de ferro dissolvido em solução propiciando a sua rápida regeneração, de forma a diminuir substancialmente a formação de lodo de ferro e assim aumentar a absorção de luz UV Vis, proporcionando um meio reacional favorável para a reação F-Fenton. Além disso, favorece a realização do processo em pH da solução neutro ou próximo a este, eliminando as etapas que influenciam na precipitação dos poluentes (PIGNATELLO et al., 2006; MANENTI et al., 2015a).

4.3.1 Estudo da influência do pH da solução para reações F-Fenton-EDTA

Com o objetivo de verificar a influência do pH da solução na eficiência de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) pela reação F-Fenton-EDTA, realizaram-se ensaios com mesma concentração do catalisador ($90 \text{ mg Fe(III) L}^{-1}$) variando o pH da solução conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pela reação F-Fenton-EDTA. Condições operacionais: $90 \text{ mg Fe(III) L}^{-1}$, pH 2,2; 5,0 e 7,8



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Verifica-se a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) na solução com pH 2,2 já na etapa de acidificação, sugerindo a volatilização e/ou a precipitação de compostos

húmicos e fúlvicos (ver Figura 7). Nesta etapa, a redução da cor foi de aproximadamente 80 % e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) de 40 %. Somente após $0,2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, considera-se a redução dos parâmetros analisados a partir da oxidação dos poluentes.

Mesmo com a solução contendo maiores teores de íons de ferro atribuído ao uso de complexantes orgânicos, reduziu-se apenas 15 % da cor e 20 % dos compostos aromáticos (λ 254 nm), pois grande parte da carga orgânica do LAS foi precipitada e/ou volatilizada. Além disto, soluções com pH abaixo de 2,5 tem sua velocidade de degradação diminuída, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar $\cdot\text{OH}$ (NOGUEIRA, et al., 2007).

De acordo com Silva et al. (2013b), se a precipitação dos ácidos húmicos e fúlvicos ocorrer durante o processo de acidificação e o tratamento oxidativo não for suficiente para degradar as moléculas complexas da fase particulada, após a neutralização do LAS, esses compostos podem ser redissolvidos e descarregados em cursos hídricos.

Nota-se que no LAS com pH 5,0 ocorreu pouca precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação, obtendo redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm), de aproximadamente 12 % e 8 % respectivamente. Após, houve a oxidação do restante dos poluentes, com redução da cor de ≈ 28 % e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) de ≈ 25 %. Estas reduções podem ser associadas à presença de íons de ferro no LAS, que tendem a aumentar a medida que o complexo entre íon de ferro e EDTA é formado. Do mesmo modo, à medida que a matéria orgânica é oxidada, parte dos íons de ferro antes complexados com a matéria orgânica podem formar parte do complexo com EDTA. Isso também pode justificar o consumo de H_2O_2 , estabelecendo assim o ciclo de oxirredução (CLARIZIA et al., 2017; MALATO, 2009; PIGANATELLO, 1992; SEIBERT et al., 2017).

Já a solução com pH 7,8 não sofreu interferência do estágio inicial de acidificação por se tratar do pH bruto do LAS, o que influenciou sua eficiência na oxidação, devido a maior disponibilidade de substâncias orgânicas para serem abatidas e concentrações de íons férricos suficientes para que as taxas de redução fossem favoráveis. Assim, houve uma redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) de ≈ 40 % para ambos, consumindo cerca de $6.400 \text{ mg de H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Embora a concentração de íons de ferro adicionada nas soluções tenha sido a mesma, as maiores reduções dos parâmetros analisados ocorreram na solução com pH 7,8. Isto pode ser explicado devido a oxidação dos íons ferrosos com o H_2O_2 nesta faixa de pH, que pode ter proporcionado a formação de espécies mais fotoativas, como o $\text{Fe}(\text{OH}(\text{II}))$, capaz de formar espécies oxidantes como o $\cdot\text{OH}$. Este fato é observado nos diagramas de especiação

apresentados por Clarizia et al. (2017) e Manenti et al. (2014), que comprovaram a formação destas espécies mais fotoativas mesmo em pHs alcalinos da solução.

Além disto, cerca de 70 % da quantidade de íons férricos adicionados foram convertidos em solução, sendo que o restante provavelmente formou precipitado com o material orgânico. O mesmo foi reportado por De Luca; Dantas; Esplugas (2014), que realizaram um estudo com a utilização do complexante orgânico EDTA na indução do processo F-Fenton em pH neutro (7,0), sendo que apenas 26 % dos íons de ferro presentes no LAS foram degradados durante o processo oxidativo.

O elevado consumo de H_2O_2 em pH 7,8 e a suave queda de íons de ferro após $7 Q_{UVkJ} L^{-1}$, pode estar relacionado à formação de complexos de ferro com subprodutos da oxidação de húmicos orgânicos, tais como os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Estes, além de reduzir a quantidade de íon de ferro dissolvido em solução, são pouco fotoativos e mais estáveis, necessitando maiores doses de energia e de oxidante para sua completa mineralização (SILVA et al., 2015; MANENTI et al., 2014; SOARES et al., 2014).

Deste modo, leva-se em consideração que a utilização de pH da solução próximo da neutralidade reduz os custos operacionais por não necessitar a utilização de grande quantidade de reagentes para acidificação e posterior neutralização do efluente. Além disto, segundo Kiwi et al. (2000), uma grande quantidade de reagentes utilizada, pode aumentar a presença de teor de sais e trazer efeitos negativos para a reação através da formação de complexos com o ferro, gerando desta forma, radicais menos reativos e possível formação de intermediários orgânicos cancerígenos.

4.3.2 Estudo da influência da concentração do íon de ferro para as reações F-Fenton-EDTA

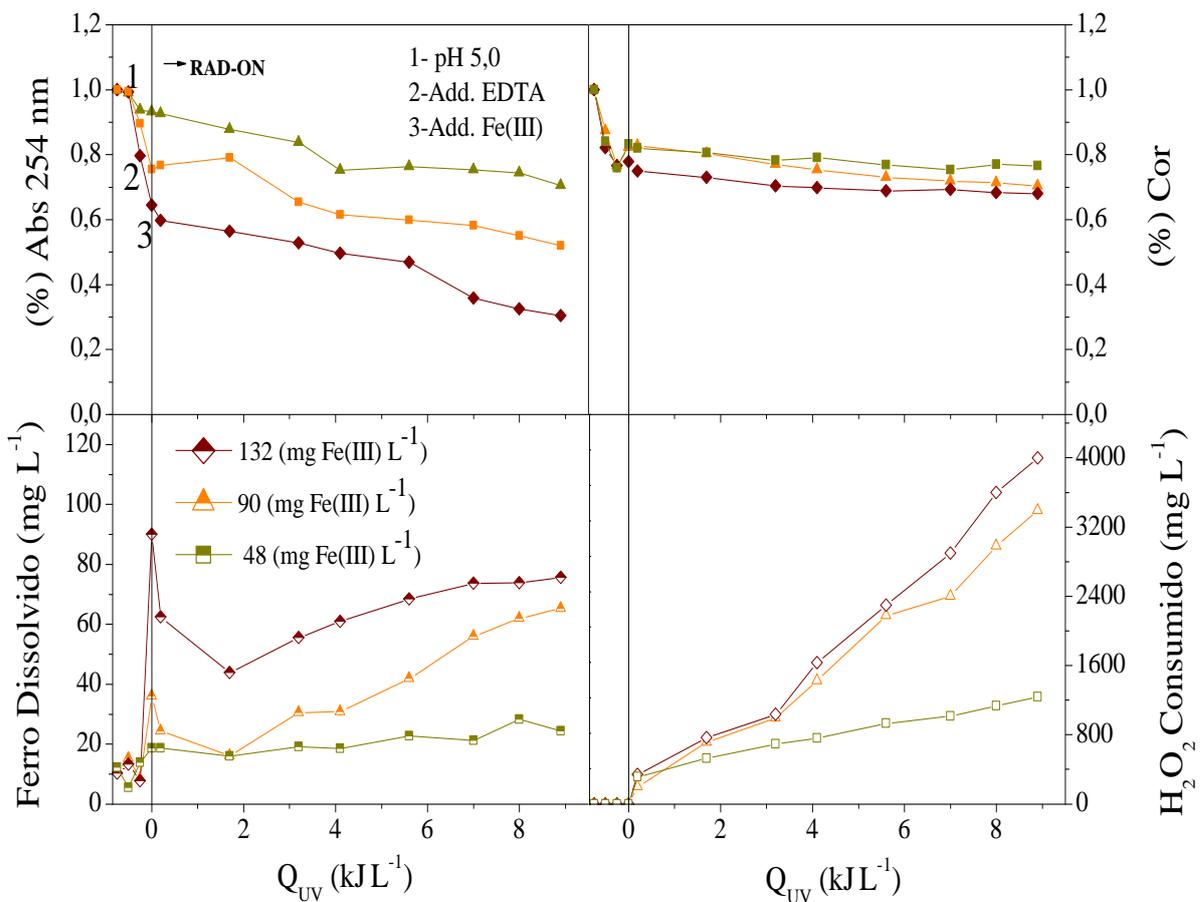
Para verificar a influência da concentração de íon de ferro nas reações F-Fenton-EDTA quanto a redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm), foram realizados ensaios experimentais que variaram as concentrações do catalisador (132, 90 e 48 mg Fe(III) L^{-1}) mediante reações com pH da solução 5,0, conforme apresentado na Figura 8.

Visualiza-se que a etapa de acidificação da solução em pH 5,0 provocou pouca precipitação de ácidos húmicos, obtendo nesta fase, baixa redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm). Durante o processo oxidativo, as diferentes concentrações de íon de ferro não influenciaram na redução da cor. Enquanto que, para a redução dos compostos aromáticos (λ 254 nm), a reação mediada em 132 mg Fe(III) L^{-1} obteve maior decaimento (30

%), devido a maior presença de íons de ferro em solução que favorecem o aumento na taxa da reação.

As concentrações de íon de ferro em solução foram inferiores aos valores das concentrações propostas, o que pode ser atribuído a maior quantidade de compostos orgânicos presentes na solução que não foram abatidos durante a acidificação, e que formam complexos com o catalisador (SEIBERT et al., 2017). Isso também pode ocorrer se a formação do complexo entre Fe(III) e EDTA não for 100 % estequiométrica, assim o catalisador não é 100 % convertido em solução (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Figura 8 - Perfis de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semiabertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de LAS tratado pela reação F-Fenton-EDTA. Condições operacionais: 48, 90 e 132 mg Fe(III) L^{-1} , pH 5,0



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Houve decréscimos nas concentrações do íon de ferro dissolvido em $2 \text{ Q}_{\text{UVk}} \text{ J L}^{-1}$, o que pode estar relacionado à precipitação destes na forma de fosfatos férricos, justificado pela complexação do íon de ferro com subprodutos da degradação dos compostos orgânicos, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular tais como os grupos carboxílicos (MANENTI et al., 2014a; 2015b).

Conforme Malato et al., (2009), efluentes que apresentam coloração elevada contêm maior quantidade de espécies que absorvem luz, o que faz com que menos fótons UV sejam transferidos para a solução, dificultando a fotoativação do catalisador. Dessa forma, para efluentes de coloração escura, muitas vezes podem ser necessárias maiores concentrações de ferro para que sejam atingidas as taxas de reação desejadas, a fim de que tenha-se uma maior absorção de todos os fótons UV na solução.

Desta forma, conclui-se que os maiores resultados de redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) se deram em pH da solução 7,8, concentração de $90 \text{ mg Fe(III) L}^{-1}$, requerendo $8,9 \text{ Q}_{\text{UVk}} \text{ J L}^{-1}$ e consumindo cerca de $6.400 \text{ mg de H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, alcançando reduções de $\approx 40 \%$ para ambos. O que se deve principalmente por se tratar do pH bruto do LAS, não sofrendo interferência do estágio inicial de acidificação, propiciando um meio reacional favorável para as taxas de redução.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O LAS é considerado um passivo ambiental devido a sua capacidade de causar danos ambientais e a saúde humana. Deste modo, requer o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de reduzir seus conteúdos poluentes para a possível destinação adequada. Assim surgem os POAs, como uma alternativa para a degradação dos poluentes recalcitrantes presentes nos LAS. Dentre eles, destaca-se a reação F-Fenton-EDTA, que permite a utilização de pH da solução próximo a neutralidade para o tratamento do LAS, sem necessidade de acidificação e posterior neutralização.

Baseado na reação F-Fenton-EDTA, buscou-se investigar as melhores condições do processo F-Fenton-EDTA na redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) do LAS com a aplicação de uma MSR. Foi verificado que as melhores condições operacionais foram em concentrações de Fe(III) de 90, 120 e 132 mg L⁻¹, pH da solução de 2,2 e 0,2 Q_{UV}kJ L⁻¹. Entretanto, a eficiência na redução dos parâmetros analisados é relacionada apenas à etapa inicial de acidificação da solução, pois a utilização de pH ácido afeta a eficiência do processo oxidativo da reação F-Fenton-EDTA, uma vez que promove a precipitação dos poluentes orgânicos antes do início da reação de oxidação, contribuindo apenas para a precipitação e retenção da matéria orgânica e não sua mineralização/destruição.

Verificou-se que a reação F-Fenton convencional apresentou restrita eficiência na mineralização do LAS, principalmente por requerer um meio reacional ácido (pH 2,8), o que resultou no abatimento dos parâmetros analisados logo na etapa de acidificação, resultando somente em troca de fase e não oxidação dos compostos orgânicos presentes.

Desta forma, a utilização da reação F-Fenton com o complexo Fe(III)+EDTA em solução e pH próximo a neutralidade permitiu a disponibilização de quantidades de íon de ferro suficientes e solúveis, diminuindo as concentrações de reagentes adicionados na solução do LAS para o ajuste do pH. Com isto, suaviza-se a precipitação e/ou volatilização do conteúdo orgânico, o que proporciona um meio reacional favorável, com reagentes Fenton, para a eficiente oxidação destes poluentes.

Portanto, obteve-se os melhores resultados com o fotorreator operando em pH da solução 7,8, com concentração de íons férricos de 90 mg Fe L⁻¹, consumindo cerca de 6.400 mg de H₂O₂ L⁻¹ e requerendo 8,9 Q_{UV}kJ L⁻¹, levando a uma redução da cor e dos compostos aromáticos (λ 254 nm) de \approx 40%. No entanto, estas reduções são limitadas, e como o LAS é um efluente complexo, apresentando elevada carga orgânica e inorgânica, sugere-se a associação desta reação a outro processo de tratamento, como por exemplo, o biológico, para

que seja possível alcançar maiores reduções dos parâmetros analisados e seu lançamento em corpos receptores não afete as condições de equilíbrio do ecossistema aquático.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, S. M. A. **Caracterização Físico-Química e Tratabilidade por Coagulação-Floculação dos Líquidos Percolados Gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG**. f. 182. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WPCF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Resíduos sólidos**. Classificação - NBR-10.004, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Classificação - NBR-8.419, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2015**. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf> > Acesso em: 03 mar. 2017.
- AZEVEDO, E. B.; VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p. 1353 – 1358, 2008.
- BARROS, M. J. G. **Utilização de Wetlands no Tratamento de Lixiviado de Aterros Sanitários**. 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2013.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BRASIL. Lei nº 12305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicação DOU, de 03/08/2010.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. 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, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, f.608–633. 2017.

BRITO, G. C. B. **Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 18 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

BYBERG, R., COBB, J., MARTIN, L.D., THOMPSON, R.W., CAMESANO, T.A., ZAHRAA, O., PONS, M.N. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. *Environ. Environmental Science and Pollution Research International*, v. 20, p. 3570-3581. 2013.

CAMBA, A.; GONZÁLEZ-GARCIA S.; BALA A.; FULLANA-I-PALMER P.; MOREIRA M. T.; JEIJOO G.; Modeling the leachate flow and aggregated emissions from municipal waste landfills under life cycle thinking in the Oceanic region of the Iberian Peninsula, **Journal of Cleaner Production**. 2013.

CARRA, I.; MALATO, S.; JIMÉNEZ, M.; MALDONADO, M.; PÉREZ, J.S. Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p.132–140. 2014.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. Editora J.E. Cavalcanti, 2009.

CAMPOS, A. C. **Resíduos Sólidos Urbanos: Educação Ambiental e Análise de Comportamento de Estudantes de Escolas de Feira de Santana-Ba**. 2011. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**. v. 38, p. 2918 – 2926, 2004.

CASTILHOS JR, A. B. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário / Coordenador: Castilhos JR, A. B. **Projeto PROSAB**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

CASTILHOS JR, A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. **Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades**. Rio de Janeiro: ABES, Rima, p. 19-50, 2003.

CASTILHOS JUNIOR A. B.; DALSSASSO R. L.; ROHERS F.; Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Eng Sanit Ambient**, v.15, n. 4, p. 385-392, 2010.

CELERE, M.S.; OLIVEIRA, A.S.; TREVILATO, T.M. e MUNÕZ. Metais Presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, SP, e sua relevância para saúde pública – **Cadernos de Saúde Pública**, vol. 23, n. 4, 939-947., 2007.

CHENG M.; ZENG G.; HUANG D.; LAI C.; XU P.; ZHANG C.; LIU Y.; Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H. J.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 659-718, 2001.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; Di SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZIA, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358 – 371, jul. 2017.

CRUZ, R.M. **Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade**. 2000. f. 109. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

CUNHA, E. R. **Avaliação do processo de bioestabilização de resíduos sólidos urbanos em lisímetro de campo**. 2009. f. 97. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

GIANNAKIS S.; VIVES F. A. G.; GRANDJEAN D.; MAGNET A.; DE ALENCASTRO L. F.; PULGARIN C.; Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2016.

DACANAL, M.; BEAL, L. L. Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.15, n.1., p. 11-18. 2010.

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 61, p. 232–242, set. 2014.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.;VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; GIL, J.; EXPOSITO, A.J.; SAN MARTIN, I. - Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 612–620, 2015.

EXPÓSITO, A.J.; DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; ACEVEDO, A. Solar photodegradation of a pharmaceutical wastewater effluent in a semi-industrial autonomous plant. **Chemosphere**, v. 150, p. 254-257, 2016.

FAGUNDES, D. C. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos em Tarumã e Teodoro Sampaio – **SP.Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 21, n.2, p. 159-179.,2009.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos–SP por meio da caracterização físico-química**. 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FERREIRA, M. A. S. **Aplicação de modelos de avaliação qualitativa e quantitativa dos percolados gerados em um aterro sanitário**. 2006. 212 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 323 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

GARCÍA, H., RICO, J.; GARCÍA, P., Comparison of anaerobic treatment of Leachates from an Urban-Solid-Waste Landfill at Ambient Temperature and at 35°C. *Bioresource Technology*, Elsevier Science Ltda, v.58, p. 273-277, 1997.

GHAZI, N. M.; LASTRA, A. A.; WATTS, M. J. Hydroxyl radical (OH) scavenging in young and mature landfill leachates. In: **Water research**, 2014. p.149-155.

GOMES T.L. **Avaliação quali-quantitativa do percolado gerado no aterro controlado de Santa Maria – RS**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria – R.S., 2005.

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T. Arranjos Alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz. **Revista Educação e Tecnologia**, v. 1,n. 1, p. 1 – 11, 2005.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **J. Mater. Chem**, v. 20, p. 9002-9017, 2010.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HASAR, H.; UNSAL, S. A.; IPEK, U.; KARATAS, S.; CINAR, O. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 309-317, 2009.

HUANG, W.Y.; BRIGANTE M.; WU F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)–EDDS complexes. **J. Photochem. Photobiol. A Chem**, v. 239, p. 17–23, 2012.

KIM, S.; VOGELPOHL, A. Degradation of organic pollutants by the photo e Fenton process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, p. 187-191, 1998.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.

KOLTHOFF, I.M.; MEDALIA, A.I. Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen. **Journal of American Chemistry Society**, p.3777-3783, 1949.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.H.; CHAN, G.Y.S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 35-57, 2006.

LITTER, M.I.; QUICI, N., 2010. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. **Recent Patents on Engineering**, v. 4, p. 217-2414, 2010.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G.V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Res**, v.46, n.2, p. 403-412, 2012.

LI, H.; ZHOU, S.; SUN, Y.; LV, J. Application of responsesurface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Manage**, v. 30, p. 2122–2129, 2010.

LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G.V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Chemical Engineering Journal**, v.46, p. 403-412, 2017.

LUTTERBECK, C. A.; WILDE M. L.; BAGINSKA E.; LEDER C.; MACHADO E. L.; KÜMMERER K.; Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂—Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 232–245, 2015.

MACEDO, R.L.G.; VENTURIN, N.; SALGADO, B.G.; GOMES, J.E. Reintegração paisagística de aterros sanitários urbanos. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**. Ano II. N. 3. Fevereiro de 2004.

MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants**, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update, p. 271-292, 2012.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y., 2011. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radical. **Chemosphere**, v. 10, p. 1422-30, 2011.

MAIA, L. S. **Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterros de resíduos**. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de química, Rio de Janeiro, 2012.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, v.47 p. 235, 2002.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-Fenton e biológico integrados**. 2013. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, PR, 2013.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; SILVA, T. F.C.V.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J. P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, DOI 10.1007/s11356-014-2767-1, 2014a.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA R. A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p.120–130, 2014b.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203-212, 2015a.

MANENTI, D.R.; SOARES, P.A.; SILVA, T.C.V.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science na Pollution Research**, v. 22, n. 2, 2015b.

MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; et al. Screening of physical–chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, p. 851-858, 2002.

MARTINS, L. M. **Estudo de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MÁXIMO, V. A. **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis**. 2007. 187 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. USA: Prentice Hall, 1995.

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

MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; MARTIN, I. S.; Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 702–709, 2010.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; CORRAL, J.M.; CARNICER, A.; FRADES, J.M.; ALONSO, M.A. Ferrioxalate-induced solar photoFenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 200 f. Dissertação (mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 262 f. Programa de Pós Graduação (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAIS, J. L. D. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química, área de Ciências Exatas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORAIS, J.L.; ZAMORA, P.P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 181-186, 2005.

MOTA, A.L.N., ALBUQUERQUE, L.F.; BELTRAME, L.T.C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK Jr., A.; NASCIMENTO, C.A.O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2 p. 122–142. 2009.

NOGUEIRA, R.F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos a aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLLER I.; MALATO S.; SÁNCHEZ-PÉREZ J. A. Combination of advanced oxidation

processes and biological treatments for wastewater decontamination – areview, **Sci. Total Environ**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

OTHMAN, E.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; BASHIR, M. J. K.; HUNG, Y-T. The Effectiveness of Silica Sand in Semi-Aerobic Stabilized Landfill Leachate Treatment. **Water** , p. 904-915, 2010.

OULEGO, P., COLLADO, S., LACA, A., DÍAZ, M. Impact of leachatecomposition on the advanced oxidation treatment. **Water Res**, v.88, p. 389–402, 2015.

PACHECO, J. R. **Estudo de Certas Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário**. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica, Setor de Ciências Exatas) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil**. 2009. 246 f. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metribromuron and isoproturon. **Applied Catalysis**. v. 27, 2000.

PARK, J. H.; CHO, I. H.; CHANG, S. W. Comparasion of Fenton and Photo- Fenton processes for livestock wasterwater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p.109-120. 2006.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉREZ, L. M.; MANSILHA, H. D. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PERTILE, C. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PIGNATELLO J. J. **Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide**. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951. 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1–84, 2006.

PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Photo e Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834-842. 2008.

PORTELLA, M. O.; RIBEIRO, J. C. J. Aterros sanitários: aspectos gerais e destino final dos resíduos. **Revista Direito Ambiental e sociedade**, v. 4, n. 1, p. 115-134, 2014.

RENOU S.; GIVAUDAN J. G.; POULAIN S.; DIRASSOUYAN F.; MOLIN P.; Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468–493, 2007.

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.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. **Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA)** Resolução do CONSEMA nº 128/2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

ROCHA, C. A. M. **Bioreactor de Membranas e Osmose Inversa no Tratamento de Lixiviados de RSU's**. 2003. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 2003.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2004, 79 f. Dissertação (Programa de Engenharia Civil, área de Recursos Hídricos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUES, A. C. **Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$** . 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

ROMERO, V.; ACEVEDO, S.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the b-blocker metoprolol. **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 449–457. 2016.

SEIBERT, D.; MANENTI, D. R. **Aplicação da reação foto-fenton em ph neutro utilizando ferricarboxílicos de edta para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário**. In: XIV Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental. p. 758. Brasília 2016.

SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; SOUZA, A. L.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, 2017.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. D.; SOBRINHO, G. D. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamento. **III Fórum de Estudos Contábeis**, Rio Claro: Centro Superior de Educação Tecnológica, 2003.

SERAGHNI N.; BELATTAR S.; MAMERI Y.; DEBBACHE N.; SEHILI T.; **Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution**, Int. J. Photoenergy. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1155/2012/630425>. article ID 630425>, p. 10, 2012.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 187-192, 2007.

SILVA, R. D. R. **Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo NFSL- Neutralização, Flocculação e Sedimentação Lamelar**. 2009. 104f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, T.F.C.V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photoFenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Res**, v. 47, p. 3543–3557, 2013a.

SILVA, T.F.C.V.; SILVA, E.; CUNHA-QUEDA, A.C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M.A.; et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial - biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Res**, v. 47, p. 6167–6186, 2013b.

SILVA, T.F.C.V.; VILAR, V.J.P.; SILVA, E.; CUNHA-QUEDA, A.C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, 2013c.

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, T.F.C.V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, 2016.

SILVA, T.F.C.V.; SOARES, P.A.; MANENTI, D.R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 99-117, 2017.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J.P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120 – 131, 2015.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 932–945, 2014.

SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados**

integrados a lodos ativados. 2006. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2006.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos com separação de membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise.** 2011. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Ciências e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos.** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Campinas – SP, 2004.

TREBOUET, D.; SCHLÚMPF, J.P.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physico/ chemical/nanofiltration process. **Water Research**, v. 35, p. 2935-2942, 2001.

VEDRENNE, M., VASQUEZ-MEDRANO, R., PRATO-GARCIA, D., FRONTANA-URIBE, B.A., IBAÑEZ, J.G. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation/flocculation/photo Fenton treatment. **J. Hazard. Mater.** p. 205-215, 2012.

VILAR, V. J. P.; CAPELO, S. M. S.; SILVA, T. F. C. V.; BOAVENTURA, R. A. R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, v. 161, p. 228–234, 2011.

VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water Research**, v. 46, p. 4599-4613, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3ª ed. v. 1. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2005.

ZHANG G.; QIN L.; QIN M.; FAN Z.; WU D.; Aerobic SBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 261–268, 2013.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SANCHEZ-PEREZ, J.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M., MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 448-454, 2009.

ZOLFAGHARI, M.; JARDAK, K.; DROGUI, P.; BRAR, S. K.; BUELNA, G.; DUBÉ, R. Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p.318–326, 2016.

ZOUBOULIS, A.I.; NTAMPOU, X.; SAMARAS, P. Characterisation and treatment of leachates from the municipal sanitary landfill of Thessaloniki, Greece. **International Journal of Environmental Waste Management**, v. 4, p. 385-398, 2009.