



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

JANDIRA LEICHTWEIS

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM O
COMPLEXANTE ORGÂNICO ÁCIDO OXÁLICO PARA O
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS**

Cerro Largo

2017

JANDIRA LEICHTWEIS

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM O
COMPLEXANTE ORGÂNICO ÁCIDO OXÁLICO PARA O
TRATAMENTO DE LIXIVIADO 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: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Co-orientadora: Msc. Daiana Seibert

Cerro Largo

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Leichtweis, Jandira

AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM O COMPLEXANTE ORGÂNICO ÁCIDO OXÁLICO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS/ Jandira Leichtweis. -- 2017.

57 f.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Co-orientador: Daiana Seibert.

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

1. Degradação de Resíduos Sólidos. 2. Tratamento de águas residuárias. 3. Processos de Oxidação Avançada (POA). I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Seibert, Daiana, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JANDIRA LEICHTWEIS

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM O
COMPLEXANTE ORGÂNICO ÁCIDO OXÁLICO PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADO 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: Prof. 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

Daiana Seibert

Msc. Daiana Seibert - UFFS

Daniel Joner Daroit

Prof. Daniel Joner Daroit - UFFS

Francine Bueno

Msc. Francine Bueno - UFFS

A minha mãe pela compreensão, dedicação,
apoio e investimento na busca de meus sonhos.
Aos meus amigos e namorado pelo incentivo e
ajuda nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, saúde, coragem e persistência para superar as dificuldades encontradas durante a vida acadêmica.

A minha mãe Nair Lentz Leichtweis pelo incentivo e incansável auxílio sob todas as formas e em todos os momentos, além de ser a principal responsável por esta conquista.

Ao meu namorado Jonas Simon Dugatto pelo amor, força, amizade, incentivo, compreensão e palavras de carinho.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Borba pela atenção, orientação, incentivo, ensinamento, confiança e disponibilidade para a realização deste trabalho.

A Daiana Seibert pela co-orientação, ajuda e disponibilidade.

Em especial ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti (*in memoriam*) pela orientação no projeto de pesquisa que levou a este trabalho de conclusão de curso, pela oportunidade, auxílio e ensinamentos compartilhados.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária pela formação profissional, pessoal e apoio durante a graduação.

À colega e amiga Édina Jaíne Fernandes pela amizade, pelo auxílio e companhia nos dias de laboratório.

À colega e amiga Roselaine Cristina Reinehr pela amizade formada durante a graduação.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de estudo e formação superior.

À equipe técnica do laboratório da UFFS/*Campus* Cerro Largo, pelo apoio prestado.

A todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e na jornada acadêmica.

RESUMO

Por representar um grande potencial poluidor de solos e mananciais de água, o lixiviado de aterro sanitário vem sendo considerado um dos principais problemas na gestão de aterros sanitários. Esse líquido oriundo da degradação dos resíduos sólidos necessita ser tratado antes de ser despejado na natureza. Como alternativa de tratamento desses resíduos líquidos, surgem os Processos de Oxidação Avançada (POA), destacando-se o Processo foto-Fenton (PFF), sendo que já foi constatado que outros tratamentos, tais como os processos físicos de separação e oxidações biológicas, em alguns casos não são completamente eficientes na degradação de poluentes recalcitrantes presentes nos lixiviados, impossibilitando atingir os padrões de lançamento em corpos hídricos. Contudo, estudos realizados recentemente, expõem uma redução da eficiência do PFF no tratamento de efluentes que possuem uma elevada composição orgânica e sólidos suspensos, que pode estar associada à não dissolução e precipitação do íon ferro, devido à sua complexação com os poluentes presentes nos efluentes. Sendo assim, como alternativa propõe-se o estudo de complexantes orgânicos como indutores da reação, os quais possuem a capacidade de formação de complexos mais fortes, estáveis e solúveis com o íon de Fe^{3+} , tal como o ácido oxálico (ferrioxalato). Deste modo, essa pesquisa visou o estudo da indução do PFF utilizando o complexante orgânico ácido oxálico no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Os principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução (2,2; 3; 5; 7; 7,8), as concentrações dos reagentes íon de ferro (48, 60, 90, 120 e 132 mg Fe L^{-1}) e ácido oxálico (em concentrações pré-estabelecidas 1:3 M), consumo de H_2O_2 e quantidade de energia UV requerida foram avaliadas utilizando um fotoreator de escala laboratorial operando em sistema batelada, exposto em irradiação UV-Vis artificial. Realizou-se também um PFF convencional com pH 2,8 e $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 mg L^{-1} para fins de avaliação. A fim de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a redução de Cor (%) e Abs 254 nm (%) foram escolhidas como variáveis respostas. Reações utilizando pH da solução 2,2 e 2,8 foram limitadas devido à alguns inconvenientes tais como: precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos na etapa de acidificação e a formação de complexos de ferro com poluentes orgânicos presentes no lixiviado. Sendo assim, verificou-se que estes resultados não foram referentes à foto-oxidação, e sim à fase inicial de acidificação seguida por uma simples transferência de fases dos poluentes. Porém, utilizando o complexo ferrioxalato, foi possível obter eficiências de degradação com o pH da solução próximo ao neutro, eliminando as etapas de acidificação. Os melhores resultados foram obtidos utilizando $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 mg L^{-1} e pH da solução 7,8, pois este, possibilitou a permanência dos poluentes na solução disponíveis para oxidação. Nestas condições, foram obtidos cerca de 52,5 e 47,0 %, de redução da Cor e Abs 254 nm respectivamente, consumindo aproximadamente 220 mM de H_2O_2 .

Palavras-chave: Degradação de Resíduos Sólidos. Tratamento de águas residuárias. Processos de Oxidação Avançada (POA).

ABSTRACT

Landfill leachate presents high pollutant potential that could manage soil and water sources, being considered the main drawback of sanitary landfills. This liquid derived by the solid wastes degradation needs to be treated before being released in the nature. As an alternative to treat this wastewater, AOPs arise, highlighting the photo-Fenton Process (PFP), being noted that other techniques of treatment like physical separation and biological oxidation in some cases aren't completely efficient to degrade the recalcitrant pollutants presented by the landfill leachate, unable to reach the wastewater standards of release. However, recent studies display a reduction of the PFP efficiency when applied to the treatment of wastewaters that present high organic load and dissolved solids, which could be related to not dissolution and precipitation of the iron ion, due to its complexation with pollutants present in the wastewaters. Therefore, as an alternative technique of treatment the employment of chelate agents is proposed, in order to form strong and stable complexes with Fe^{3+} such as oxalic acid (ferrioxalate). Thereby, this research aimed to study the treatment of landfill leachate employing the PFP mediated by acid oxalic. It was evaluated the method to form the complex between iron and chelate in order to treat landfill leachate. The main reaction operational parameters: solution pH (2.2; 3; 5; 7; 7.8), iron concentrations (48, 60, 90, 120 e 132 mg Fe L^{-1}), oxalic concentration, H_2O_2 consumed and UV required energy were evaluated drawing on a lab-scale photo-reactor handling and batch system, exposed to artificial UV-Vis irradiance. In order to determine the best performance of the treatment employed in a lab-scale reactor, the reduction of color (%) and Abs 254 nm (%) were chosen as response variables. Reactions mediated in 2.2 and 2.8 pH solution were limited due some drawbacks such as: precipitation and/or volatilization of humic acids in the acidification step and the formation of complexes with iron and organic load present in the landfill leachate. Thus, it was found that these results weren't regard photo-oxidation, and just related to the initial stage of acidification followed by a simple phase transfer among pollutants. However using the complex ferrioxalate, it was possible to obtain favorable degradation rates with the solution pH near to neutral, eliminating the acidification step. The best results were found employing $[\text{Fe}^{3+}]$ 90 (mg L^{-1}) and solution pH 7.8, because with these conditions was possible to maintain pollutants in solution able to be oxidized, achieving 52.5 and 47.0 % of reduction of color and Abs 254 nm, respectively, consuming around 220 mM of H_2O_2 .

Keywords: Solid waste degradation. Wastewater treatment. Advanced Oxidation Process (AOP).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do sistema foto-catalítico	31
Figura 2 - Diagrama de Pareto para: (a) redução da Cor (%); e (b) redução da Abs 254 nm (%), com 95 % de confiança.....	39
Figura 3 - Valores previstos em função dos valores observados para: (a) redução da Cor (%) e (b) redução da Abs 254 nm (%)	39
Figura 4 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental para: (a) remoção da Cor (%) e (b) remoção da Abs 254 nm (%) em função do pH e da $[Fe^{3+}]$ ($mg L^{-1}$)	40
Figura 5 – (a) Perfil pH; e (b) Perfil $[Fe^{3+}]$ de 90 ($mg L^{-1}$) em função da desejabilidade para redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%)	41
Figura 6 - Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H_2O_2 consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais: pH 2,2; 5,0 e 7,8; $[Fe^{3+}]$ de 90 ($mg L^{-1}$) e 15-45 °C.....	42
Figura 7 - Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H_2O_2 consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais: $[Fe^{3+}]$ de 48, 90 e 132 ($mg L^{-1}$), pH 5,0 e 15-45 °C.....	43
Figura 8 – Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H_2O_2 consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelo PFF convencional e induzido. Condições operacionais: $[Fe^{3+}]$ 90 ($mg L^{-1}$), pH da solução de 2,2; 2,8; 5,0 e 7,8 e 15-45 °C.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos resíduos sólidos	17
Tabela 2 - Caracterização do lixiviado bruto.....	29
Tabela 3 - Níveis dos POR estudados	35
Tabela 4 - DCCR 2 ² com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais	35
Tabela 5 - Caracterização do LAS concentrado	36
Tabela 6 - Variáveis operacionais e resultados obtidos para os experimentos do PFF induzido, considerando a remoção da Cor (%) e Abs 254 nm (%)	37
Tabela 7 - Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção da cor (%) e Abs 254 nm (%) pelo PFF induzido, ao nível de confiança de 95 % (p<0,05)	38
Tabela 8 - Estimativas de efeitos para a redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%)	38

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação entre radicais hidroxilas e compostos orgânicos.....	25
Equação 2 – Mecanismo de formação do radical hidroxila.....	28
Equação 3 – Quantidade de energia UV acumulada	32
Equação 4 – Modelo empírico polinomial de 2 ^a ordem	35
Equação 5 – Modelo polinomial de 2 ^a ordem para a redução da Cor (%)	40
Equação 6 – Modelo polinomial de 2 ^a ordem para a redução da Abs 254 nm (%).....	40

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnica
ABRELPE	Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
BTX	Mistura de Benzeno, Tolueno e Xileno
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Coletor Parabólico Concentrador
CTD	Carbono Total Dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FF	foto-Fenton
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
MSR	Metodologia das Superfícies de Resposta
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
·OH	Radical Hidroxila
·O ₂ H	Radical Hidroperoxila
PPF	Processo foto-Fenton
pH	Potencial de Hidrogênio
PNRS	Política Nacional 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
UV	Radiação Ultravioleta
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de Onda de Máxima Absorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.1.1 Objetivos Específicos	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	16
2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos.....	17
2.2 ATERROS SANITÁRIOS	18
2.3 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	20
2.4 TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	22
2.4.1 Processos Oxidativos Avançados.....	24
2.4.1.1 Processo foto-Fenton	26
2.5 LIGANTES ORGÂNICOS	27
3 MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 AMOSTRAS DE LIXIVIADO	29
3.2 REAGENTES E SOLVENTES	30
3.3 FOTORREATOR	31
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	33
3.6 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO CONCENTRADO	36
4.2 DELINEMANETO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)	37
4.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL DA ENERGIA ACUMULADA (Q_{UV} kJ L^{-1})	41
4.4 AVALIAÇÃO DO PFF INDUZIDO E CONVENCIONAL	44
5 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento populacional nas últimas décadas, aliado com o aumento do desenvolvimento das atividades humanas, os problemas ambientais vem se tornando cada vez mais perceptíveis. Em decorrência do crescimento populacional, houve um expressivo aumento no consumo de produtos, gerando assim, um maior volume de Resíduos Sólidos (RS). A grande quantidade e variabilidade da composição destes resíduos dependem do modo de vida da população, condições socioeconômicas e a facilidade de acesso aos bens de consumo.

Atualmente, os aterros sanitários representam a disposição final mais adequada de RS não passíveis de reciclagem em nosso país, devido ao enorme espaço territorial, e considerando ainda, que é uma forma economicamente viável. Através disso, a decomposição química, física e biológica da matéria orgânica presente nesses resíduos gera um líquido denominado chorume, sendo este percolado pelas águas de precipitações originando o Lixiviado de Aterro Sanitário (LAS).

O LAS apresenta um grande potencial poluidor, caracterizado por altos valores de cor, turbidez, Sólidos Suspensos Totais (SST), Dissolvidos (SSD) e Voláteis (SSV), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito, compostos fenólicos e aromáticos e fosfatos, precisando assim, ser tratado antes de ser descartado no meio ambiente (CHRISTENSEN et al., 2001).

A variabilidade e complexidade química do LAS dificulta o seu tratamento por técnicas convencionais. Por este motivo, é necessário desenvolver tecnologias alternativas e sistemas eficientes para o seu tratamento baseado em processos como: processos biológicos, tratamentos físico-químicos e filtração por membranas ou a combinação entre ambos, com o intuito de degradar os poluentes e seus diversos produtos intermediários. Os métodos de oxidação biológica são as técnicas mais empregadas para o tratamento do LAS, porém, podem ser considerados pouco eficazes na degradação dos poluentes recalcitrantes presentes no mesmo (TREBOUET et al., 2001; METCALF; EDDY, 2003; ZOUBOULIS et al., 2004; MORAIS, 2005; CAVALCANTI, 2009).

Diante deste contexto, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA) como uma técnica alternativa para o tratamento destes lixiviados, sendo considerados processos eficientes na oxidação de poluentes orgânicos com características recalcitrantes. Através de uma série de reações químicas, os POAs possuem a capacidade de gerar espécies reativas de

oxigênio, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este é um poderoso agente oxidante, não seletivo, capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, e por vezes, até ocorre a mineralização destes para H_2O , CO_2 e íons inorgânicos (MALATO et al., 2002; KUNZ et al., 2002; METCALF; EDDY, 2003).

Dentre os POAs, destaca-se o processo foto-Fenton, baseado na combinação de um agente oxidante e um catalisador, tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um sal ferroso, combinados com a radiação ultravioleta (UV). Entretanto, quando aplicado a efluentes com elevada carga de orgânicos suspensos, pode ocorrer a redução da eficiência e da taxa da reação em virtude da formação de complexos entre íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico e pela precipitação do íon de ferro com fosfatos. Desta forma, uma alternativa para aumentar a eficiência do PFF, seria a utilização de um complexante orgânico. 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) e outros (MALATO et al., 2009; MONTEAGUDO et al., 2010; HUANG et al., 2012; SERAGHNI et al., 2012; MANENTI et al., 2015a, b).

A presença do ferrioxalato (ácido oxálico) no meio suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Quando não tem-se ferrioxalato, estes intermediários diminuem a foto redução do Fe^{2+} a Fe^{3+} e a fotólise do H_2O_2 , e por consequência, a eficiência do processo é reduzida (NOGUEITA et al., 2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a indução do processo foto-Fenton utilizando o complexante orgânico ácido oxálico no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

1.1.1.1 Objetivos Específicos

- a) Avaliar e caracterizar as composições químicas e físicas do lixiviado;
- b) Avaliar as influências das principais variáveis operacionais da reação tais como: concentrações de Fe^{3+} e ácido oxálico, pH e temperaturas da solução, intensidade de energia UV-Vis requerida e consumo de H_2O_2 ;
- c) Comparar os efeitos do ligante complexante no PFF induzido e PFF convencional.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, serão discutidas as questões que envolvem a geração dos resíduos sólidos e as diferentes formas de disposição final dos mesmos. Em seguida, serão abordadas as problemáticas ambientais decorrentes do LAS e, por último, as diferentes formas de tratamento do LAS com ênfase no PFF e ácido oxálico.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

O constante aumento da geração de RS está diretamente ligado ao crescimento da população vinculado ao seu processo de desenvolvimento, ao aumento do poder aquisitivo e à busca pelo conforto, acarretando em um aumento significativo no consumo. As características físicas, químicas e biológicas dos RS se diferem entre si, dependendo da fonte ou atividade geradora e os fatores econômicos e sociais refletem na qualidade e quantidade da geração desses resíduos (KAWAHIGASHI, 2012).

Segundo a Norma Brasileira NBR 10004 de 2004 - Resíduos Sólidos – Classificação, os resíduos sólidos são:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004, p. 1).

A quantidade de geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no ano de 2015 no Brasil consistiu em 72,5 milhões de toneladas, e o índice de cobertura de coleta foi de 90,8 % para o país. Estes números demonstram que houve um aumento de coleta de 1,8 % em comparação com o ano de 2014, o que comprova que ocorreu apenas uma pequena evolução na cobertura dos serviços de coleta (ABRELPE, 2015).

A geração de RS ocorre em todos os setores da sociedade e não tem como ser eliminada por completo. Seja no setor produtivo, no de serviços ou consumo, em todos os lugares e situações, resíduos são gerados. Em certos casos, a forma com que o resíduo é manejado, tratado e destinado, pode alterar suas características de tal forma, que os riscos à saúde e ao meio ambiente são agravados (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos

Conforme Schalch et al. (2002), os RS podem ser classificados da seguinte maneira:

a) Urbanos: constituídos pelos resíduos domiciliares gerados nas residências; resíduos comerciais produzidos em escritórios, lojas, hotéis, supermercados, restaurantes e em outros estabelecimentos afins; resíduos de serviços, provindos da limpeza pública urbana, além dos resíduos de varrição das vias públicas, limpezas de galerias, terrenos, córregos, praias, feiras, podas e capinação;

b) Industriais: são os resíduos gerados nos diferentes tipos de indústrias de processamento. Devido à periculosidade oferecida por alguns desses resíduos, a NBR 10.004 (ABNT, 2004) apresenta as formas de classificar os RS conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos resíduos sólidos

Categoria	Especificação dos resíduos
Classe I - Perigosos	São resíduos que requerem a maior atenção por parte do administrador, uma vez que os acidentes mais graves e de maior impacto ambiental são causados por esta classe. Estes resíduos podem ser condicionados, incinerados, armazenados temporariamente ou dispostos em aterros sanitários especialmente feitos para receber essa classe.
Classe II - Não Perigosos: II A - Não Inertes	Os resíduos de classe II A podem apresentar as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Podendo ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados, entretanto, é necessário observar os componentes presentes nestes resíduos.
Classe II - Não Perigosos: II B – Inertes	São os resíduos que ao sofrerem contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR nº 10.006, não tiverem nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. Podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados.

Fonte: Adaptado de ABNT, 2004

c) Resíduos de serviços de saúde: São aqueles produzidos em hospitais, clínicas médicas e veterinárias, laboratórios de análises clínicas, farmácias, centros de saúde, consultórios

odontológicos e outros estabelecimentos afins. Estes são constituídos de restos de salas de cirurgia, áreas de isolamento, centros de hemodiálise, etc. Seu manuseio (acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final) necessita atenção especial, devido ao alto risco à saúde pública que podem oferecer;

d) Resíduos de portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários: constituem os resíduos sépticos, que podem conter organismos patogênicos, como por exemplo: materiais de higiene e de asseio pessoal, restos de alimentos, entre outros, podendo veicular doenças de outras cidades, estados e países;

e) Resíduos agrícolas: são aqueles provenientes das atividades da agricultura e da pecuária, podendo ser embalagens de adubos, defensivos agrícolas, ração, restos de colheita e esterco animal. A maior preocupação está voltada para as embalagens de agroquímicos, devido ao alto grau de toxicidade que apresentam, sendo alvo de legislação específica.

f) Entulho: constitui-se de resíduos da construção civil: demolições, restos de obras, solos de escavações etc.;

g) Resíduos Radioativos (lixo atômico): são resíduos provenientes dos combustíveis nucleares. Seu gerenciamento é de competência exclusiva da CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear.

Em conformidade com Ragasson (2013), as alternativas para o tratamento de RS visam reduzir seu volume, sua carga orgânica ou toxicidade. Esses tratamentos incluem processos físicos, químicos, biológicos e térmicos, entretanto, mesmo com tantas tecnologias disponíveis, é de extrema importância ressaltar que a redução da geração de resíduos na origem, a máxima reutilização e a reciclagem são as ações fundamentais para solucionar os problemas relacionados ao gerenciamento dos RS.

2.2 ATERROS SANITÁRIOS

Segundo a Norma Brasileira NBR nº 8419 de 1992 (ABNT, 1992), aterro sanitário de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) é:

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

Em grande parte dos países, os aterros sanitários representam a principal destinação final dos resíduos sólidos, mesmo com o imenso esforço em reduzir, reutilizar e reciclar estes resíduos. Apesar da contradição, nos países em desenvolvimento, o aterro sanitário tem sido uma importante meta a alcançar, visando um tratamento adequado dos resíduos (JUCÁ, 2002; SILVA et al., 2017).

As mudanças nas exigências da gestão e do gerenciamento de RS no Brasil, que foram realizadas em agosto de 2010 através da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), em que ressaltou-se a obrigatoriedade da disposição final ambientalmente adequada, fizeram com que houvesse uma evolução na disposição final de RS no Brasil. Porém, o desafio apresentado ainda é bastante considerável, uma vez que, apesar das determinações da PNRS e de outras Leis Ambientais, mais de 3.300 municípios do Brasil ainda fazem uso de unidades irregulares para destinação final dos resíduos coletados (ABRELPE, 2015).

Dados recentes da Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) revelam que houve um aumento no índice de disposição final adequada dos RSU no Brasil no ano de 2015. Para este ano, cerca de 42,6 milhões de toneladas de RSU, ou seja, 58,7 % do coletado seguiram para aterros sanitários. Contudo, registrou-se quase 30 milhões de toneladas de resíduos dispostos em lixões ou aterros controlados que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2015).

Segundo a NBR 13896 (ABNT, 1997), no que se refere à avaliação da adequabilidade de um local a ser utilizado para a implantação de um aterro sanitário, este deve ser de maneira que os impactos ambientais gerados na sua implantação e operação sejam mínimos. A instalação do aterro deve ser aceita pela população vizinha, e ainda, precisa estar de acordo com o zoneamento local e poder ser utilizado por um longo período de tempo.

No que diz respeito às boas práticas de execução e operação de aterros sanitários, deve haver: a) a adoção de dispositivos de revestimento de fundo para prevenir a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas; b) sistemas de coletas de líquidos percolados e gases geradores; c) sistemas de cobertura final que minimizem as infiltrações e os problemas de erosão; e d) dispositivos de drenagem superficial que minimizem o fluxo de água para o interior da massa de resíduos (PIRBAZARI et al., 1996; CALIJURI et al., 2002; TAVEIRA, 2012).

Mesmo que os aterros sanitários sejam o método mais simples para destinação de resíduos, esta técnica gera rejeitos que causam impactos ambientais significativos. Os RS que

são depositados no terreno isolado de forma ordenada, e posteriormente recoberto por camadas de solo do próprio local, formam espécies de câmaras, nas quais é produzido o gás metano e liberado o chorume, substância líquida escura formada pelos resíduos orgânicos parcialmente biodegradados. Este líquido pode ser lixiviado em junção à água da chuva que incide nas células de disposição dos aterros, criando um grande volume de efluente. Devido às suas características, o lixiviado é considerado um grande problema ambiental por apresentar um alto potencial de contaminação (RAGASSON, 2013).

2.3 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Os líquidos produzidos pela decomposição de substâncias contidas nos RS são denominados de chorume ou lixiviados quando percolados pela água da chuva (ABNT, 2004). Esse tipo de águas residuais é caracterizada por apresentar uma mistura complexa de alta resistência; além disso, os lixiviados também possuem elevada variabilidade na quantidade e qualidade, ao longo do ano, o que torna muito difícil a definição de uma linha de tratamento eficiente para todas as situações (SILVA et al., 2017).

De acordo com Christensen et al. (2001), o lixiviado pode conter os seguintes poluentes:

- a) Matéria orgânica dissolvida representada pela DBO, DQO, COT, incluindo também os ácidos fúlvicos e húmicos;
- b) Macropoluentes inorgânicos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr, SO_4^- e HCO_3^- ;
- c) Metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn;
- d) Compostos xenobióticos provenientes de residências e indústrias químicas e que estão presentes em baixas concentrações. Esses compostos incluem hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados;
- e) Outros compostos que podem ser encontrados nos lixiviados são: boro, arsênio, bário, lítio que são geralmente encontrados em baixíssimas concentrações.

Entre as águas residuais de elevada prevalência, o LAS é, sem dúvida, uma das águas residuais mais desafiadoras em termos de tratamento devido a várias razões: i) a taxa de fluxo do LAS varia largamente de acordo com a estação do ano e a idade do aterro sanitário; ii) suas características dependem amplamente de quantos anos o aterro está operando, quantidade de precipitação e tipo de aterro; iii) possui alta concentração de amônia e toxicidade, baixa DBO_5/DQO , presença de metais pesados e contaminantes emergentes (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Devido à composição heterogênea, abundantes produtos químicos antropogênicos e regulação ambiental negligenciada, o LAS representa um risco elevado aos recursos hídricos subterrâneos e superficiais. A contaminação que esse tipo de água residual provoca no solo, nas águas subterrâneas, nas águas superficiais e no ar não só pode afetar o ambiente, como também perturbar o equilíbrio ecológico. Dentre os contaminantes do lixiviado, os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e outros materiais orgânicos podem induzir efeitos cancerígenos e mutagênicos em seres humanos e organismos aquáticos. Dessa forma eles foram listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (LI et al., 2017).

De acordo com Mcbean et al. (1995), Renou et al. (2008), Othman et al. (2010) e Ghazi et al. (2014), o LAS pode ser dividido em dois grupos:

a) Lixiviado jovem: é produzido nos primeiros quatro anos de funcionamento de um aterro sanitário, possuindo uma elevada quantidade de matéria orgânica biodegradável, devido à fermentação anaeróbia dos resíduos sólidos tendo como subprodutos ácidos orgânicos voláteis de característica ácida, além de ser derivado de processos como a complexa biodegradação de compostos orgânicos e de compostos orgânicos dissolvidos simples. O lixiviado jovem possui elevada DQO, pH ácido, relação DBO/DQO > 0,3, alta concentração de ácidos graxos e de compostos nitrogenados que podem ser tratados por oxidações biológicas;

b) Lixiviado maduro: possui de quatro a cinco anos de idade, este que por sua vez, possui pH alcalino, menor concentração de matéria orgânica biodegradável, elevada concentração de matéria orgânica refratária de difícil biodegradação, relação DBO/DQO < 0,1, elevado teor de nitrogênio amoniacal e menor biodegradabilidade.

O impacto causado pelo LAS no meio ambiente é extremamente elevado. Estudos realizados demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo a distâncias superiores a 100 metros do aterro, como também, alterações na biota aquática, principalmente próximo da descarga (MORAIS, 2006). As características do LAS fazem com que ele seja reconhecido como um dos maiores problemas ambientais da atualidade em termos de poluição dos solos e das águas. Por isso, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção de estabilidade do aterro e uma maneira de garantir melhores condições sanitárias para a população.

2.4 TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O tratamento do lixiviado é um dos grandes desafios nos aterros sanitários, pois a alta heterogeneidade e variabilidade de suas características no decorrer do tempo e a presença de compostos recalcitrantes, dificulta a escolha de um tratamento eficiente. Entre as técnicas disponíveis para o tratamento do LAS pode-se citar o tratamento biológico, o físico e o químico. O tratamento biológico pode ser realizado por processos aeróbicos, anaeróbicos e facultativos. Os tratamentos físicos e químicos incluem entre outros, a coagulação-floculação-sedimentação, os processos oxidativos químicos avançados, separação por membranas e adsorção. Contudo, a técnica adequada dependerá das características do efluente e da qualidade que se deseja obter, considerando as condições finais e de despejo no meio ambiente (KAWAHIGASHI, 2012).

Devido à sua relação custo-eficácia, os processos biológicos são normalmente utilizados para remover a fração orgânica biodegradável presente nos lixiviados. Os principais mecanismos de tratamento biológico são as lagoas aeradas, lagoas de estabilização, sistemas com lodo ativado, reatores anaeróbicos, filtros biológicos e derivações (VON SPERLING, 2005; MARTINS, 2011; ZOLFAGHARI et al., 2016; SILVA et al., 2017). Entretanto, estes processos tem se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação nacional (Resolução CONAMA nº 357, de 17/03/2005), especialmente no caso de LAS estabilizado em relação aos parâmetros referentes à matéria orgânica, cor, nutrientes, cloretos e alcalinidade, tornando necessário um tratamento complementar para obtenção de uma melhor eficiência (MORAIVA et al., 2011; ZOLFAGHARI et al., 2016; SILVA et al., 2017).

A remoção de substâncias físicas separáveis da forma líquida é obtida através de processos físicos. De forma geral, os tratamentos físicos mais utilizados são os processos de separação de fases (decantação, filtração, flotação, sedimentação e centrifugação) (SILVA, 2009; CASTILHOS JUNIOR et al., 2010; SUNTTI et al., 2011; MENESES et al., 2012), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) (AMOKRANE et al., 1997; PALA; TOKAT, 2002; DANTAS et al., 2010; LIMA, 2013), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização) (COSTA, 2008; LEVADA, 2008; RANZI, 2009; OLIVEIRA, 2011) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise) (CHILDRESS; ELIMELECH, 1996; VRIJENHOEK et al., 2001; RAVANCHI et al., 2009; STREIT, 2011).

Para reduzir os sólidos suspensos, colóides, matéria flutuante, cor e compostos tóxicos, utilizam-se os processos físico-químicos. Os processos de tratamento físico-químicos mais empregados são os de coagulação/floculação/decantação/precipitação, que têm por objetivo agregar partículas em suspensão contidas em águas residuárias mediante a adição de coagulantes ou floculantes, de modo a promover a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes prioritários da fase líquida, transferindo-as para a fase sólida formada (CAVALCANTI, 2009).

Existem ainda, no Brasil, vários estudos que utilizam processos de separação por membranas no tratamento de lixiviado (MORAIVA, 2010; DACANAL; 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 lixiviado 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). Esses métodos de tratamento têm como principal objetivo a remoção de contaminantes que não são removidos pelos processos de tratamento convencionais e são selecionados com base na caracterização do lixiviado, investimento e custo operacional (RENOU et al., 2008; HASAR et al., 2009).

Com a aplicação de apenas um processo, é difícil que se consiga um desempenho satisfatório no tratamento do lixiviado, pois este efluente apresenta compostos refratários e recalcitrantes, como também elevada carga orgânica. Por esse motivo, é interessante que se realize a combinação de processos biológicos e físico-químicos, considerando a variação da composição, aplicabilidade de cada processo e viabilidade econômica, reduzindo assim, os custos e proporcionando um eficiente tratamento do efluente (RAGASSON, 2013; SILVA et al., 2017).

Cada vez mais têm se intensificado os estudos referentes aos processos de tratamentos combinados, para que assim possa se reduzir de forma eficiente os níveis de contaminantes presentes nos efluentes industriais. A precipitação e coagulação combinadas com tratamentos biológicos estão entre as técnicas de integração conhecidas. A utilização de métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou como polimento final também são importantes para obter-se um tratamento eficaz (SOTTORIVA, 2006).

Outra técnica empregada envolve os processos químicos que podem ser integrados de forma isolada ou combinada entre eles com um tratamento prévio e posterior. Assim, objetiva-se apenas a transformação química dos componentes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais (MANENTI, 2013).

Os Processos Oxidativos Avançados são capazes de degradar uma ampla gama de compostos a partir de LAS estabilizados. Apesar de sua alta eficácia, eles se tornam caros se aplicados sozinhos. Tendo em vista que os lixiviados apresentam altos teores de nitrogênio e matéria orgânica recalcitrante e visando uma redução significativa no custo do tratamento, a melhor estratégia para remediação de lixiviados parece ser a integração de processos de oxidação biológica e química (MORAIS, 2005; VILAR et al., 2011; SILVA et al., 2013b; SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2014b; SILVA et al., 2017).

Os POAs empregando reagente de Fenton apresentam-se como uma alternativa de pré-tratamento que pode ser associado aos processos de tratamento biológico, tendo em vista a eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação em produtos com maior potencial de biodegradabilidade, como também, serem utilizados como polimento final na remoção de compostos recalcitrantes (MORAIS, 2005; MALATO et al., 2009; VILAR et al., 2011; SILVA et al., 2013b).

2.4.1 Processos Oxidativos Avançados

Devido à crescente necessidade de processos que tenham uma maior eficiência no tratamento de efluentes, diferentes técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Dentre estas pode-se citar os POAs, que têm sido uma alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (FREIRE et al., 2000; SOCÍAS et al., 2015). Segundo Teixeira e Jardim (2004), cada vez mais são crescentes os interesses na aplicação dos POAs para o tratamento de efluentes, devido a essa tecnologia possibilitar que o composto não apenas seja transferido de fase, como também destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

Os POAs são considerados tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes que possuem compostos refratários, que é o caso do LAS, por exemplo. A oxidação do Fenton e foto-Fenton solar são exemplos de POAs que podem degradar poluentes orgânicos

recalcitrantes, pela ação $\cdot\text{OH}$. Os $\cdot\text{OH}$ efetivamente mineralizam a matéria orgânica refratária presente no efluente, e a partir disto, pode ser introduzido o tratamento biológico do efluente (AMOR et al., 2015).

De acordo com Boczkaj e Fernandes (2017) as principais características dos $\cdot\text{OH}$ são: i) possuem curta duração; ii) sua produção é simples; iii) oxidante poderoso; iv) altamente reativo; e v) pouco seletivo. Por não ser seletivo, o $\cdot\text{OH}$ promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MALATO et al., 2002; KUNZ et al., 2002; METCALF; EDDY, 2003).

Os radicais hidroxila reagem com uma ampla variedade de classes de compostos orgânicos, produzindo compostos orgânicos mais simples. E devido ao fato de serem espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente, podem provocar a completa mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos em tempos relativamente curtos, como pode ser observado na Equação 1 abaixo (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).



As principais vantagens dos POAs são: (i) possuem a capacidade de mineralizar o poluente e não somente transferem-no de fase; (ii) são utilizados para degradar compostos refratários; (iii) transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis. (iv) podem ser utilizados com outros processos (pré e pós tratamento); (v) possuem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; (vi) normalmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; (vii) em alguns casos, consomem menos energia, levando ao menor custo; (viii) capacidade de tratar águas residuais com cargas orgânicas muito baixas; e (ix) possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Dentre os POAs, pode-se destacar a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /escuro) que recebe esse nome devido aos estudos realizados por Fenton (1894) o qual descobriu que diversos metais possuem poder de transferência de oxigênio, fazendo com que seja gerado o $\cdot\text{OH}$. Desta forma, o H_2O_2 quando catalisado com sulfato ferroso hepta-hidrato ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) resulta na reação Fenton. A reação Fenton envolve a reação entre o Fe^{2+} (ferroso) dissolvido e H_2O_2 em solução aquosa ácida, levando a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (férico) e a produção de $\cdot\text{OH}$ (MIRZAEI et al., 2017).

2.4.1.1 Processo foto-Fenton

Para promover uma maior eficiência na degradação dos compostos, aplica-se a irradiação ultravioleta na reação, o denominado processo foto-Fenton (PFF). Esse processo envolve a irradiação com luz solar ou uma fonte de luz artificial, aumentando assim, a taxa de degradação do contaminante estimulando a redução de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Quando o sistema é irradiado com UV ou luz visível, a fotorredução de ferrosos (Fe^{2+}) para íons de metais férricos (Fe^{3+}) com ligantes orgânicos intermediários e devido a fotólise do H_2O_2 , faz com que promova-se concomitantemente a geração de $\cdot\text{OH}$ adicionais (MIRZAEI et al., 2017). As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação (MANENTI, 2013).

O PFF apresenta várias vantagens, nas quais pode-se destacar as seguintes: i) é um sistema homogêneo de possível integração a outros processos; ii) reagentes utilizados não são tóxicos, de fácil transporte; iii) alto grau de degradação de compostos orgânicos e inorgânicos; iv) simples operação; v) requer apenas pequenas quantidades de sal de ferro; vi) a energia solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, e ainda, vii) apresenta uma elevada cinética de reação (BLANCO; MALATO, 2003; HASSEMER, 2006; SOTORRIVA, 2006; PALÁCIO, 2009; MACHULEK JUNIOR et al., 2012).

A eficiência do PFF esta diretamente relacionada aos seguintes fatores: pH da solução, as concentrações dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} e a intensidade de radiação. Sendo assim, as principais variáveis são descritas abaixo:

a) pH da solução: é um parâmetro que afeta significativamente a degradação do poluente. O pH do meio reacional afeta a oxidação dos compostos orgânicos, tanto inibindo a formação do $\cdot\text{OH}$ como alterando a forma do catalisador. O pH entre 2,8 e 3,0 tem se mostrado ideal na operação da maioria das aplicações segundo diagramas de especiação. Além disto, tais diagramas apresentam diferentes disponibilidades de hidróxidos de ferro em solução, sendo as espécies $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ as mais foto-ativas. (SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2015b).

b) Concentração do catalisador íon ferro: deve ser otimizada para cada efluente específico, isto é, os coloridos demais necessitam de mais íons metálicos para ativação enquanto que para soluções translúcidas concentrações menores bastam. Isso garante que todos os fótons UV sejam transferidos para a solução, foto-ativando o catalisador e conseqüentemente, obtendo maiores taxas de oxidação (MALATO et al., 2009; MANENTI et al., 2014a).

c) Concentração de H_2O_2 : A adição de peróxido de hidrogênio é proporcional a quantidade de íons ferrosos a oxidar para a formação dos $\cdot\text{OH}$, requeridos para degradar os poluentes

presentes. Quando este é oxidado em excesso, ocorre uma reação entre H_2O_2 em excesso com os $\cdot\text{OH}$, que resulta na produção do radical hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$), que é considerado menos reativo e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos (BLANCO; MALATO, 2003).

d) Fótons UV: aceleram o processo de degradação dos poluentes orgânicos nas reações Fenton, portanto, chamada de PFF, em que a fotólise de H_2O_2 favorece o aumento da produção de $\cdot\text{OH}$. A vantagem desse processo é de ser sensível a radiação UV-visível, não requerendo comprimentos de onda elevados ($>410\text{nm}$) (PIGNATELLO, 1992; MALATO et al., 2009).

A necessidade de executar o PFF sob condição ácida é muitas vezes considerada como uma de suas principais desvantagens, pois isso faz com que haja custos adicionais para a acidificação e subsequente neutralização. Recentemente, vem se constatando que a utilização de ligantes, como aditivos químicos podem solucionar este problema através da formação de complexos com íons de ferro (ROMERO et al., 2016).

2.5 LIGANTES ORGÂNICOS

Diferentes tipos de ligantes orgânicos vêm sendo estudados como uma alternativa para aumentar a eficiência do PFF (MALATO et al., 2009; MONTEAGUDO et al., 2010). Estes são utilizados para induzir o PFF, formando complexos mais fortes, estáveis e solúveis com o íon de Fe^{3+} e, ainda, evitam os complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico. De forma geral, os ligantes absorvem uma fração maior da radiação solar proporcionando um maior rendimento quântico de foto redução, são também mais solúveis, o que permite a dissolução do íon ferro com pH próximo a neutralidade, que faz com que a reação não precise ser acidificada e, por fim, proporcionam uma via mais rápida para a regeneração do Fe^{3+} depois do primeiro ciclo de oxidação do H_2O_2 , resultando na maior eficiência da geração de $\cdot\text{OH}$. O uso de complexos orgânicos de ferro aumenta a concentração de matéria orgânica no sistema, contudo, estudos mostram que o aumento da carga orgânica no sistema não é um problema, pois em geral, os ligantes são totalmente oxidados e biodegradados durante o PFF (LEE et al., 2003; NOGUEIRA et al., 2007; MANENTI et al., 2015a).

A presença do ferrioxalato (ácido oxálico) no meio suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Quando não há ferrioxalato, estes intermediários diminuem a fotorredução do Fe^{2+} a Fe^{3+} e a

fotólise do H_2O_2 . A fotólise do ferrioxalato gera também Fe^{2+} -oxalatos que reagem rapidamente com H_2O_2 gerando $\cdot\text{OH}$ (Eq. 2) (NOGUEIRA et al., 2007).



O uso de ferrioxalato como espécie de ferro em PFF tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente que os processos UV/ H_2O_2 e UV-Vis/ Fe^{2+} / H_2O_2 na oxidação de BTX (mistura de benzeno, tolueno e xileno). A utilização de ferrioxalato/ H_2O_2 /solar na degradação de tricloroetileno é mais eficiente que os processos TiO_2 / H_2O_2 /solar e Fe^{3+} / H_2O_2 /solar, 120 e 50 vezes respectivamente (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1996).

Manenti et al. (2015b) observaram que a utilização do citrato no PFF e a presença de complexos ferriocitrato, resultaram em uma rápida diminuição do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), alcançando valores de mineralização de 47 %. Para o ligante orgânico ácido oxálico, estes mesmos autores observaram que o processo ferrioxalato apresentou uma considerável oxidação dos materiais orgânicos, isto foi comprovado pelo aumento do estado de oxidação do carbono de 0,58 para 2,65, após o consumo de 32 Mm de H_2O_2 , o que representa elevada degradação e aumento das parcelas biodegradáveis presentes no meio.

Assim, o estudo integrado dos ligantes orgânicos com o PFF tem sido investigado no tratamento de diversos efluentes, tais como têxteis (MANENTI, 2013; MANENTI et al., 2015b; JUSTINO, 2016), tratamento de efluentes de vinícolas (MONTEAGUDO et al., 2012), degradação de atrazina (BALMER; SULZBERGER, 1999), fenóis sintéticos (PRATO-GARCIA et al., 2009), Fe^{3+} +EDDS para a degradação de propanos (HUANG et al., 2012), tratamento de chorume (NOGUEIRA et al., 2014), degradação de compostos orgânicos (SILVA, 2007), degradação de fluoreno, sulfatametoxazol e trimetoprima (DIAS, 2015) e foto-oxidação do 3- Metilfenol em solução aquosa (SERAGHNI et al., 2012).

3 MATERIAL E MÉTODOS

A seguir, são descritos os materiais utilizados neste estudo, e as metodologias aplicadas. Os procedimentos analíticos e experimentais foram realizados no Laboratório de Efluentes e de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* de Cerro Largo-RS.

3.1 AMOSTRAS DE LIXIVIADO

Coletou-se as amostras de lixiviado em uma Central Regional de Tratamento de RSU, situada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Realiza-se, nesta Central, a recepção e a disposição dos RSU, previamente triados, de diversos municípios vizinhos. Destina-se somente o material orgânico para as células de disposição. O chorume, proveniente do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos, que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa.

As características do chorume bruto (sem tratamento) são: forte coloração (preto/castanha) e turbidez, elevado teor orgânico expresso em altos valores de DQO e DBO₅, COT e nitrogênio total. Além disso, a fração dos componentes orgânicos biologicamente oxidáveis geralmente é baixa ($DBO_5 / DQO < 0,4$ = não biodegradável). Essas características possivelmente são oriundas da quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios microrganismos e seus metabólitos. Somado a isso, fração de material inorgânico lhe confere um pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza. Todos esses aspectos do lixiviado bruto são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização do lixiviado bruto

Parâmetros	Valor	Unidades
pH	7,86	Escala Sörensen
Temperatura	20,8	°C
Cor (dil. 1:50)	203	mg Pt-Co L ⁻¹
Turbidez	59	NTU
Polifenóis totais	197	mg ácido cafeico L ⁻¹
Absorvância em 254 nm	0,983	-
Sólidos Totais (ST)	5	g L ⁻¹
Sólidos Suspensos (SS)	433	mg L ⁻¹
Sólidos Voláteis (SV)	397	mg L ⁻¹
Sólidos Fixos (SF)	115	mg L ⁻¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2350	mg O ₂ L ⁻¹
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	420	mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅ /DQO	0,18	-

Parâmetros	Valor	Unidades
Carbono Total Dissolvido (CTD)	933	mg C L ⁻¹
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	159	mg C L ⁻¹
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	774	mg C L ⁻¹
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	427	mg N L ⁻¹
Ferro dissolvido	9,2	mg Fe L ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Essas características justificam a necessidade do tratamento antes de qualquer forma de despejo em corpos hídricos ou nos solos. O processo de separação por osmose reversa está sendo a técnica empregada pela empresa responsável pelo tratamento deste efluente. Esse processo é muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas, contudo não elimina um inconveniente resíduo líquido e/ou subproduto originário do tratamento, o concentrado. Por um lado, tem-se uma parcela de água tratada em condições adequadas, e, por outro, um enorme volume de chorume concentrado é acumulado e armazenado em um tanque de estocagem, que embora impermeabilizado, apresenta riscos ao meio ambiente.

Assim, baseado na necessidade de tratamento e destinação desse volume de resíduo líquido, selecionou-se como objeto de estudo deste trabalho o lixiviado concentrado (pós-osmose reversa). Coletou-se o material, e as amostras tratadas e não tratadas pelo PFF foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

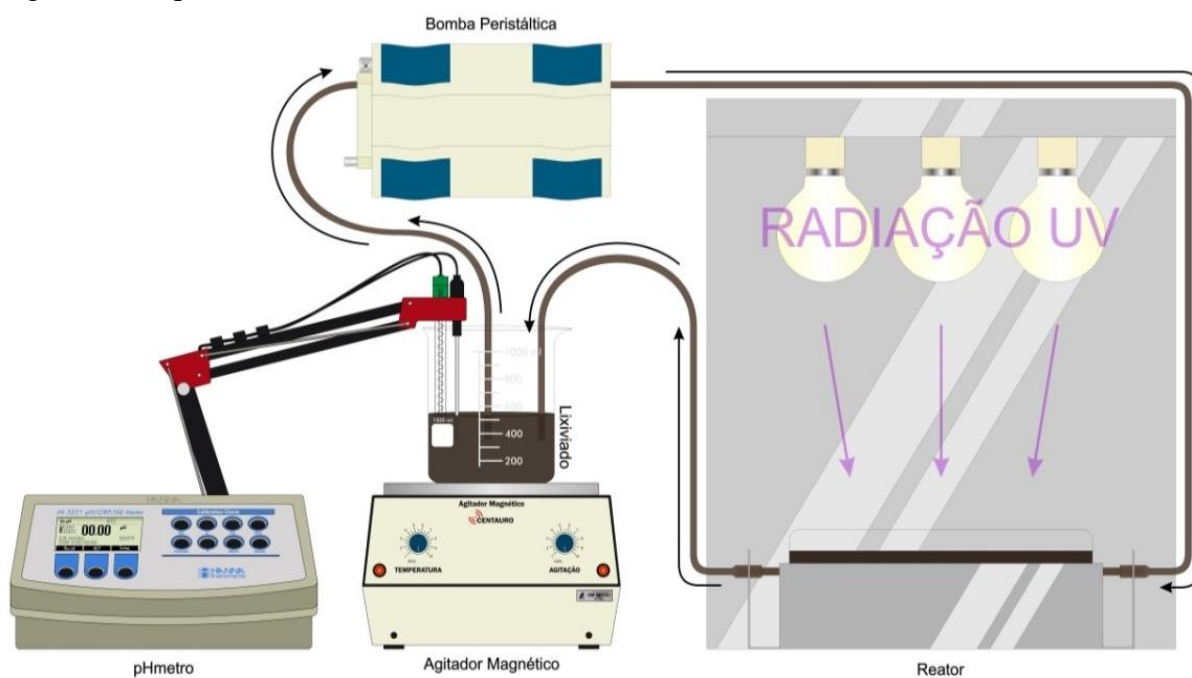
3.2 REAGENTES E SOLVENTES

Para ajustar o pH das amostras, quando necessário, foram utilizados ácido sulfúrico (1,5 M, Vetec) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Como reagentes Fenton, utilizou-se peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ALPHATEC, 30 % v/v, 1.10 g cm⁻³), sulfato de Fe²⁺ heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec) e cloreto de Fe³⁺ hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, Merck). Como ligante orgânico, utilizou-se o ácido oxálico (C₂H₂O₄. 2H₂O, Merck). Para as determinações de H₂O₂ e Ferro total dissolvido, respectivamente, foram utilizados Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) e ácido acético (Panreac, 99,5 %), bem como 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂, Fluka, 99 %) e ácido ascórbico (C₆H₈O₆, Synth, 176,13 %). A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico.

3.3 FOTORREATOR

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido por Klein (2015) com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares et al. (2014) e Manenti et al. (2015b). O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus de Cerro Largo-RS. Na Figura 1, pode-se observar um esquema do sistema foto-catalítico utilizado.

Figura 1 - Esquema do sistema foto-catalítico



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

O módulo experimental consiste em uma caixa com revestimento interno de inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500 W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV Vis), sendo 0,4 m² a área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (fotorreator) cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, cut off 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, comprimento de 180 mm e espessura de 1.8 mm), utilizando um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m² de área iluminada). Um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do fotorreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (W_{UV} m⁻²). Para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi

utilizado um recipiente externo de vidro (1L), contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15). E para manter uma recirculação adequada da solução, foi utilizada uma bomba peristáltica (MS Tecnoyon, modelo DMC-100). Todos os tubos e conexões usados são de teflon. Foi utilizado ainda um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, modelo HI 3221).

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o estudo do PFF empregando um sistema de escala laboratorial, acoplou-se um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, que por sua vez, posicionou-se no centro focal do CPC e preencheu-se com 1 L de lixiviado concentrado (coletou-se uma pequena alíquota da amostra inicial). Em seguida, ligou-se a bomba peristáltica mantendo uma taxa de fluxo de $0,63 \text{ L min}^{-1}$ dentro do sistema fechado. Ligou-se as três lâmpadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis entre 0,2 e 8,9 $Q_{UV} \text{ kJ L}^{-1}$, 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 min., sendo constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, manteve-se o volume remanescente no escuro durante 1,16 min.

Estimou-se a quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$, kJ L^{-1}) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo Δt , por meio da Equação 3, descrita por Malato et al. (2002):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3)$$

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).

Depois de um breve período de transferência de energia UV e, conseqüentemente, de calor, aguardou-se a temperatura da solução se estabilizar (de $\approx 20\text{-}43^\circ\text{C}$). Ajustou-se o pH da solução para os valores requeridos (2,2; 3,0; 5,0; 7,0 ou 7,8), coletou-se uma nova alíquota. Antes de iniciar as reações, adicionou-se ao efluente o ácido oxálico e os íons catalíticos de ferro em concentrações pré-estabelecidas 1:3 M (MONTEAGUDO et al., 2012) e coletou-se

uma alíquota após cada etapa (≈ 5 min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (48, 60, 90, 120 ou 132 mg Fe L⁻¹), descontando a concentração de íon ferro existente no LAS. Para o PFF convencional, não adicionou-se o ácido oxálico.

Por fim, iniciou-se cada execução de reação quando adicionou-se a primeira dose de H₂O₂ (500 mg L⁻¹) ao efluente (MOTA, 2010). Foram retiradas periodicamente alíquotas de amostras tratadas para monitorar a quantidade de H₂O₂ residual. Quando se verificava um valor residual com concentração abaixo de 100 mg H₂O₂ L⁻¹, fazia-se uma reposição para chegar ao valor inicial (500 mg L⁻¹). Com o intuito de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, escolheu-se a redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%) como variáveis respostas.

3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada por espectrofotometria, utilizando o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005), em que ocorre a formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. A absorvância do H₂O₂ foi detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada por meio do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina. Esse método baseia-se na complexação do cátion Fe²⁺ com a Fenantrolina, dando origem a um complexo colorido, detectado com a medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total, foi realizada uma redução do cátion Fe²⁺ a Fe³⁺ através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988).

A DBO₅ foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado, descrito também no Standard Methods (APHA, 2005). Essa metodologia foi aplicada em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (Combi-check 20) com 750 ± 75 mg O₂ L⁻¹, obtendo-se o resultado médio de 718 ± 18,9 mg O₂ L⁻¹. O carbono orgânico dissolvido (COD), o qual é uma subtração do carbono total dissolvido (CTD) do carbono inorgânico dissolvido (CID), bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH).

A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções foram aferidos utilizando um pHmetro com sonda para temperatura (HANNA, HI 3221). A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram determinados utilizando métodos gravimétricos, segundo o Standard Methods (APHA, 2005). A absorvância relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) e conjugados (228, 284 e 310 nm) foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). A concentração de polifenóis totais ($\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteau (FOLIN; CIOCALTEAU, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min (CELM, LS-3 Plus), exceto para as determinações dos sólidos, COD, DQO e DBO_5 .

3.6 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Para se obter um processo de tratamento de grande eficiência, é de extrema importância que seja realizada a determinação das condições ótimas dos Parâmetros Operacionais do Reator (POR). Sendo assim, foi aplicado uma Metodologia da Superfície de Resposta (MSR), que consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser utilizados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (BARROS NETO et al., 1996).

Diante das respostas obtidas em testes preliminares, foram determinadas as variáveis operacionais a serem estudadas, sendo elas: pH da solução (j_1) e $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg L^{-1}) (j_2). Com o intuito de estudar a influência dos POR do PFF induzido na eficiência da redução da Cor (%) e redução da Abs 254 nm (%) do LAS, os experimentos foram delineados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , contendo duas variáveis independentes ($n=2$), com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais, totalizando 11 experimentos, conforme pode-se visualizar nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Níveis dos POR estudados

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
pH da solução	j_1	2,2	3	5	7	7,8
$[\text{Fe}^{3+}]$ (mg L ⁻¹)	j_2	48	60	90	120	132

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Tabela 4 - DCCR 2² com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais

Experimento	Coeficientes	
	j_1	j_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

O procedimento foi 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 (Eq. 4), aplicando os critérios de Lagrange (FERREIRA et al., 2004) e a clássica MSR (MEYERS e MONTGOMERY, 2002; KHURI; MUKHOPADHYAY, 2010). Todos os modelos foram validados, e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foram obtidas por uma análise de variância (ANOVA) com 95 % de nível de confiança ($p < 0,05$). A ANOVA serviu para avaliar a relação da significância estatística entre os POR's e as variáveis função-respostas (Eq. 4) (SILVA et al., 2013a).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i j_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} j_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} j_i j_j + \varepsilon \quad (4)$$

Em que: R é a resposta experimental; a_0 é a constante; β_i é o conjunto de coeficientes dos termos lineares ajustados; β_{ii} é o conjunto de coeficientes dos termos quadráticos ajustados e β_{ij} é o coeficiente associado com as interações lineares entre os valores dos POR ajustados, n é o número do POR e ε é um erro aleatório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO CONCENTRADO

Na Tabela 5 observa-se as principais características do LAS concentrado, ou seja, subproduto de osmose reversa.

Tabela 5 - Caracterização do LAS concentrado

Parâmetros	Valor	Unidades
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor (dil. 1:50)	301	mg Pt-Co L^{-1}
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$
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}
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Este efluente é oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos RS, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos altos valores de COD, DQO, DBO₅ e nitrogênio. Os altos valores de absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ relativos aos compostos aromáticos simples e conjugados, indica também altas concentrações de polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila). A razão DBO₅/DQO expressa uma parcela de material biodegradável. A presença elevada de sólidos suspensos atenua a capacidade de transferência de intensidade de luz conferindo uma elevada turbidez e, além disto, o pH levemente alcalino e alta condutividade podem expressar a presença de frações de poluentes inorgânicos.

4.2 DELINEMANETO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Para a análise estatística foi considerada a energia acumulada de $3,2 Q_{UV} \text{ kJ L}^{-1}$, pois nesta, os efeitos dos parâmetros se ajustaram melhor estatisticamente ao modelo. As variáveis operacionais e os dados obtidos para os experimentos do PFF induzido com ferrioxalato são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Variáveis operacionais e resultados obtidos para os experimentos do PFF induzido, considerando a remoção da Cor (%) e Abs 254 nm (%)

POR				
Experimento	pH	[Fe³⁺] (mg L⁻¹)	Cor(%)	Abs 254 (%)
1	3	120	9,27	21,65
2	3	60	31,64	24,24
3	7	60	36,64	34,67
4	7	120	36,64	29,33
5	5	90	30,06	45,19
6	5	90	30,02	45,00
7	5	90	30,09	46,0
8	7,8	90	49,00	50,44
9	2,2	90	16,30	17,80
10	5	48	5,71	28,0
11	5	132	4,99	30,48

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

A eficiência do PFF aplicado no LAS foi avaliada pela redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%). De acordo com a Tabela 6, os resultados obtidos apresentaram variações na redução da Cor de 4,99 a 49,00 % e da Abs 254 nm de 17,80 a 50,44 %. Considerando a diferença dos resultados observados para a remoção dos parâmetros investigados, é possível sugerir que os POR apresentam influência direta no PFF induzido com ferrioxalato.

Na Tabela 7, pode-se visualizar a análise de variância (ANOVA) com 95 % de confiança. O teste F validou o modelo polinomial de 2ª ordem para redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%) ($F_{\text{calc}} > F_{\text{estat}}$), sendo confirmada a validação do modelo (p-valor < 0,05), descrevendo com isso a reprodutividade dos dados experimentais significativos dos POR.

Tabela 7 - Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção da cor (%) e Abs 254 nm (%) pelo PFF induzido, 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	Estat	
Cor	Regressão	1789,9	2	894,9	26,6	4,46	<0,05
	Resíduos	268,9	8	33,6			
	Total	2058,8	10				
Abs 254 nm	Regressão	1093,9	3	364,6	17,3	4,35	<0,05
	Resíduos	147,6	7	21,1			
	Total	1241,5	10				

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

A Tabela 8 apresenta os efeitos estimados para redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%) do LAS. Observa-se que para a remoção da Cor os coeficientes (j_1) e (j_2^2) obtiveram significância (p -valor $< 0,05$). Contudo, para a remoção da Abs 254 nm os coeficientes (j_1), (j_1^2) e (j_2^2) apresentaram significância dentro do intervalo de confiança de 95 % (p -valor $< 0,05$). Assim, a redução da Cor do LAS foi influenciada pelo termo linear pH, e pelo termo quadrático $[Fe^{3+}]$ ($mg L^{-1}$). Já a redução da Abs 254 nm foi influenciada pelo termo linear pH e pelos termos quadráticos pH e $[Fe^{3+}]$ ($mg L^{-1}$).

O efeito positivo ($j_1 = 9,87$ para remoção da Cor (%) e $j_1 = 8,1$ para remoção da Abs 254nm (%)) em relação ao pH sugere que as melhores respostas do processo deverão ser obtidas com pH da solução mais alcalino.

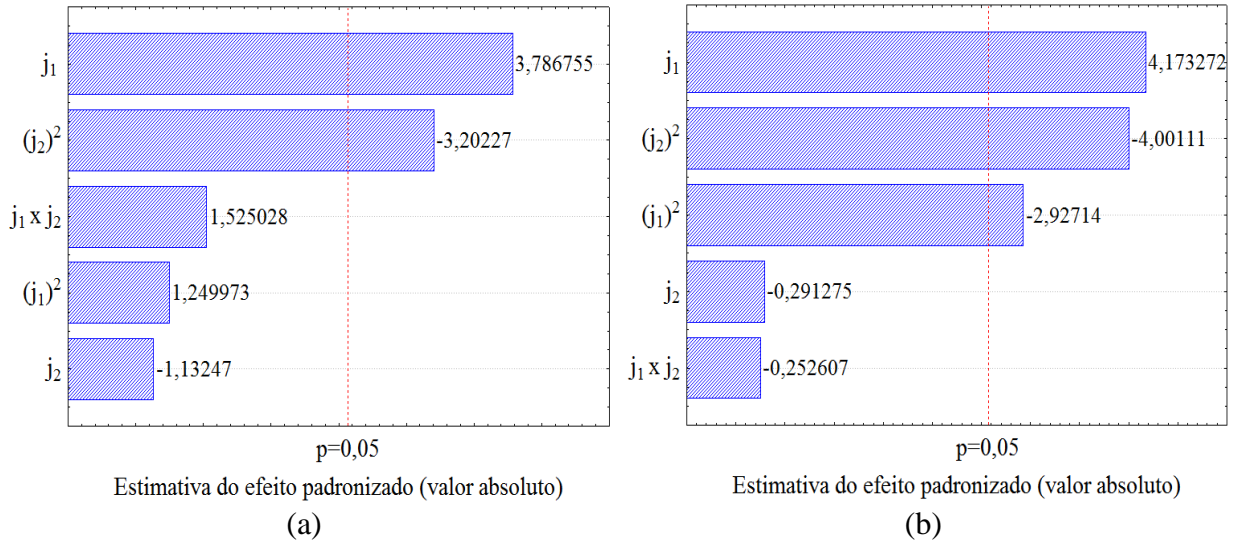
Tabela 8 - Estimativas de efeitos para a redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%)

Parâmetros		Coefficientes	Erro Padrão do Coeficiente	p-valor
Cor	Média/Interc.	29,87	4,23	< 0,01
	(j_1)	9,87	2,61	0,01
	(j_1^2)	3,91	3,13	0,3
	(j_2)	-2,95	2,61	0,3
	(j_2^2)	-10,02	3,13	0,02
	$j_1 \times j_2$	5,59	3,67	0,2
Abs 254 nm	Média/Interc.	45,4	3,1	< 0,01
	(j_1)	8,1	1,9	< 0,01
	(j_1^2)	-6,9	2,3	0,03
	(j_2)	-0,6	1,9	0,8
	(j_2^2)	-9,3	2,3	0,01
	$j_1 \times j_2$	-0,7	2,7	0,8

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

De uma maneira gráfica e representativa foi aplicado o Diagrama de Pareto, conforme apresentado na Figura 2. É possível verificar que foram significativos os parâmetros j_1 e $(j_2)^2$ para a remoção da Cor (%) (Fig. 2-a) e j_1 , $(j_2)^2$ e $(j_1)^2$ para a remoção da Abs 254 nm (%) (Fig. 2-b), apresentando um p-valor $< 0,05$.

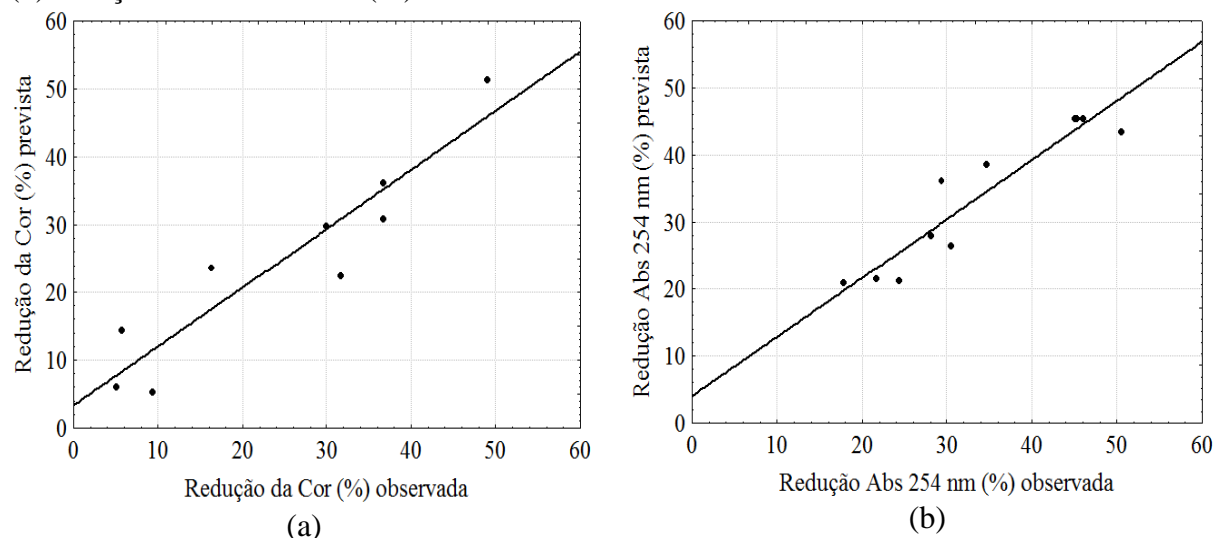
Figura 2 - Diagrama de Pareto para: (a) redução da Cor (%); e (b) redução da Abs 254 nm (%), com 95 % de confiança



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Na Figura 3, é possível observar a correlação entre os valores observados na redução da Cor (%) (Fig. 3-a) e redução da Abs 254 nm (%) (Fig. 3-b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto (Eq. 5 e 6).

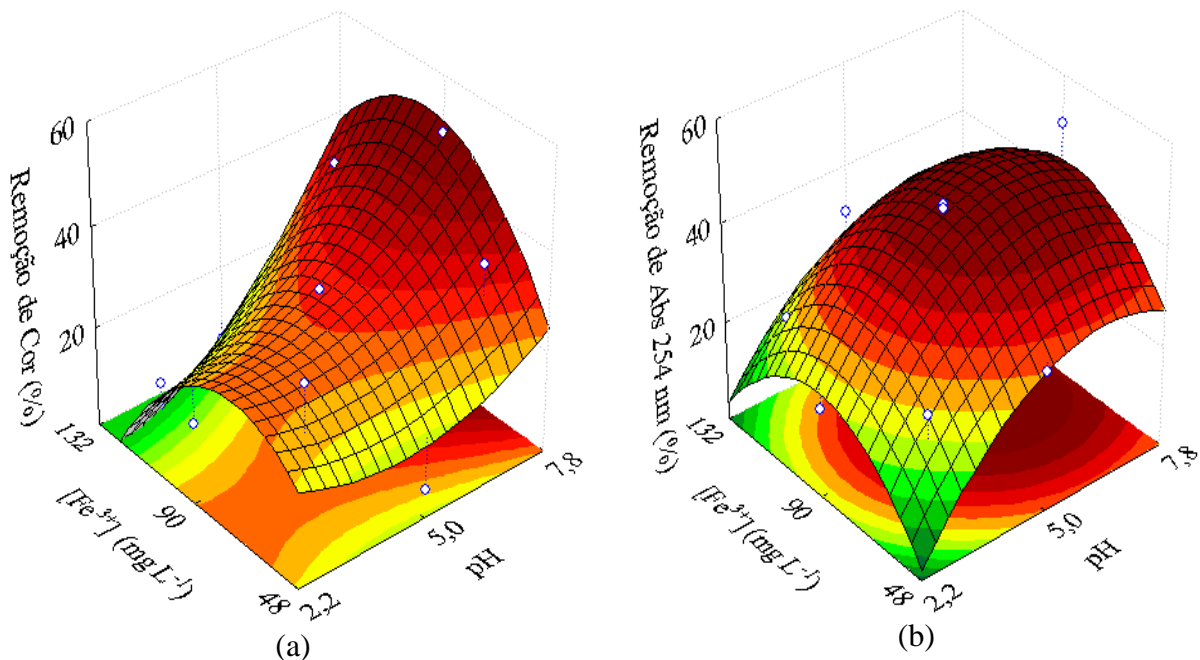
Figura 3 - Valores previstos em função dos valores observados para: (a) redução da Cor (%) e (b) redução da Abs 254 nm (%)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

A Figura 4 apresenta as melhores condições (cor vermelho escuro) das variáveis independentes pH e $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg L^{-1}), para as variáveis dependentes Cor e Abs 254 nm, os melhores resultados foram encontrados nas condições de pH's mais próximos a neutralidade (7,8) e $[\text{Fe}^{3+}]$ de (90 mg L^{-1}), alcançando remoções de 52,5 e 47,0 %, respectivamente.

Figura 4 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental para: (a) remoção da Cor (%) e (b) remoção da Abs 254 nm (%) em função do pH e da $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg L^{-1})



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

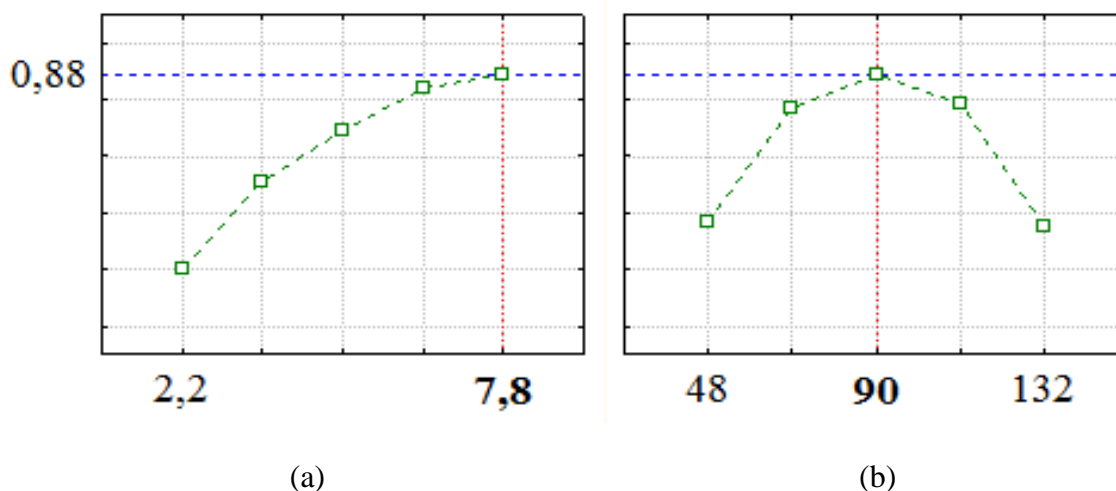
Os valores reais da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%) podem ser obtidos a partir das Equações 5 e 6 respectivamente, podendo ser aplicada de maneira representativa para obter as melhores respostas experimentais em função dos valores codificados de j_1 e j_2 .

$$R_{\text{Cor}}^{\text{PFF}} = -9,72 - 13,23 (j_1) + 0,98 (j_1)^2 + 1,44 (j_2) - 0,011(j_2)^2 + 0,093 (j_1 \times j_2) \quad (5)$$

$$R_{\text{Abs}}^{\text{PFF}} = -104,01 + 22,02 (j_1) - 1,69 (j_1)^2 + 1,89 (j_2) - 0,01 (j_2)^2 - 0,01 (j_1 \times j_2) \quad (6)$$

Para interpretação simultânea das variáveis investigadas foi aplicado uma função de múltipla resposta (Desejabilidade), conforme apresentado na Figura 5. Dentro deste contexto, foi observado que uma maior reprodutibilidade (0,88) das melhores condições do PFF induzido com ferrioxalato foram confirmadas nas melhores condições experimentais de: pH 7,8 e $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 mg L^{-1} .

Figura 5 – (a) Perfil pH; e (b) Perfil $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 (mg L^{-1}) em função da desejabilidade para redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

4.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL DA ENERGIA ACUMULADA (Q_{UV} kJ L^{-1})

Para a representação cinética dos dados obtidos no DCCR, considerou-se a variação da energia acumulada de 0,2 a 8,9 kJ L^{-1} em função do perfil de remoção da Cor (%) e Abs 254 nm (%).

A Figura 6 apresenta as remoções dos parâmetros investigados em função da variação do pH (2,2; 5,0 e 7,8), considerando constante a $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 (mg L^{-1}) adicionada no PFF. Observa-se que há maior remoção da Cor e Abs 254 nm em pH 2,2 na etapa de acidificação, perfazendo uma maior formação de sobrenadante e massa de lodo, sugerindo esta associação a precipitação de compostos húmicos e fúlvicos (SILVA et al., 2015).

Em relação a eficiência do PFF observou-se comportamentos semelhantes na remoção da Cor (%) e Abs 254 nm (%) em pH's 2,2 e 5,0, assim como, o consumo residual da concentração de H_2O_2 , resultando na baixa eficiência do processo (Fig. 6).

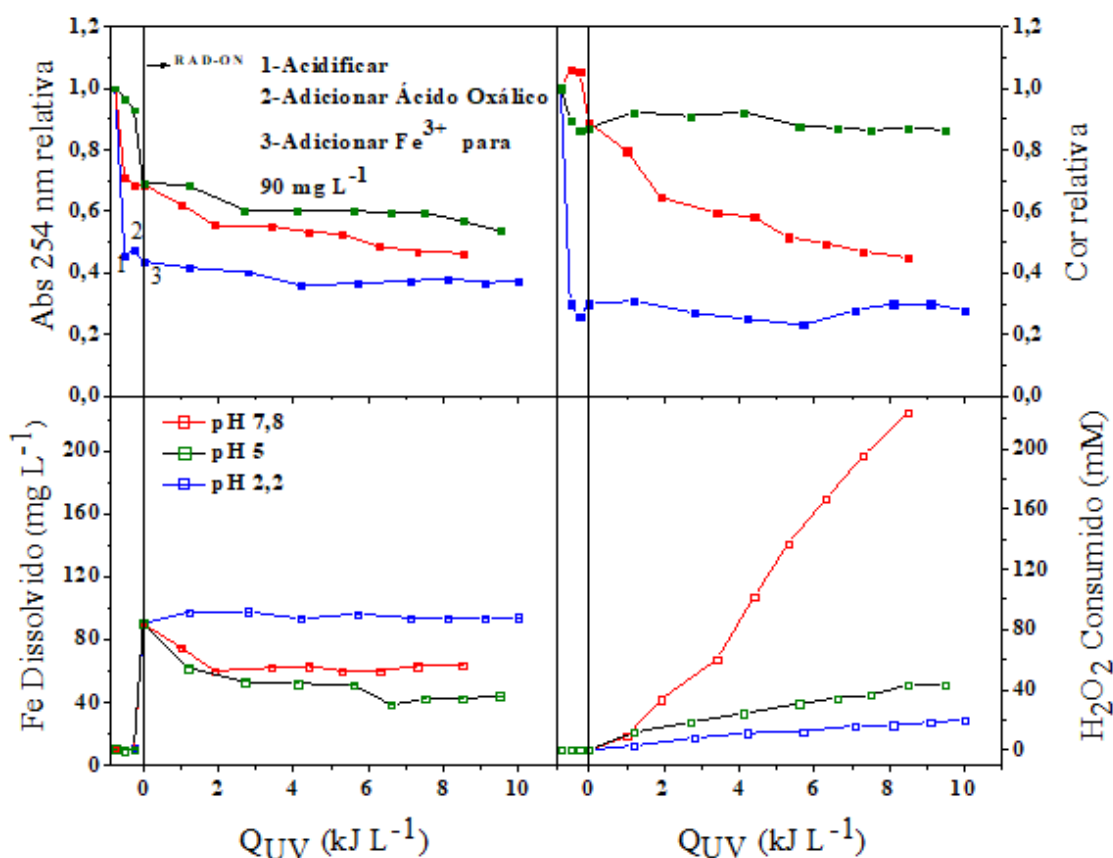
As melhores condições do PFF foram em pH 7,8 obtendo uma remoção da Cor e Abs 254 nm de 52,5 e 47,0 %, respectivamente, além de um maior consumo da concentração residual de H_2O_2 (220 mM).

Pode-se verificar que em pH 5,0 e 7,8 a concentração de ferro total em solução é semelhante, no entanto, para pH 7,8 foi observado uma maior eficiência. De acordo com Souza et al. (2014) e Manenti et al. (2015b) isso pode estar relacionado com as espécies dominantes na solução, como a presença de espécies mais foto ativas, tais como o $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Os estudos de Clarizia et al. (2017), provaram isso através de diagramas de especiação do

ferro e as espécies formadas através dos complexos, demonstrando que na presença de diferentes ligantes, existe a formação de complexos mais solúveis, possibilitando o uso de pH mais básico sem a precipitação do Fe^{3+} . Além do fato de que em pH 7,8 houve uma maior quantidade de compostos orgânicos aptos a serem oxidados, visto que estes não foram abatidos durante a acidificação (SEIBERT et al., 2017).

Verifica-se ainda, que em pH 7,8 cerca de 70 % dos íons férricos permaneceram em solução, sendo que o restante provavelmente formou precipitado com a matéria orgânica. Respostas semelhantes foram encontradas no estudo realizado por De Luca; Dantas; Esplugas (2014), em que utilizando o ligante orgânico EDTA na indução do PFF a pH básico (7,0), apenas 26 % do ferro presente na solução foi precipitado durante o processo.

Figura 6 - Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H_2O_2 consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais: pH 2,2; 5,0 e 7,8; $[\text{Fe}^{3+}]$ de 90 mg L^{-1} e $15\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

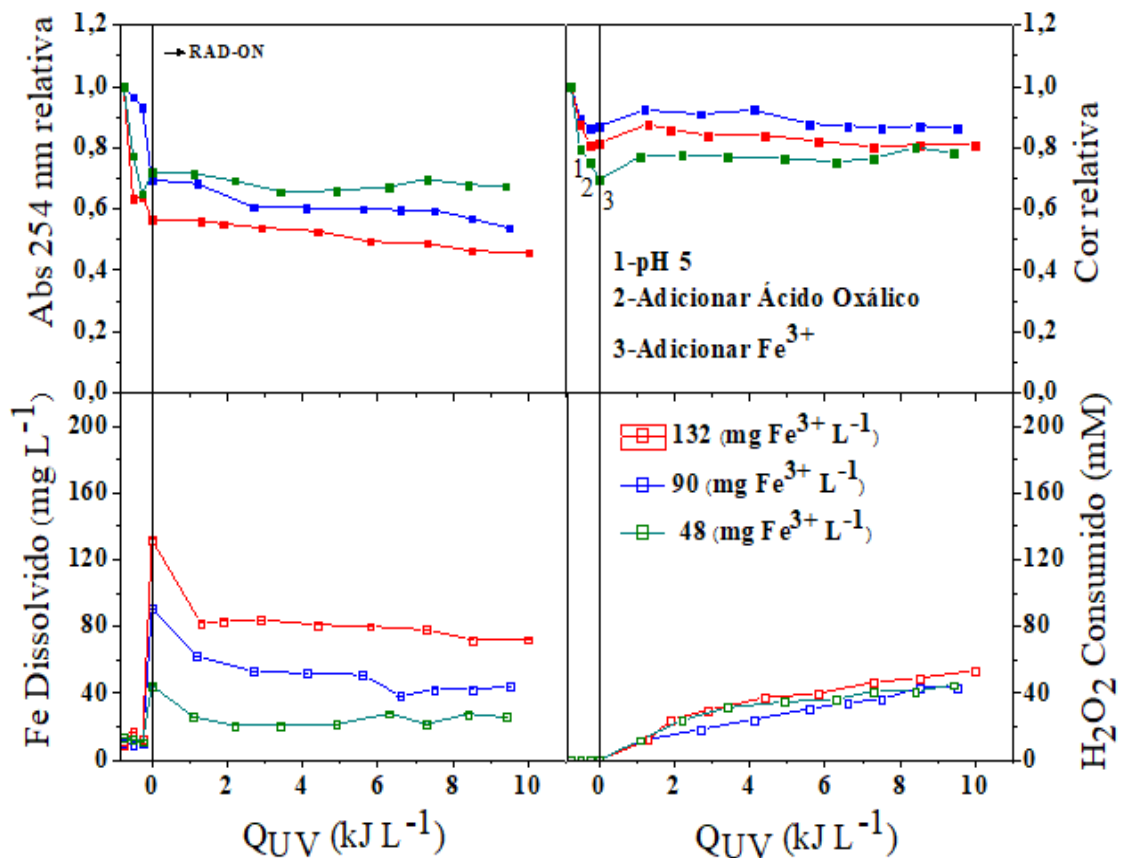
Sendo assim, o pH 2,2, mesmo contendo a maior quantidade de íons de ferro comparado com os demais pH's, continua ocasionando uma diminuição na remoção da Cor

(%) e Abs 254 nm (%), sugerindo a possibilidade do arraste dos poluentes para a fase sólida, não ocorrendo a degradação dos compostos via presença do $\cdot\text{OH}$. Cabe salientar, que pH's mais próximos da neutralidade reduzem os custos operacionais, uma vez que não é necessário a utilização de grandes quantidades de reagentes para a acidificação da solução e posterior neutralização.

Kiwi et al. (2000) ressaltam que uma grande quantidade de reagentes utilizados na acidificação pode acarretar no aumento dos teores de sais, tais como Na^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , entre outros. Esses compostos podem trazer efeitos negativos para as reações, via formação de complexos com o ferro, levando a formação de radicais menos reativos e possível formação de compostos intermediários orgânicos.

A Figura 7 apresenta o perfil do comportamento das $[\text{Fe}^{3+}]$ de 48, 90 e 132 (mg L^{-1}), mantendo-se constante o pH da solução em 5,0.

Figura 7 - Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H_2O_2 consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais: $[\text{Fe}^{3+}]$ de 48, 90 e 132 (mg L^{-1}), pH 5,0 e 15-45 °C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Os resultados apresentados para as diferentes concentrações de íons de ferro adicionados no PFF em pH da solução 5,0 foram semelhantes, ocorrendo um pequeno consumo da concentração de H_2O_2 , o que pode estar relacionado com a baixa eficiência do processo na remoção da Cor e Abs 254 nm.

Entretanto, o estudo da concentração de íons de ferro possui relevante importância, pois efluentes que apresentam coloração elevada, como é o caso do lixiviado, contém maior quantidade de espécies que absorvem luz, o que faz com que menos fótons UV sejam transferidos para a solução, dificultando a foto-ativação do catalisador. Desta 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 se tenha uma maior absorção de todos os fótons UV na solução (MALATO et al., 2009).

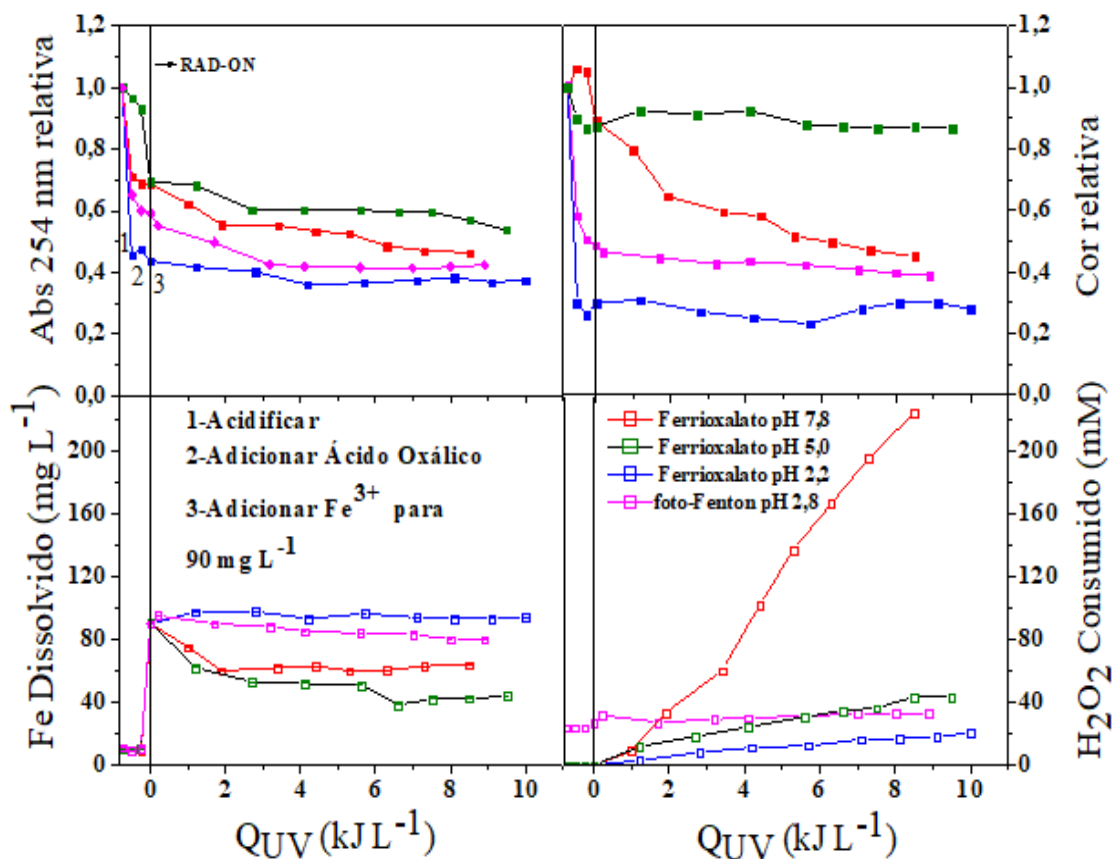
4.4 AVALIAÇÃO DO PFF INDUZIDO E CONVENCIONAL

Foi realizado um experimento do PFF convencional nas melhores condições experimentais descritas por Soares et al. (2014) e Manenti et al. (2014b), considerando o pH inicial de 2,8 e $[Fe^{3+}]$ de $90 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$. Estes resultados foram comparados com as reações do PFF induzido com ferrioxalato, desenvolvidas na presente pesquisa, conforme apresentado na Figura 8.

No PFF convencional ocorre parcialmente uma remoção da Cor (%) e Abs 254 nm (%) no estágio da acidificação, sugerindo com isso a possibilidade de precipitação de ácidos húmicos ocorrendo a separação destes ácidos da fase líquida (SILVA et al., 2015). Os principais fatores que, neste caso, podem estar influenciando na eficiência do PFF convencional são: i) formação de complexos de ferro com baixa solubilidade, que levam a precipitação do ferro que não pode ser associado à mineralização; ii) baixa fotoatividade do ferro com o poluente orgânico; e iii) redução no número de fótons que podem ser absorvidos pelos complexos de ferro, sendo necessários concentrações mais elevadas de ferro (SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2014b; MANENTI et al., 2015a).

As reações ferrioxalato em pH 2,2 continuaram a apresentar reduções das variáveis respostas logo na etapa de acidificação, e não durante o PFF (Fig. 8), o que por sua vez não configura um processo de oxidação e sim apenas transferência de fase. Além disto, a investigação de novas alternativas que possibilitem a oxidação do PFF em pH's mais elevado torna-se atraente visto que o consumo dos reagentes requeridos para estas etapas podem ser reduzidos ou até mesmo descartados (PIGNATELLO et al., 2006).

Figura 8 – Perfis da redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), concentração de ferro dissolvido, e H₂O₂ consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelo PFF convencional e induzido. Condições operacionais: [Fe³⁺] 90 (mg L⁻¹), pH da solução de 2,2; 2,8; 5,0 e 7,8 e 15-45 °C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Durante a reação em pH 7,8 foi possível verificar uma maior redução dos poluentes durante o PFF, sendo que não foi necessário utilizar grandes quantidades de ácido para chegar ao pH desejado (pH bruto ~ 8,0), alcançando nestas condições experimentais do PFF uma maior eficiência de remoção, cerca de 52,5 e 47,0 % da Cor e Abs 254 nm, respectivamente, considerando uma Q_{UV} 6 kJ L⁻¹ (Fig. 8).

Essa maior eficiência obtida a pH 7,8 comparada aos demais pH's testados, pode estar atrelada ao maior consumo de H₂O₂, formando maior quantidade de $\cdot OH$ e ainda, devido ao fato de haver maior quantidade de matéria orgânica em solução para ser oxidada uma vez que esta não foi transferida de fase ao acidificar o efluente. Em condições de $Q_{UV} > 6$ kJ L⁻¹ houve uma leve diminuição na remoção da Cor e Abs 254 nm, podendo esta possibilidade estar associada com o sequestro dos íons ferrosos após o consumo/fotodegradação do próprio ferrioxalato. (SILVA et al., 2013b; MANENTI et al., 2015a). Tendo em vista que o consumo de H₂O₂ não diminuiu após ter-se em torno de Q_{UV} 6 KJ L⁻¹, outra possibilidade para haver

uma suave diminuição na remoção das variáveis respostas, pode ser a geração do Radical Hidroperoxila ($\dot{\text{O}}_2\text{H}$), que é considerado menos reativo e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos (BLANCO; MALATO, 2003; NOGUEIRA et al., 2007; BYBERG et al., 2013).

5 CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos inicialmente neste trabalho e os resultados obtidos, podem-se chegar às seguintes conclusões:

O lixiviado de aterro sanitário apresenta em geral uma composição bastante complexa, como elevada coloração (preto/castanha) e turbidez, bem como elevado teor orgânico expresso pelos altos valores de DQO e DBO₅, carbono orgânico total e nitrogênio total. Além disto, a fração dos componentes orgânicos biologicamente oxidáveis geralmente é baixa (DBO₅/DQO < 0,4 = não biodegradável). Estas características justificam a necessidade do tratamento antes de qualquer outra forma de despejo em corpos hídricos, bem como sua própria disposição nos solos.

O Delineamento Composto Central Rotacional 2² e as análises estatísticas aplicadas nos dados experimentais auxiliaram na verificação das condições ótimas das variáveis respostas do PFF.

O PFF induzido com ferrioxalato apresentou melhor eficiência em comparação ao PFF convencional, sendo que a utilização do ligante orgânico pode ter gerado complexos mais fortes, estáveis e solúveis com o Fe³⁺, evitando a formação de complexos entre o ferro e o poluente orgânico. As reações utilizando ferrioxalato a pH ácido demonstraram limitações na redução da Cor (%) e Abs 254 nm (%), pois a redução desses parâmetros ocorreu logo na etapa de acidificação não estando relacionados com o PFF, visto que o fenômeno ocorrido na acidificação não configura oxidação e sim uma simples precipitação química.

A utilização do ligante orgânico no PFF permitiu a realização de reações a um pH mais elevado, próximo do neutro, evitando um dos principais inconvenientes do PFF, que é a necessidade de acidificação. Dessa forma, os resultados mais expressivos foram obtidos a pH 7,8 e [Fe³⁺] de 90 (mg L⁻¹). Consumindo cerca de 220 mM de H₂O₂, reduzindo a Cor e Abs 254 nm em 52,5 e 47,0 % respectivamente e requerendo cerca de Q_{UV} 6,0 kJ L⁻¹ de energia UV acumulada.

Porém, como o PFF apresentou eficiência limitada na redução dos parâmetros analisados, e tendo em vista que o lixiviado de aterro sanitário é um efluente complexo, com elevada carga orgânica e inorgânica, sugere-se que o PFF seja associado a outro processo de tratamento, como por exemplo, os biológicos ou separação por membranas, com o intuito de alcançar os parâmetros dispostos na legislação para o lançamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation. **Water Research**, v. 31, p. 2775-2782, 1997.
- AMOR, C.; TORRES-SOCÍAS, E.; PERESA, J. A.; MALDONADO B. M. I.; ISABEL OLLERB, MALATOB, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 261–268, 2015.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- 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: 17 abr. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Classificação - NBR-8.419, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação**. NBR - 13896, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Resíduos sólidos**. Classificação - NBR-10.004, 2004.
- BALMER, M.E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: effects of pH and oxalate. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.2418-2424, 1999.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BLANCO, J. G.; MALATO, S. R. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization**, 246 p. 2003.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p.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**. 2003. 185 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.

CALIJURI, M.; MELO, A. L. O.; LORENTZ, JF. Identificação de Áreas para a Implantação de Aterros Sanitários com Uso de Análise Estratégica de Decisão. **Informática Pública**, V. 4, (2), p. 231-250, 2002.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. C.; DALSSASSO, R. L.; ROHERS, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, p. 385-392, 2010.

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

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

CHILDRESS, A.E.; ELIMELECH, M. Effect of solution chemistry on the surface change of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.119, p.253-268, 1996.

CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRESCHTSEN, 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.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, jul. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Resolução 357 de 2005.

COSTA, C.G. **Destilação solar: aplicação no tratamento de efluentes líquidos de laboratórios**. 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

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.

DANTAS, D.M.;DRUMMOND, A.R.F.;SANTOS, L.B.G.;SANTOS,F.K.; BEZERRA, R.S.; GÁLVEZ, A.O. Extração de óleo de microalga utilizando ultrassom com diferentes solventes visando a produção de biodiesel. 4º congresso brasileiro de mamona e 1º simpósio internacional de oleaginosas energéticas, 2010, **Embrapa Algodão**. João Pessoa/PB: 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.

DIAS, I. N. **Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, foto-Fenton e foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 2015. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, B.B.; NETO, B.B.; BOSQUE-SENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Talanta*, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

FOLIN, O.; CIOCALTEAU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **Journal of Biological Chemistry**, v. 73, p. 627–650, 1927.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, 23(4), 2000.

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

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.

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.

HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17-23, 2012.

ISO 6332:1988, Qualidade da Água – Determinação de ferro – Usando Método de Espectrofotometria 1,10-Fenantrolina, 1998.

JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. In: **Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Braga, Portugal, 2002.

JUSTINO, N. M. **Processo foto-Fenton solar mediado por Ferrioxalato (FEOX/H₂O₂/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil**. 2016. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC. 2016.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2012.

KHURI, A.I., MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2: 128. DOI: 10.1002/wics.73. 2010.

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.

KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 2015. 92p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2015.

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.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YONN, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 55, p. 901-912, 2003.

LEVADA, J. C. **Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicação da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: estudo de caso da reciclagem do xileno**. 2008. 60p. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2008.

LI, J.; NIU, A.; LU, C. J.; ZHANG, J. H.; JUNAID, M.; STRAUSS, P. R.; XIAO, P.; WANG, X.; REN, Y. W.; PEI, D. S. A novel forward osmosis system in landfill leachate treatment for removing polycyclic aromatic hydrocarbons and direct fertigation. **Chemosphere**, v. 168, p.112–121, 2017.

LIMA, H. H. S. **Tratamento físico-químico da vinhaça por coagulação e adsorção em carvão ativado do bagaço de cana de açúcar**. 2013. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2013.

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.

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., FERNANDEZ-IBANEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catal. Today**, v. 147, p.1–59, 2009.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-Fenton e biológico integrados**. 2013. 229p. 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-QUINOÑES, 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.; SILVA ,T.C.V.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, 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**, v. 22, p. 833-845, 2015a.

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, 2015b.

MARTINS, L. M. **Estudo de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109p. 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.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/ flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Quim. Nova**, v.35, p.235-240, 2012.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MEYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 1 ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, 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 photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

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. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 1, 20-23, 2006.

MORAIVA, 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.

MORAIVA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 8, 1370-1377, 2011.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN. 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, 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.

NOGUEIRA, K. R. B.; VELOSA, A. C.; NASCIMENTO, A. O. Avaliação do processo fotoFenton com ferrioxalato (FeIII₂O₄) no tratamento do chorume do aterro Bandeirantes SP. In: 20° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, **Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas**. Florianópolis/SC: 2014.

OLIVEIRA, D. M. **Análise de aspectos ambientais do processo de evaporação de lixiviados de aterros sanitários**. 2011. 184p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 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* 2, p. 904-915, 2010.

PALA, A.; TOKAT, E. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. **Water Research**, v. 36, p. 2920-2925, 2002.

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.

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. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 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.

PIRBAZARI, M.; RAVINDRAN, V.; BADRIYHA, B.N.; KIM, S.H. Hybridmembrane filtration process for leachate treatment. **Water Research**. V. 30,2691–2706, 1996.

PRATO-GARCIA, D.; VASQYES-MEDRANO,R.; HERNANDEZ-ESPARZA, M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar energy**, v. 83, p. 306-315, 2009.

RAGASSON, M. K. Aplicação do Reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterros sanitários. **Especialize Revista on line** – janeiro 2013.

RANZI, B.D. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por evaporação natural com painés-estudo em escala piloto. 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2009.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI,T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: review. **Desalination**, v. 235, p. 199-244, 2009.

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.

ROMERO, V., ACEVEDO, S., MARCO, P., GIMENEZ, 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.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-443, May 1996.

SCHALCH, V.; LEITE, W. C. A.; FERNANDES JUNIOR, J. L.; CASTRO, M. C. A. A. **Gestão e gerenciamento de resíduos sólidos.** Departamento de Hidráulica e Saneamento – universidade Federal de São Paulo, 2002.

SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; DE 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**, ago. 2017.

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-10, 2012.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. **Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts**, *Appl. Catal. B Environ.* p. 174-175, 2015.

SILVA, M. R. A. **Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton solar**. 2007. 191p. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2007.

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

SILVA, S. S. et al. Photodegradation of nonionic surfactant with different ethoxy groups in aqueous effluents by photo-Fenton. **Journal Environment Technology**. 1028, p. 1-28, 2013a.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/ biological processes, at a scale close to industrial e biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Reserch**, v. 47, p. 1-20, 2013b.

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.; 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.; 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.

SOCÍAS, E.T.; RODRÍGUEZ, P.; ZAPATA, A.; CALDERENO, F.; OLLER, I.; MALATA, S. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 60-66, 2015.

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.

SOUZA, B.M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, p. 453, 2014.

SUNTTI, C.; MAGRI, M. E.; PHILIPPI, L. S. Filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical aplicados na mineralização e desaguamento de lodo de tanque séptico. **Eng Sanit Ambient**, v.16, p.63-72, 2011.

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

TAVEIRA, M. M. V. **Impactos de aterros sanitários de três municípios de minas gerais na qualidade da água**. 2012. 21p. Dissertação (Mestrado em Recurso Hídricos em Sistemas agrícolas)- Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, MG. 2012.

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

VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**, v. 85, p.1927–1934, 2011.

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.

VRIJENHOEK, E.M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of osmosis and nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.188, p.115-128, 2001.

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