



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

NADINE THIELE

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO
PELO PROCESSO DE PEROXICOAGULAÇÃO ELETROQUÍMICA UTILIZANDO
ELETRODOS HÍBRIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO**

CERRO LARGO – RS

2017

NADINE THIELE

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO
PELO PROCESSO DE PEROXICOAGULAÇÃO ELETROQUÍMICA UTILIZANDO
ELETRODOS HÍBRIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO – RS

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Thiele, Nadine

Avaliação do tratamento de percolado de aterro sanitário pelo processo de peroxicoagulação eletroquímica utilizando eletrodos híbridos de ferro e alumínio/ Nadine Thiele. -- 2017.

48 f.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

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

1. Processos eletro-oxidativos avançados. 2. Peroxicoagulação. 3. Eletrodos híbridos. 4. Percolado de aterro sanitário. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

NADINE THIELE

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERRO
SANITÁRIO PELO PROCESSO DE PEROXICOAGULAÇÃO
ELETROQUÍMICA UTILIZANDO ELETRODOS HÍBRIDOS DE FERRO E
ALUMÍNIO**

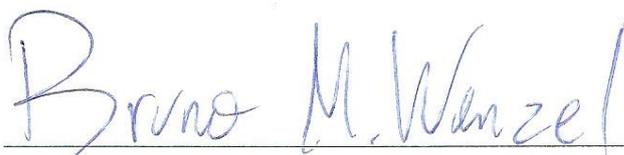
Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

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

14 / 12 / 2017

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Bruno M. Wenzel – UFFS/Cerro Largo – RS



Francine Bueno – UFFS/Cerro Largo – RS



Prof. Dr. Fernando H. Borba UFFS/Cerro Largo – RS

Aos meus pais e irmão, pelo amor incondicional que sempre me dedicaram.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, professor Fernando Henrique Borba, pelo auxílio e instrução durante esta pesquisa e no decorrer do curso e ao grupo de pesquisa da linha de tratamento de efluentes pelo companheirismo e auxílio em laboratório.

Aos demais professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, pelos ensinamentos e apoio durante a graduação.

À direção e administração da UFFS *campus* Cerro Largo, que tornou possível a realização deste trabalho.

Às amigas, Andressa Pires, Camila J. da Costa, Carlise P. Pivetta, Dalila Vargas e Franciele O. Castro pela amizade, carinho e companheirismo. Conhecê-las tornou essa caminhada extraordinária.

Ao meu namorado, Tailur Martins, pelo incentivo e apoio durante esta etapa da minha vida.

Aos demais colegas do curso de graduação que estiveram comigo durante esta etapa, prestando auxílio.

À equipe técnica do laboratório 3 da UFFS e demais servidores pela atenção e auxílio.

E por fim, a todos aqueles que direta ou indiretamente fizeram parte desta etapa da minha vida.

RESUMO

A decomposição de resíduos em aterros sanitários gera um líquido de cor escura conhecido como percolado, que possui em sua composição características poluentes prejudiciais ao meio ambiente. Processos eletro-oxidativos avançados se apresentam como uma forma de tratamento deste efluente devido principalmente a capacidade de degradação destes compostos. O presente trabalho se constitui em uma investigação a cerca do tratamento do percolado por meio do processo de peroxicoagulação eletroquímica (PCE) utilizando um eletrodo híbrido composto por duas placas de alumínio e duas placas de ferro. Foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta (MSR) baseada em 10 corridas experimentais, considerando como variáveis independentes, a concentração inicial H_2O_2 (mg L^{-1}) e a intensidade de corrente (A), sendo as variáveis resposta a porcentagem de remoção de absorbância 254 nm e a turbidez. O pH da solução foi mantido constante ~ 4 , a uma taxa de injeção de ar de $1,6 \text{ L min}^{-1}$. As melhores condições do processo PCE foram observadas em $1283 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e intensidade de corrente de 1,6 A, obtendo-se 83 % de remoção para absorbância e 91 % para a turbidez em tempo de eletrólise de 60 minutos. Dentro desta proposta, pode-se salientar que a PCE apresentou-se uma técnica eficiente e com perspectivas de minimizar os impactos ambientais ocasionados pelo descarte de percolado de aterros sanitários em corpos hídricos, atendendo as legislações vigentes.

Palavras-chave: Peroxicoagulação Eletroquímica. Lixiviado. Eletrodos híbridos.

ABSTRACT

The decomposition of residues in landfills generates a dark colored liquid known as leachate, which has in its composition harmful pollutants to the environment. Advanced electro-oxidative processes are presented as a form of treatment of this effluent mainly due to the degradation capacity of these compounds. This work consists of an investigation about the treatment of the leachate by means of the process of electrochemical peroxicoagulation (EPC) using a hybrid electrode composed of two aluminum plates and two plates of iron. A response surface methodology (RSM) based on 10 experimental runs was used, considering the initial concentration H_2O_2 (mg L^{-1}) and current intensity (A) as independent variables, the variables being response to % removal of 254 nm absorbance and turbidity. The pH of the solution was kept constant ~ 4 , at an air addition rate of 1.6 L min^{-1} . The best EPC process conditions were observed in $1283 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ and current intensity of 1.6 A, obtaining 83.2% removal for absorbance and 91.3% for turbidity at electrolysis time of 60 minutes. Within this proposal, it is possible to point out that PCE presented an efficient technique and with prospects of minimizing the environmental impacts caused by the discharge of landfill leachate into water bodies, in compliance with current legislation.

Keywords: Electrochemical Peroxicoagulation. Leachate. Hybrid Electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula eletroquímica em paralelo, reator de escala laboratorial.	22
Figura 2 – Reator de PCE em escala laboratorial.	25
Figura 3 – Diagrama de Pareto para absorvância (254 nm).	33
Figura 4 – Diagrama de Pareto para turbidez.	33
Figura 5 – Valores previstos x valores observados para remoção da absorvância (254 nm)...	34
Figura 6 – Valores previstos x valores observados para remoção da turbidez.....	35
Figura 7 – Superfície de resposta para remoção da absorvância (254 nm).	36
Figura 8 – Superfície de resposta para remoção da turbidez.	36
Figura 9 – Perfis dos valores previstos e da desejabilidade para as variáveis do processo.....	37
Figura 10 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorvância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise, com concentração inicial de H ₂ O ₂ constante (1000 mg L ⁻¹), variando-se intensidade de corrente.....	39
Figura 11 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorvância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) [H ₂ O ₂] em função do tempo de eletrólise, com intensidade de corrente constante (2,5 A), variando-se concentração inicial de H ₂ O ₂	40
Figura 12 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorvância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise, com intensidade de corrente constante (1,5 A), variando-se concentração inicial de H ₂ O ₂	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações na superfície do eletrodo de acordo com o material.	18
Tabela 2 – Condições operacionais do processo de PCE.	27
Tabela 3 – Caracterização do percolado bruto.	29
Tabela 4 – Planejamento experimental DCCR e resultados obtidos para os parâmetros influenciados pela concentração inicial de H ₂ O ₂ e intensidade de corrente em 60 minutos.	30
Tabela 5 – Análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção de absorvância (254 nm) e turbidez (NTU) pelo processo de PCE, ao nível de confiança de 95 %.	31
Tabela 6 – Estimativas de efeitos para o parâmetro de absorvância (254 nm).	32
Tabela 7 – Estimativas de efeitos para o parâmetro de turbidez.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

OH [•]	Radical Hidroxila
CE	Célula Eletroquímica
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
FEF	Foto-Eletro-Fenton
FEFS	Foto-Eletro-Fenton-Solar
FF	Foto-Fenton
MO	Matéria Orgânica
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
AO	Oxidação Anódica
OE	Oxidação Eletroquímica
PEOAs	Processos Eletro-Oxidativos Avançados
PCE	Peroxicoagulação Eletroquímica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo geral.....	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO	14
2.2	PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS	14
2.2.1	Peroxicoagulação Eletroquímica.....	15
2.2.2	pH inicial da solução	16
2.2.3	Oxigênio dissolvido	17
2.2.4	Temperatura	17
2.2.5	Natureza do eletrodo	17
2.2.6	Tempo de Reação.....	18
2.2.7	Passivação dos eletrodos	18
2.2.8	Inversão de Polaridade.....	19
2.2.9	Intensidade de corrente.....	19
2.2.10	Concentração inicial de H ₂ O ₂	19
2.3	PEOAs APLICADOS EM MATRIZES AMBIENTAIS	20
2.4	PEOAS APLICADOS EM PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO	20
2.5	CÉLULA ELETROQUÍMICA (CE).....	21
2.6	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	22
2.6.1	Delineamento Composto Central Rotacional.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	PERCOLADO	24
3.2	REAGENTES	24
3.3	REATOR DE PCE	25
3.4	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	25
3.5	ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	26
3.6	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	26
3.7	ESTIMATIVA DE CUSTOS	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29

4.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO PERCOLADO	29
4.2	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	29
4.3	CONDIÇÃO IDEAL DO PROCESSO DE PCE	37
4.4	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE PCE	38
4.5	ESTIMATIVA DE CUSTOS	42
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido ao aumento da população mundial e ao crescimento do consumo por parte desta, houve também um aumento na geração de resíduos sólidos. No Brasil, estes resíduos quando não dispostos inadequadamente no solo, são geralmente enviados para aterros sanitários, sendo esta uma forma ambientalmente correta e economicamente viável de disposição final (VENU et al, 2014; FERNANDES et al, 2015).

Contudo, apesar de correta, esta forma de disposição gera no aterro sanitário um líquido percolado de cor escura e odor desagradável, cujas características estão associadas à decomposição do material disposto no aterro, sendo este principalmente de origem orgânica, podendo conter também características de metais pesados, compostos refratários e tóxicos, amônia, sais inorgânicos, entre outras (SILVA et al, 2017).

A composição do percolado é prejudicial às águas superficiais, subterrâneas e ao solo, e apenas armazená-lo de forma correta não é suficiente, sendo necessário tratá-lo adequadamente removendo componentes tóxicos para que se possa desta forma prevenir possíveis impactos ao meio ambiente (LOUREIRO et al., 2014).

Tratamentos biológicos aplicados no percolado nem sempre são eficientes devido às características recalcitrantes deste, desta forma, uma alternativa que vem sendo estudada nos últimos anos é o tratamento por meio da aplicação de processos físico-químicos, especialmente os Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs) (DE BRITO e SILVA, 2012; FIOREZE et al, 2014; SILVA et al, 2017).

Os PEOAs são especialmente interessantes por promoverem a oxidação e mineralização da matéria orgânica, possuem tempos de reação relativamente curtos, e serem sistemas de operação simples e ambientalmente seguros. São processos baseados na formação de radicais hidroxilas (OH^{\bullet}), que reage de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, promovendo a mineralização e/ou degradação dos contaminantes, inclusive de compostos altamente recalcitrantes, transformando-os em subprodutos como gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos, (BRILLAS, SIRÉS e OTURAN, 2009; BRILLAS e SIRÉS, 2015; GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017).

A performance dos PEOAs pode ser baseada na aplicação simultânea da reação Fenton e eletroquímica. Entre as tecnologias eletroquímicas mais estudadas para o tratamento de percolado de aterro sanitário pode-se destacar o processo Eletro-Fenton (EF) combinado de Peroxicoagulação Eletroquímica (PCE), podendo este ser utilizado como tratamento único ou

como forma de polimento final junto a outros métodos (KURNIAWAN, LO e CHAN, 2006; GEWEHR et al, 2013; BRILLAS SIRÉS e OTURAN, 2009; FERNANDES et al, 2015).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi aplicar uma metodologia de superfície de resposta (MSR) para determinar as melhores condições experimentais do processo de PCE no tratamento de percolado de aterro sanitário.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química do percolado bruto;
- Realizar ensaios experimentais do processo de PCE para avaliar os parâmetros operacionais do reator, tais como: concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) e intensidade de corrente (A).
- Analisar a cinética de reação em relação as variáveis concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) e intensidade de corrente (A) ao longo do tempo de eletrólise para os parâmetros de porcentagem de remoção de absorbância (254 nm), cor, turbidez e consumo de H_2O_2 .
- Fazer a análise do custo direto do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordadas questões relacionadas às características que compõem o percolado de aterro sanitário e a aplicação de PEOAs no tratamento deste e de outras matrizes ambientais.

2.1 PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO

A decomposição de resíduos sólidos em aterros sanitários por meio de reações químicas gera, além de gases prejudiciais ao meio ambiente, um líquido de cor escura e odor característico conhecido como chorume, lixiviado ou percolado (LOUREIRO et al., 2014). Vários poluentes podem estar presentes na composição do percolado de aterro sanitário, como diversos tipos de compostos orgânicos e inorgânicos, componentes recalcitrantes ou refratários e ainda metais pesados (FERNANDES et al, 2015).

As características variadas presentes no percolado, bem como componentes recalcitrantes, fazem com que processos biológicos aplicados no seu tratamento não sejam completamente eficientes, uma vez que esses poluentes podem ser persistentes e difíceis de serem eliminados. Dentro disso, o uso combinado de processos biológicos seguidos de PEOAs vem se mostrando promissor no tratamento deste efluente (ATMACA, 2009; MAHMAD et al, 2016; SILVA, et al., 2017).

2.2 PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS

PEOAs baseados em reações Fenton são métodos químicos, fotoquímicos ou eletroquímicos que geram *in situ* OH^\bullet , este radical é o segundo agente oxidante mais forte conhecido, precedido apenas pelo flúor. O OH^\bullet é não seletivo, isso significa que ele pode reagir com uma grande quantidade de substâncias orgânicas até a sua mineralização completa à CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (BRILLAS e SIRÉS, 2015).

Os OH^\bullet possuem a capacidade de alterar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes de forma que sejam mais simples e menos tóxicos, sendo mais facilmente biodegradados (CORIA et al, 2016). Desta forma, por terem a capacidade de gerar OH^\bullet *in situ* os PEOAs são uma alternativa para o tratamento do percolado de aterros sanitários promovendo a degradação da matéria orgânica (MO) por meio de reações de oxirredução (LOUREIRO et al, 2014).

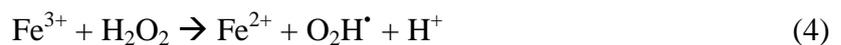
Os PEOAs podem utilizar peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que é um forte agente oxidante para a geração de OH^\bullet . Os sistemas que utilizam H_2O_2 podem ser homogêneos, quando não existe a presença de semicondutores sólidos, ou heterogêneos, quando existe a presença de semicondutores sólidos, e ainda, podem ser aplicados com ou sem uso de radiação UV (MORAVIA, 2010).

2.2.1 Peroxicoagulação Eletroquímica

A geração de OH^\bullet por meio do processo de PCE baseado em reações Fenton se dá pela reação entre íons ferrosos e H_2O_2 , onde cada mol de peróxido de hidrogênio utilizado tem a capacidade de produzir um mol de radical hidroxila, como apresenta a Equação 1 (BIGDA, 1995; HARTMANN, KULLMANN e KELLER, 2010). Íons de Fe^{2+} são continuamente fornecido para a solução por meio do ânodo de sacrifício (Equação 2) enquanto que o H_2O_2 é fornecido pela redução de dois elétrons de oxigênio de acordo com a Equação 3 (VENU et al, 2014).



Reações paralelas podem ocorrer devido ao fato de que os íons ferrosos são doadores de elétrons para sistemas radicalares e os OH^\bullet não são seletivos. O excesso de H_2O_2 pode provocar a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} de acordo com as Equações 4 e 5, sendo estas reações indesejadas devido ao fato de terem poder de ativação menor e por consequência serem mais lentas para a degradação dos contaminantes (MOREIRA et al, 2017).



Outra reação considerada indesejada ou intermediária pode ser observada na Equação 6, onde o H_2O_2 atua como sequestrador do OH^\bullet gerando água e o radical hidroperoxila ($\text{O}_2\text{H}^\bullet$),

que possui potencial de redução menor que o OH^\bullet , prejudicando a degradação dos contaminantes (DE BRITO e SILVA, 2012).



Devido às reações indesejadas que podem ocorrer na presença de excesso de reagentes, a concentração inicial de H_2O_2 é uma das variáveis que deve ser otimizada no uso do processo de PCE para o tratamento de efluentes (MOREIRA et al, 2017). Além disso, o oxidante reativo OH^\bullet predomina em condições ácidas, indicando que a reação depende do pH da solução (MANENTI et al, 2015).

Desta forma, para que se garanta uma elevada eficiência do processo, as variáveis associadas ao desempenho da célula eletroquímica devem ser investigadas de modo a se obter condições favoráveis para este. Assim, caracterizar parâmetros como pH inicial da solução, oxigênio dissolvido, temperatura, natureza do eletrodo, concentração inicial de H_2O_2 , intensidade de corrente, entre outros, é fundamental (BRILLAS et al., 2009; GHAMBARI e MORANDI, 2015; SANTANA-MARTÍNEZ et al, 2016).

2.2.2 pH inicial da solução

O pH inicial de uma solução tem grande influência na eficiência do processo uma vez que valores altos de pH podem promover uma menor geração de OH^\bullet (ZAREI et al, 2010). Além disso, valores de $\text{pH} > 6$ podem favorecer a precipitação de hidróxidos promovendo o desenvolvimento do processo de eletrocoagulação, onde os poluentes são removidos por atração eletrostática ou complexação (MOLLAH et al, 2001; CARISSIMI e ROSA, 2012).

Para valores de $\text{pH} < 4$ há um maior rendimento na produção de H_2O_2 , enquanto que para valores de $\text{pH} > 4$ o rendimento é limitado uma vez que o H_2O_2 tem menor poder oxidativo nesta faixa de pH (SHENG et al, 2010). Valores muito baixos de pH também podem ser prejudiciais pois diminuem a velocidade de reação a medida que altas concentrações de H_2O_2 atuam sequestrando OH^\bullet (DE BRITO e SILVA, 2012). Autores apontam que valores ideais de degradação nesse processo estão em torno do $\text{pH} \sim 3$ (BOYE et al, 2006; NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012; VENU et al, 2014; BRILLAS e SIRÉS, 2015; SILVA et al, 2017).

2.2.3 Oxigênio dissolvido

O oxigênio é empregado para garantir a máxima eletrogeração do H_2O_2 , assim as soluções podem se manter saturadas de oxigênio, porém, taxas extremamente elevadas devem ser evitadas uma vez que podem gerar problemas de contato entre a solução e o eletrodo, obstrução na transferência de íons, entre outros problemas (MOREIRA et al., 2017).

A aeração geralmente é utilizada para promover a homogeneização da solução (GOGATE e PANDIT, 2003), podendo propiciar um efeito positivo na degradação de compostos orgânicos auxiliando na mineralização dos mesmos (SIRÉS et al., 2014).

2.2.4 Temperatura

Reações com H_2O_2 e íons de ferro tem geralmente um aumento na formação de radicais hidroxila com o aumento da temperatura, assim a taxa de reação é mais rápida e o tempo de reação necessário é menor para a remoção de matéria orgânica e cor. Porém, temperaturas maiores que 40 °C podem prejudicar a eficiência do processo uma vez que o H_2O_2 se decompõe muito rápido. Valores ideais de temperatura estão entre 20 °C e 40 °C (MORAVIA, 2010; MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011).

2.2.5 Natureza do eletrodo

A escolha do material dos eletrodos está ligada a eficiência do processo e ao custo dos materiais. A degradação dos compostos presentes na solução esta associada à espécie de íon dissociada para a solução, assim íons metálicos com maiores cargas na camada de valência são preferíveis devido a maior camada elétrica que apresentam (GARCIA-SEGURA et al, 2017).

Os eletrodos podem ser compostos de diferentes materiais, sendo os mais comumente utilizados os materiais de ferro, alumínio, aço inoxidável, carbono, grafite, cobre, entre outros. Neste sentido, eletrodos de Ferro e Alumínio se mostram escolhas interessantes devido à disposição dos elétrons em sua camada de valência, ao custo dos materiais relativamente baixo quando comparado a outros e a sua fácil obtenção (MOLLAH et al, 2001; GARCIA-SEGURA et al, 2017).

Eletrodos de ferro geralmente apresentam como característica uma cor residual verde ou amarela, esta cor é proveniente dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} gerados no tratamento, enquanto que o uso de eletrodos de alumínio geralmente não deixa uma coloração residual no efluente (FERREIRA, 2006). Kabuk et al (2013) colocam ainda que, eletrodos de alumínio ou ferro são comumente utilizados em PEOAs e apresentam as reações associadas a estes. As reações que ocorrem na superfície do eletrodo de acordo com o material e meio no qual ele está inserido podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Reações na superfície do eletrodo de acordo com o material.

Eletrodo	Meio Ácido	Meio Alcalino
Ânodo (Al)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$
Ânodo (Fe)	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
Cátodo	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	

Fonte: Adaptado de Kabuk *et al*, 2013.

2.2.6 Tempo de Reação

O tempo de reação está associado a outras variáveis como temperatura, dosagem dos reagentes e natureza do efluente. A oxidação completa depende da relação entre o H_2O_2 e o composto orgânico, os valores típicos de reação giram em torno de 30 a 60 minutos, porém poluentes mais complexos ou concentrados podem levar mais tempo para serem degradados. Contudo é importante ressaltar que um comportamento típico dos PEOAs é a diminuição da eficiência com tempos de eletrólise muito longos, isso se deve principalmente a perda progressiva de carga orgânica e a formação de subprodutos mais resistentes, podendo tornar os processos ineficientes (RIDRUEJO et al, 2017).

2.2.7 Passivação dos eletrodos

O desempenho do processo pode ser afetado pela passivação dos eletrodos por inibição da corrosão, uma vez que com o tempo a camada de passivação aumenta. Essa camada pode impedir a dissolução do metal e a transferência de elétrons na solução devido ao aumento da resistividade (HOLT, BARTON e MITCHELL, 2005).

2.2.8 Inversão de Polaridade

A passivação dos eletrodos pode ter seu impacto reduzido com a periódica inversão de polaridade dos mesmos, assim a inibição pela corrosão é diminuída. Novos materiais e tecnologias podem ajudar a reduzir esse efeito, mas a inversão de polaridade é mais simples e rápida (MAMERI et al, 1998; FERREIRA, 2006).

2.2.9 Intensidade de corrente

A formação de microbolhas de hidrogênio no eletrodo pode ocorrer devido ao potencial de corrente elétrica aplicado no processo eletroquímico e está relacionada com o desgaste do eletrodo, assim correntes muito altas podem deteriorar mais rapidamente o eletrodo (BRILLAS, THIAM e GARCIA-SEGURA, 2016). Inverter a polaridade dos eletrodos pode ajudar a diminuir a passivação dos mesmos, aumentando sua vida útil e diminuindo a resistividade do sistema (MOLLAH et al., 2001).

Valores de intensidade de corrente muito baixos podem prejudicar o processo de degradação ao não promoverem a geração suficiente de OH^\bullet . Geralmente, com o aumento da corrente tem-se um aumento na geração de OH^\bullet , contudo, valores elevados podem promover reações paralelas e devem ser evitados (FERNANDES et al, 2015).

2.2.10 Concentração inicial de H_2O_2

O aumento da dosagem de H_2O_2 geralmente leva a um aumento na degradação do poluente, porém, deve-se trabalhar com dosagens operacionais adequadas pois a presença de H_2O_2 em excesso pode ser prejudicial e afetar a eficiência de degradação (GOGATE e PANDIT, 2003; DE BRITO e SILVA, 2012). Além disso, as diferenças de eficiência em dosagens mais altas são pequenas, indicando que não compensa o uso de concentrações altas de H_2O_2 (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006).

O H_2O_2 pode atuar como sequestrador de OH^\bullet e formar o $\text{O}_2\text{H}^\bullet$, que possui potencial redutor menor, podendo prejudicar a degradação dos compostos. Isso pode ocorrer quando existe excesso de H_2O_2 no meio, uma concentração menor de Fe^{2+} em relação ao Fe^{3+} faz com que o H_2O_2 reaja com o Fe^{3+} , sendo essa decomposição mais lenta em relação à reação com Fe^{2+} (NOGUEIRA et al., 2007). O excesso de H_2O_2 também pode propiciar reações de autodecomposição deste reagente no meio, afetando a eficiência do processo (MORAVIA, 2010).

2.3 PEOAs APLICADOS EM MATRIZES AMBIENTAIS

Pesquisadores como Davarnejad, Mohammadi e Ismail (2014) investigaram a aplicação de EF para o tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas, utilizando eletrodos de alumínio ou ferro, analisando variáveis como tempo de reação, intensidade de corrente, pH, H_2O_2 , entre outras. O estudo apontou que para os parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) e remoção de cor, o eletrodo de ferro (67,3% e 71,58%) obteve maior eficiência que o eletrodo de alumínio (53,94% e 67,35%) respectivamente.

Pesquisadores como Ghanbari e Morandi (2015), investigaram a aplicação de PEOAs como Eletrocoagulação (EC), PCE e EF para verificar a biodegradabilidade, remoção de cor e consumo de energia de efluentes de indústrias têxteis, levando em conta variáveis como pH inicial, densidade de corrente, tempo de reação, entre outros. Como resultados, seus estudos apontam que os processos de EC PCE e EF têm forte dependência do pH inicial da solução.

Wang et al (2016) investigaram a aplicação de PEOAs como o EF e o Foto-Eletro-Fenton (FEF) para o tratamento de efluentes orgânicos e ressalta em suas conclusões a necessidade de otimizar variáveis como pH, H_2O_2 , dosagem de reagentes, temperatura, entre outros para se obter uma maior eficiência nos processos de tratamento.

Moreira et al (2017), analisaram a aplicação de PEOAs como Oxidação Anódica (OA), EC, EF, FEF e Foto-Eletro-Fenton-Solar (FEFS) para o tratamento de efluentes reais e efluentes sintéticos. Seus estudos apontam que predominantemente são aplicados os processos OA e EF para tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corante e que a aplicação dos processos FEF e FEFS tem aumentado para efluentes reais.

2.4 PEOAS APLICADOS EM PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO

Venu et al (2014) analisaram a aplicação do processo de PCE para o tratamento de percolado de aterro sanitário utilizando eletrodos de grafite, aço inoxidável e ferro. As condições ótimas de tratamento foram pH inicial 3, voltagem de 10 V, distância de eletrodos de 4 cm e profundidade de imersão de 6,8 cm. Para estas condições eles obtiveram uma remoção de 93% de DQO demonstrando a eficiência do processo sob condições ótimas.

Fernandes et al (2015) apresenta um estudo sobre a aplicação de EC, EF e Oxidação Eletroquímica (OE) para o tratamento de percolado de aterro sanitário, concluindo que o processo de EC se mostra efetivo e prático no tratamento destes efluentes, e ainda que a combinação do processo de EC com o processo de OE pode potencializar o tratamento do

efluente podendo eliminar espécies como cromo, zinco e parte do ferro proveniente do processo de EC.

Maler et al (2015) propuseram a utilização do processo Fenton como tratamento final aliado a processos biológicos e físico-químicos para o tratamento de percolado. As variáveis independentes em seu processo foram pH, concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 , a otimização do processo foi feita pelas variáveis DQO e cor verdadeira. O processo Fenton utilizado como pós-tratamento resultou em uma remoção de 71 % de DQO e 92 % de cor verdadeira.

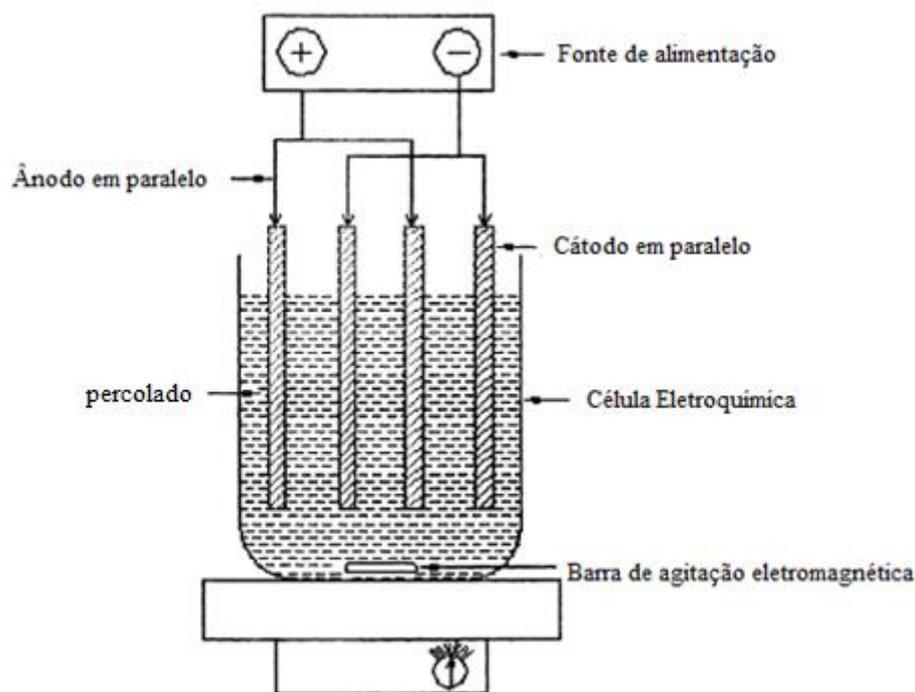
Silva et al (2015) e Silva et al (2017) investigaram a utilização de processo de Foto-Fenton (FF) para tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O primeiro processo de FF ocorreu sob condições 20 a 100 mgL^{-1} de Fe dissolvido, pH 2 a 3,6 e irradiação de luz UV de 22 a 68 W/m^2 em escala laboratorial. As melhores condições experimentais foram obtidas como 60 $\text{mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$ e pH 2,8, 44 W/m^2 de irradiação de luz alcançando 72% de mineralização do lixiviado. O segundo processo, ocorreu sob as melhores condições obtidas no processo anterior, combinado a processos de tratamento biológicos e físicos, como um polimento final. Foi investigado o tratamento do lixiviado em uma planta-piloto, utilizando luz solar e artificial combinadas. O tratamento mostrou-se efetivo para a degradação de componentes orgânicos recalcitrantes prejudiciais ao meio ambiente, degradando mais de 60 % destes compostos.

2.5 CÉLULA ELETROQUÍMICA (CE)

De modo geral, as CE's podem ser constituídas por um ânodo e um cátodo conectados a uma fonte de alimentação. As CE's são constituídas por eletrodos que podem ter como ânodo e cátodo os mesmos materiais ou materiais diferentes, sendo que o material do ânodo promove oxidação enquanto que o cátodo fica sujeito a redução em meio a aplicação de um potencial de corrente contínua (BRILLAS et al, 2009).

Porém, o tratamento de percolado de aterro sanitário exige uma taxa de dissolução do metal maior, ou seja, uma grande área superficial de contato, assim, geralmente se faz o uso de um arranjo contendo 4 placas de metal, dois ânodos e dois cátodos conectados em série ou paralelo (MOLLAH et al, 2001), como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Célula eletroquímica em paralelo, reator de escala laboratorial.



Fonte: Adaptado de MOLLAH et al., 2001.

2.6 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O processo PCE depende de vários fatores como os apresentados anteriormente, assim, com o intuito de encontrar as melhores condições da PCE, geralmente faz-se uso de delineamentos experimentais univariados ou multivariados (LI et al, 2010). A otimização multivariada estuda e otimiza de forma simultânea diferentes variáveis envolvidas em um processo, trazendo como vantagem um menor número de ensaios, maior rapidez e economia e maior eficiência (GEWEHR et al, 2013).

O delineamento multivariado mais comumente empregado é o da MSR que utiliza delineamentos fatoriais e procedimentos estatísticos aplicados na modelagem matemática de respostas (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003). Um delineamento fatorial geralmente aplicado é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sendo classificado como um delineamento fatorial ampliado de segunda ordem (LI et al, 2010; KHURI e MUKHOPADHYAY, 2010; GEWEHR et al, 2013).

2.6.1 Delineamento Composto Central Rotacional

O DCCR pode ser baseado em um delineamento fatorial de dois níveis (estrela e ponto central) através do qual é possível otimizar simultaneamente as variáveis do processo. O delineamento fatorial completo é representado por 2^k , geralmente codificados com -1 e 1 na matriz, mais $2k$, referente aos pontos estrela que se encontram a uma distância $+\alpha$ e $-\alpha$ em relação ao ponto central do domínio (0), sendo que k se refere ao número de variáveis do processo e 2 ao número de níveis, aumentando-se k , o número de ensaios experimentais necessários para o delineamento também cresce. Além disso, tem-se replicatas do ponto central de forma a se garantir a minimização de erros (CALADO e MONTGOMERY, 2003; NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003; MORAVIA, 2010).

O DCCR é aplicado para investigar a eficiência das condições experimentais, podendo-se avaliar variáveis respostas independentes. A validação do modelo pode ser feita por meio de análise de variância (ANOVA) e a partir dos intervalos de regressão pode-se elaborar as superfícies de resposta. A análise estatística é geralmente realizada por softwares devido à complexidade de um delineamento multivariado (ZAREI et al, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as etapas de obtenção do percolado, acondicionamento e preparo em laboratório, os reagentes utilizados, as determinações analíticas trabalhadas, a utilização da CE e os procedimentos experimentais empregados para tratamento do percolado em escala de bancada. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Efluentes e Laboratório de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Cerro Largo.

3.1 PERCOLADO

O percolado de aterro sanitário utilizado para os experimentos deste trabalho foi fornecido pela Central de Tratamento de Resíduos (CTR), localizada no município de Giruá, na região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. A CTR atende aos municípios de pequeno e médio porte localizados na região, recebendo os resíduos previamente triados.

Para as células de disposição são destinados somente os resíduos orgânicos, sendo o percolado resultante da decomposição destes resíduos. O mesmo é conduzido por drenos até o sistema de tratamento de efluentes, baseado em ultrafiltração por membranas e osmose reversa, de onde resulta o permeado (água tratada) e um subproduto concentrado, que corresponde ao resíduo oriundo do processo de tratamento.

O percolado bruto foi selecionado como objeto de estudo do presente trabalho, visando à aplicação de um tratamento capaz de reduzir seu potencial poluidor. O mesmo foi coletado e armazenado em laboratório, sendo os volumes preservados de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

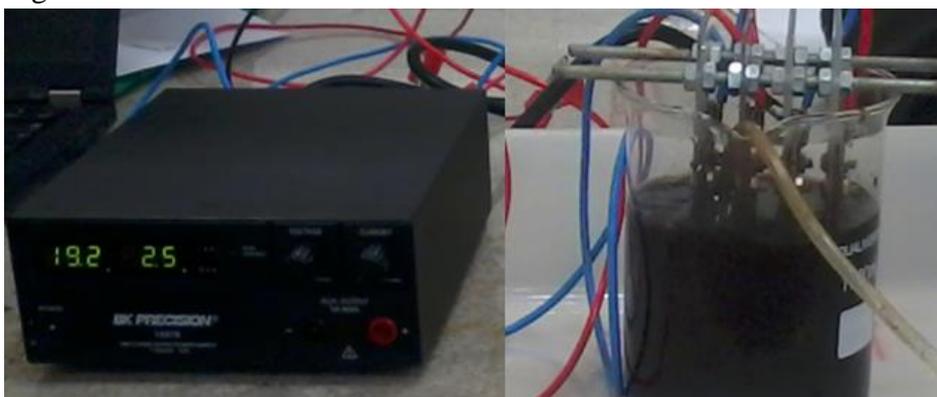
3.2 REAGENTES

Para ajuste do pH das soluções utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4 - Pronolab, 96%, 1,84 g/cm³) e hidróxido de sódio (NaOH - Merck). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - Merck Milipore, P.M. 34,01 g/mol; ρ 1,45 g/cm³) foi utilizado como oxidante na reação de PCE. Para a determinação de H_2O_2 residual foi utilizado metavanadato de amônia (Merck Milipore, P.M. 116,98 g/mol; ρ . 2,33 g/cm³).

3.3 REATOR DE PCE

Para avaliar a remoção dos parâmetros estudados do percolado pelo processo de PCE utilizou-se um reator de escala laboratorial em sistema batelada, constituído de um béquer de borossilicato com volume de 1000 mL ($h= 13,4$ cm, $R= 12$ cm) e um eletrodo híbrido composto por 4 placas metálicas (duas de alumínio e duas de ferro). As dimensões das placas são de $11,9 \times 5,9 \times 0,2$ cm, distam 1,5 cm entre si e possuem área efetiva de $152,22$ cm². As placas foram dispostas paralelamente com o auxílio de um suporte de acrílico e duas barras de aço. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua (BK PRECISION/1687B; 20V/10A). O reator de escala laboratorial pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Reator de PCE em escala laboratorial.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

O método potenciométrico foi aplicado para determinar o pH da solução (pHmetro digital - HANNA, HI, 3221), sendo realizada a calibração a partir de padrões de pH inicial 4, 7 e 10 (DIGIMED). A concentração residual de H₂O₂ foi determinada de acordo com o método de metavanadato de amônia descrito por Nogueira *et al* (2005), sendo o espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220 – Thermo Scientific) utilizado para as leituras de absorbância em comprimento de onda de 450 nm. A determinação dos compostos aromáticos foi feita por meio da leitura de absorbância em comprimento de onda 254 nm em um espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220 – Thermo Scientific). A cor foi determinada de acordo com o método Platina-Cobalto (mg Pt-Co L⁻¹) descrito no *Standard Methods* (APHA, 2005) sendo o espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220 – Thermo

Scientific) utilizado para as leituras de absorvância em comprimento de onda de 455 nm com diluição de 1:25. A turbidez (Nephelometric Turbidity Unit – NTU) foi determinada a partir de um turbidímetro digital (Tecnal, modelo TB1000).

3.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios experimentais foram realizados sob condições de temperatura ambiente, em laboratório, de acordo com as seguintes etapas: Primeiramente procedeu-se com a homogeneização do percolado, retirando-se o volume de 800 mL para cada ensaio. O pH inicial da solução foi ajustado para ~ 4. Em seguida, o reator de PCE foi acoplado a uma bomba de injeção de ar e o eletrodo foi introduzido na solução, conectado a fonte de alimentação de corrente contínua.

Os ensaios foram conduzidos de acordo com as condições iniciais estabelecidas pela MSR, tais como: intensidade de corrente (0,7 a 4,3 A) e concentração inicial de H_2O_2 (434 a 1565 mg L^{-1}), sendo estes valores baseados na literatura (ZAREI et al, 2010; VENU et al, 2014; FERNANDES et al, 2015). O pH foi controlado ~ 4 a uma taxa de injeção de ar dissolvido de 1.6 L min^{-1} . Alíquotas de amostra foram retiradas nos tempos de reação de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos sendo submetidas à centrifugação (LS-3 Plus/CELM) em 3000 rpm durante 120 segundos. Após, foram determinados os parâmetros da absorvância (254 nm), cor, turbidez e residual de H_2O_2 . A cada 15 minutos de reação procedeu-se com a inversão de polaridade dos eletrodos como forma de prevenção à passivação dos mesmos.

3.6 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

As melhores condições de aplicação do processo de PCE para degradação do percolado, dentro da faixa de valores estudada, foram determinadas a partir de uma MSR por meio de uma matriz DCCR, de modo a avaliar a influência das variáveis independentes (concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente) sobre as variáveis dependentes (% de remoção de cor, absorvância e turbidez). O delineamento dos ensaios foi feito levando em consideração duas variáveis independentes ($k=2$, 2^2), uma duplicata no ponto central e quatro experimentos axiais, totalizando 10 experimentos. A Tabela 2 apresenta as condições operacionais do processo de PCE.

Tabela 2 – Condições operacionais do processo de PCE.

Exp.	Condições Operacionais do processo PCE			
	(q ₁)		(q ₂)	
	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹		Intensidade de corrente (A)	
	Codificada	Real	Codificada	Real
1	1	1400	1	4
2	0	1000	0	2,5
3	0	1000	-1,41	0,73
4	-1	600	-1	1,5
5	1	1400	-1	1,5
6	-1,41	434,32	0	2,5
7	0	1000	1,41	4,27
8	1,41	1565,69	0	2,5
9	-1	600	1	4
10	0	1000	0	2,5

Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo polinomial de 2ª ordem apresentado na Equação 7 foi proposto para verificar a significância das variáveis sobre a % de remoção de absorvância e turbidez do percolado, sendo R a função resposta dos parâmetros analisados, q_i os níveis experimentais codificados das variáveis, β_0 o termo independente, β_i os coeficientes de interações lineares, β_{ii} os coeficientes de interações quadráticas, β_{ij} os coeficientes para os efeitos de interação e r o erro associado.

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} q_i q_j + r \quad (7)$$

A validação do modelo proposto foi feita através da análise de variância (ANOVA) para o intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$ %), posteriormente verificando-se a estimativa dos efeitos dos coeficientes lineares (q_1 e q_2), quadráticos (q_1^2 e q_2^2) e suas interações.

O ajuste dos valores observados (experimental) da % de remoção dos parâmetros em relação aos valores previstos pelo modelo polinomial para o tempo de eletrólise de 60 minutos foi verificado por meio do gráfico de valores previstos vs valores observados, onde quanto

mais próximos os resultados obtidos estiverem dos resultados previstos, maior é a significância do modelo proposto.

Para demonstrar a relação entre as variáveis independentes e dependentes, gerou-se uma superfície de resposta, delineando a influência da intensidade de corrente e concentração inicial de H₂O₂ sobre a % de remoção das variáveis dependentes que foram significativas no experimento.

Visando otimizar o processo, gerou-se o gráfico de desejabilidade, onde as melhores condições experimentais para os intervalos considerados das variáveis investigadas são apresentados, tendo-se assim as condições ideais do processo de PCE.

A partir dos resultados obtidos de % de remoção de absorvância (254 nm), cor, turbidez e consumo de H₂O₂ foram gerados os gráficos da cinética da reação fixando-se primeiramente o parâmetro de concentração inicial de H₂O₂ e depois a intensidade de corrente, no tempo de eletrólise 120 minutos.

3.7 ESTIMATIVA DE CUSTOS

Para determinar o custo do processo, em R\$ por m³, considerou-se o custo com energia elétrica (CEE) e o custo com o material das placas (CM), sendo o custo total de operação (CTO_{PCE}) a soma dos dois anteriores. Desta forma, para verificar o custo do processo de PCE no tratamento de um m³ de percolado, utilizou-se as Equações 12, 13 e 14 descritas por De Pauli *et al* (2012).

$$CEE = \left(\frac{V i t}{V_{ef}} \right) PE \quad (12)$$

Onde: CE é dado em (R\$/m³); V= voltagem (V); i=intensidade de corrente (A); t=tempo de eletrólise (h); V_{ef}=volume tratado (m³); PE=custo da eletricidade (R\$ 0,71/kWh).

$$CM = \left(\frac{M i t}{n F V_{ef}} \right) PME \quad (13)$$

Onde: CM é dado em (R\$/m³); M=massa molar do material (kg/mol); t (s); n=número de elétrons envolvidos na reação; F=constante de Faraday (96500 C/mol); PME= preço dos materiais dos eletrodos: R\$ 9,5/kg).

$$CTO_{PCE} = CEE + CM \quad (14)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos em relação à caracterização do percolado, metodologia de superfície de resposta, cinética das reações e análise de custos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO PERCOLADO

A caracterização inicial dos parâmetros físico-químicos do percolado está apresentada na Tabela 3. Foram determinados temperatura, turbidez, pH, cor e absorvância de radiação com comprimento de onda de 254 nm, esta última fazendo referência a presença de compostos orgânicos aromáticos.

Tabela 3 – Caracterização do percolado bruto.

Parâmetro	Unidade	Lixiviado
Temperatura	°C	20,8
Turbidez	NTU	218
pH	Escala Sorensen	8,61
Absorvância em 254 nm		0,983
Cor com diluição 1:25	mg Pt-Co L ⁻¹	250,62

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados da caracterização do percolado bruto apontam a necessidade de tratamento deste efluente, uma vez que os valores dos parâmetros não atendem aos padrões estabelecidos pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011, como por exemplo, para o parâmetro de turbidez, onde o padrão previsto para a Classe II e III de águas doces é de 100 NTU enquanto que o valor no percolado se encontra em 218 NTU.

4.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Os valores de porcentagem de remoção de absorvância (254 nm) e turbidez (variáveis dependentes) foram utilizados em *software* estatístico para verificação da influência das variáveis independentes (concentração inicial de H₂O₂ e intensidade de corrente) sob as variáveis dependentes por meio de uma MSR, sendo que esta verificação foi feita pela análise

do p valor em todos os tempos de eletrólise dos 10 ensaios experimentais. A Tabela 4 apresenta o planejamento experimental DCCR juntamente com os resultados obtidos para os parâmetros que apresentaram maior influência das variáveis de concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente, sendo estes a % de remoção de absorvância (254 nm) e % de remoção de turbidez no tempo de eletrólise de 60 minutos.

Tabela 4 – Planejamento experimental DCCR e resultados obtidos para os parâmetros influenciados pela concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente em 60 minutos.

Ensaio	[H_2O_2] (mgL^{-1}) q_1	I (A) q_2	% Abs (254 nm)	% Turbidez (NTU)
1	1400	4,0	70	79
2	1000	2,5	80	89
3	1000	0,7	84	84
4	600	1,5	79	81
5	1400	1,5	82	92
6	434,3	2,5	74	82
7	1000	4,3	68	74
8	1565,7	2,5	82	86
9	600	4,0	57	71
10	1000	2,5	77	89

Fonte: Elaborado pela autora.

A aplicação da MSR permitiu verificar a influência das variáveis consideradas na remoção de absorvância (254 nm) e turbidez (NTU), uma vez que para estes dois parâmetros foram obtidos resultados com significância maior que 95 % no tempo de 60 minutos.

Na Tabela 4, pode-se verificar que a remoção variou de 57 a 84 % para a absorvância (254 nm) e de 71 a 92 % para a turbidez. Além disso, levando em conta os experimentos 2, 5 e 8 e a % de remoção das duas variáveis simultaneamente, pode-se estimar que as melhores condições serão encontradas dentro da faixa de valores de 1000 a 1565,7 $mg L^{-1}$ de concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente entre 1,5 e 2,5 A.

A validação do modelo proposto foi feita por meio da análise de variância (ANOVA), onde considerou-se um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Observa-se na Tabela 5 que para o parâmetro da absorvância 254 nm houve significância de três interações no tempo de 60 minutos, correspondendo ao grau de liberdade 3 da regressão. Para o parâmetro de turbidez, houve significância de quatro interações, correspondendo ao grau de liberdade 4 da regressão.

Para ambos os parâmetros observa-se a validade do modelo uma vez que o $F_{calculado}$ é maior que o $F_{estatístico}$ para o intervalo de confiança escolhido (95 %, $p < 0,05$), a hipótese de nulidade é então rejeitada, isso significa que existe diferença significativa entre os tratamentos escolhidos dentro do intervalo de confiança estabelecido, ou seja, as variáveis concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente têm influência sobre os resultados de % remoção de absorvância 254 nm e turbidez.

Tabela 5 – Análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção de absorvância (254 nm) e turbidez (NTU) pelo processo de PCE, ao nível de confiança de 95 %.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		p-valor (%)
					Calc	Estat	
% Abs (254 nm)	Regressão	573,14	3	286,57	49,58	4,74	<0,05
	Resíduos	40,46	6	5,78			
	Total	613,60	9				
% Turbidez (NTU)	Regressão	384,11	4	128,04	32,09	4,76	<0,05
	Resíduos	23,99	5	3,99			
	Total	408,10	9				

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da Tabela 5, obteve-se também a regressão do modelo, sendo que o parâmetro da absorvância (254 nm) apresentou $R^2 = 0,93$, e o parâmetro da turbidez $R^2 = 0,94$, demonstrando que 93 % e 94 % dos valores obtidos nos resultados são explicados pelo modelo proposto, respectivamente.

Nas Tabelas 6 e 7, pode-se observar os valores estatísticos dos efeitos estimados para a % remoção de absorvância (254 nm) e % de remoção de turbidez, respectivamente. Para o parâmetro de absorvância (254 nm) observa-se que a interação linear nas variáveis q_1 e q_2 ($\beta_1 = 3,8$ e $\beta_2 = -7,59$) foi significativa, assim como o termo independente ($\beta_0 = 77,28$), enquanto que para a turbidez, as interações lineares q_1 , q_2 ($\beta_1 = 3,04$ e $\beta_2 = -5,63$) e a interação quadrática q_2^2 ($\beta_{22} = -4,99$) foram significativas ($p < 0,05$), além do termo independente ($\beta_0 = 88,12$).

O efeito positivo observado nos coeficientes β_1 sugere que as melhores repostas do processo deverão ser obtidas para valores de concentração inicial de H_2O_2 elevados, enquanto que os valores negativos nos coeficientes β_2 sugerem que as melhores repostas serão encontradas com valores menores de intensidade de corrente, ou seja, valores positivos para

os efeitos indicam que aumentando-se o valor do parâmetro, se tem um aumento na resposta, enquanto que para valores negativos, se o valor for aumentado, tem-se perda na resposta.

Tabela 6 – Estimativas de efeitos para o parâmetro de absorvância (254 nm).

Interações dos Parâmetros	Coef. (β)	Erro Padrão Coef.	<i>p</i>-valor
(q_0)	77,28	2,22	< 0,05
(q_1)	3,80	1,14	< 0,05
(q_1^2)	-1,21	1,48	> 0,05
(q_2)	-7,59	1,14	< 0,05
(q_2^2)	-2,49	1,44	> 0,05
$q_1 \cdot q_2$	2,54	1,57	> 0,05

Nota: Coeficientes $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ e β_{22} relativos a q_0, q_1, q_2, q_1^2 e q_2^2 .

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7 – Estimativas de efeitos para o parâmetro de turbidez.

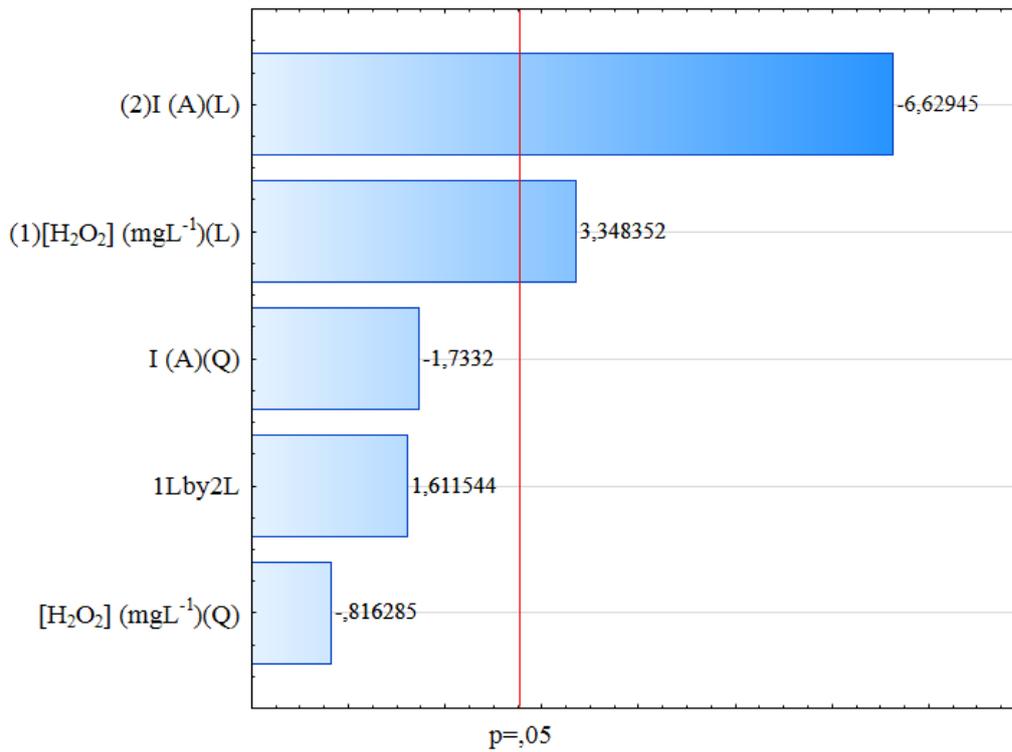
Interações dos Parâmetros	Coef.	Erro Padrão Coef.	<i>p</i>-valor
(q_0)	88,12	1,70	< 0,05
(q_1)	3,04	0,87	< 0,05
(q_1^2)	-2,47	1,14	> 0,05
(q_2)	-5,63	0,88	< 0,05
(q_2^2)	-4,99	1,11	< 0,05
$q_1 \cdot q_2$	-0,04	1,21	> 0,05

Nota: Coeficientes $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ e β_{22} relativos a q_0, q_1, q_2, q_1^2 e q_2^2 .

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise das variáveis que influenciam o processo de tratamento do percolado também pode ser feita por meio do Diagrama de Pareto, que possibilita a verificação dos efeitos e da significância das variáveis estudadas estatisticamente. Nas Figuras 3 e 4, observa-se o Diagrama de Pareto para o parâmetro de absorvância (254 nm) e turbidez, respectivamente.

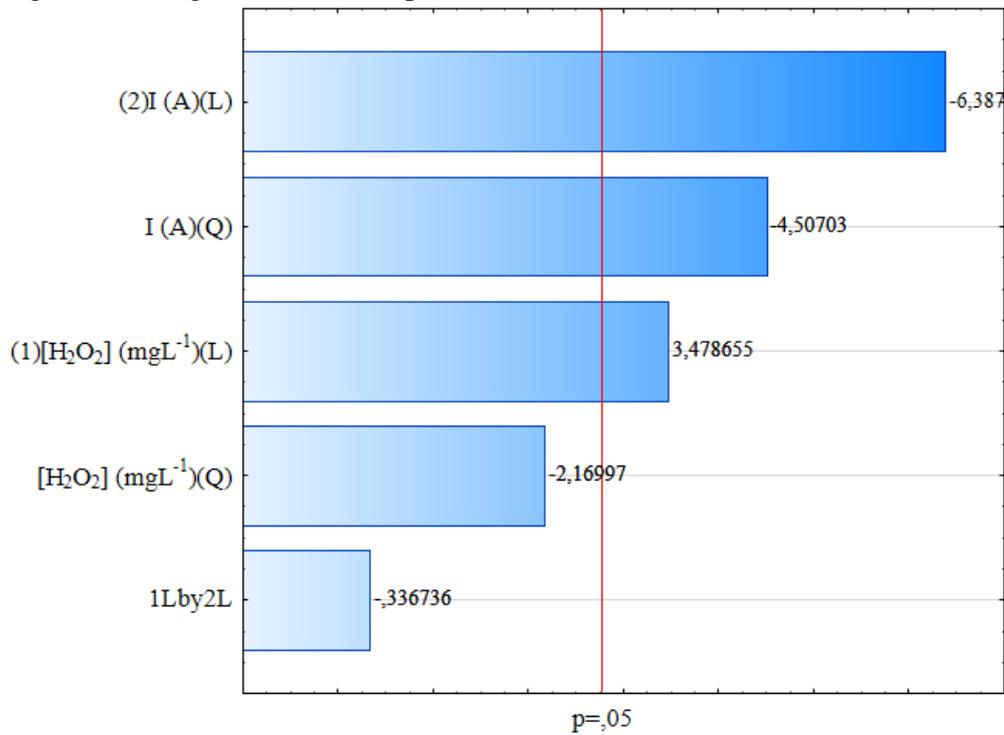
Figura 3 – Diagrama de Pareto para absorvância (254 nm).



Nota: (1) refere-se a q_1 e (2) refere-se a q_2 .

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4 – Diagrama de Pareto para turbidez.



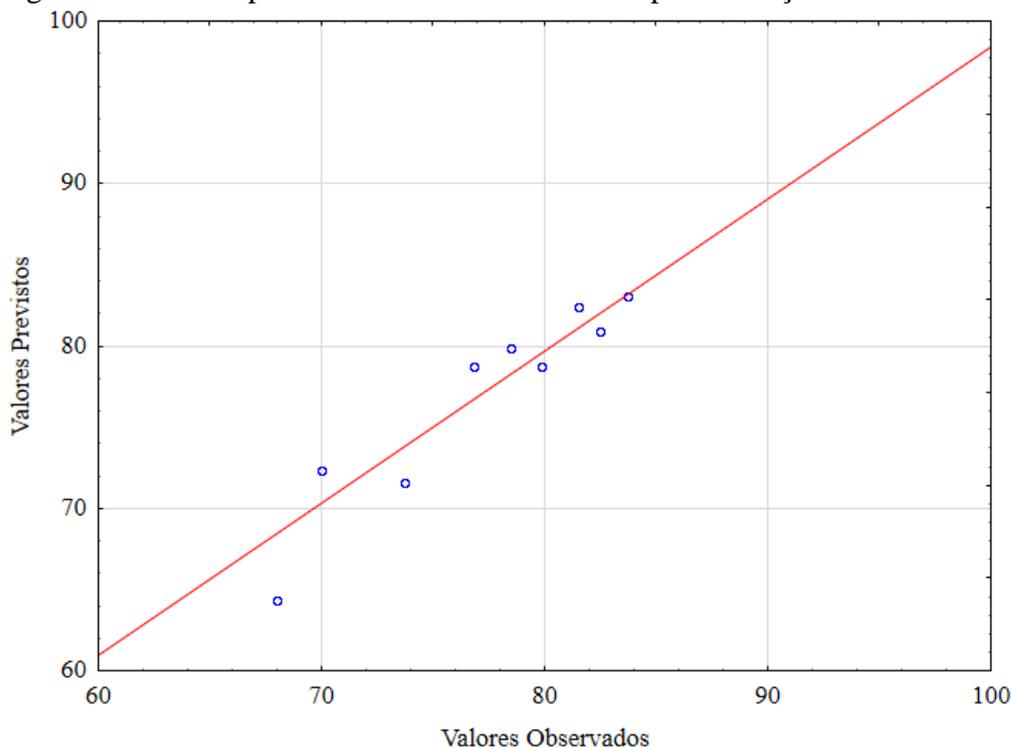
Nota: (1) refere-se a q_1 e (2) refere-se a q_2 .

Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando o intervalo de confiança de 95 %, as interações lineares das variáveis concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente apresentaram significância (p valor < 0.05) no processo para o parâmetro de absorvância (ver Fig. 3) enquanto que para o parâmetro da turbidez, a concentração inicial de H_2O_2 pela função linear, e a intensidade de corrente pela função linear e quadrática foram significativas (ver Fig. 4). Pelos diagramas pode-se confirmar os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6, verificando-se que quanto maiores os valores das interações mais significativas elas são.

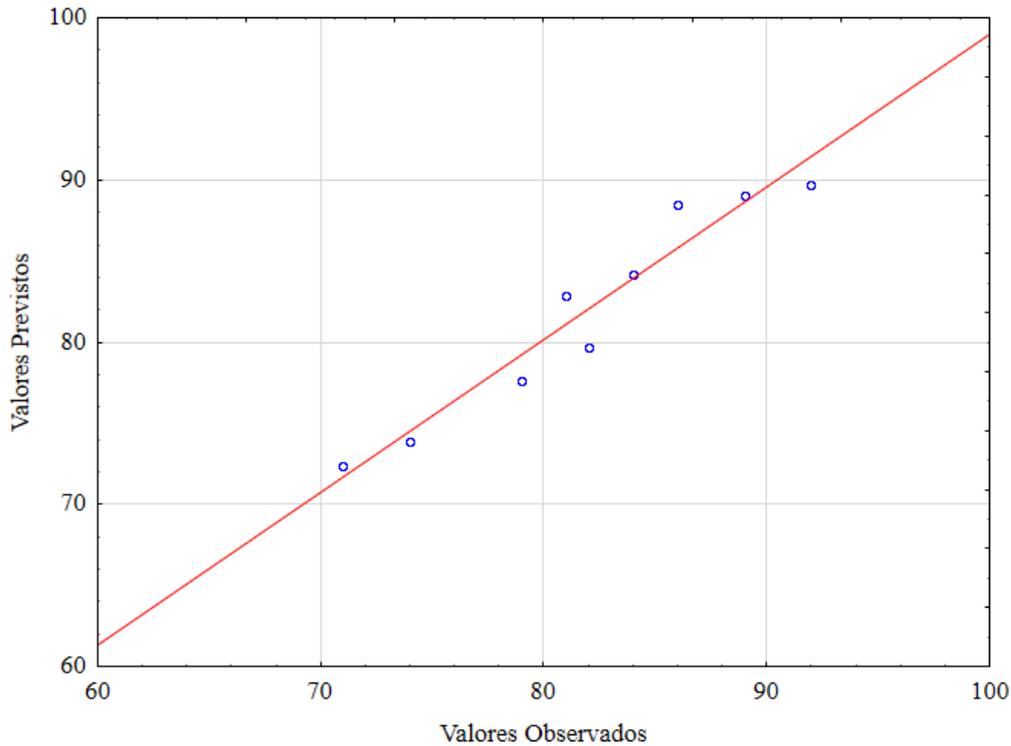
Nas Figuras 5 e 6, apresentam-se a correlação dos resultados previstos pelo modelo estatístico proposto e os resultados observados de forma experimental para absorvância (254 nm) e turbidez, respectivamente. Os valores obtidos apresentam-se próximos aos previstos, validando o modelo.

Figura 5 – Valores previstos x valores observados para remoção da absorvância (254 nm).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 6 – Valores previstos x valores observados para remoção da turbidez.

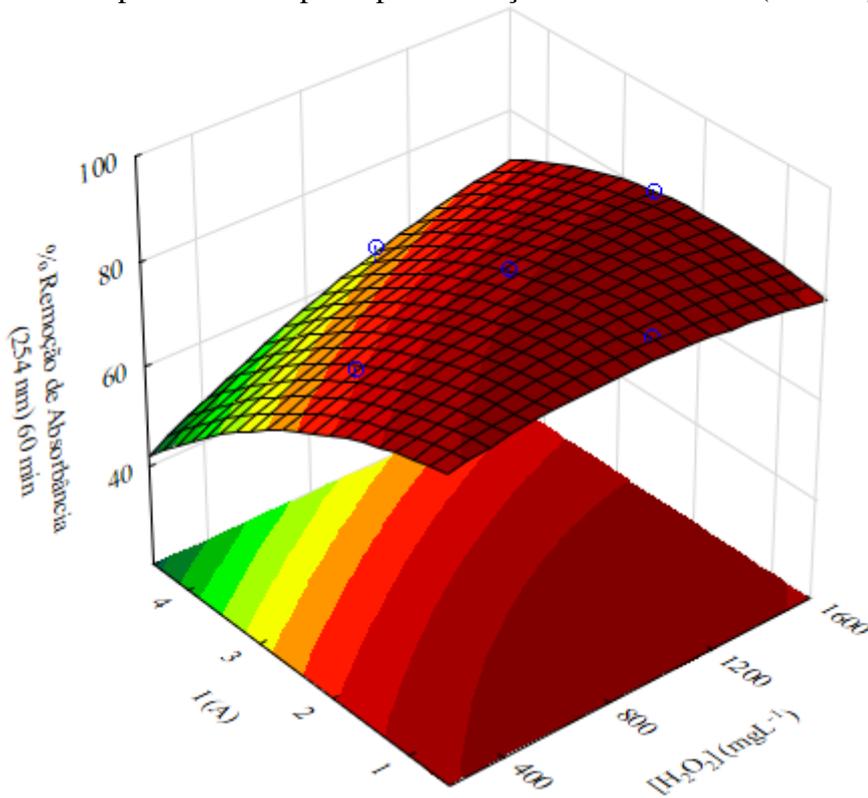


Fonte: Elaborado pela autora.

Desta forma, a reprodutibilidade dos resultados experimentais se confirmou, uma vez que o modelo proposto apresentou bom ajuste para remoção tanto de absorvância (254 nm) quanto da turbidez, representado pela proximidade dos pontos experimentais em relação aos valores previstos pela reta do modelo.

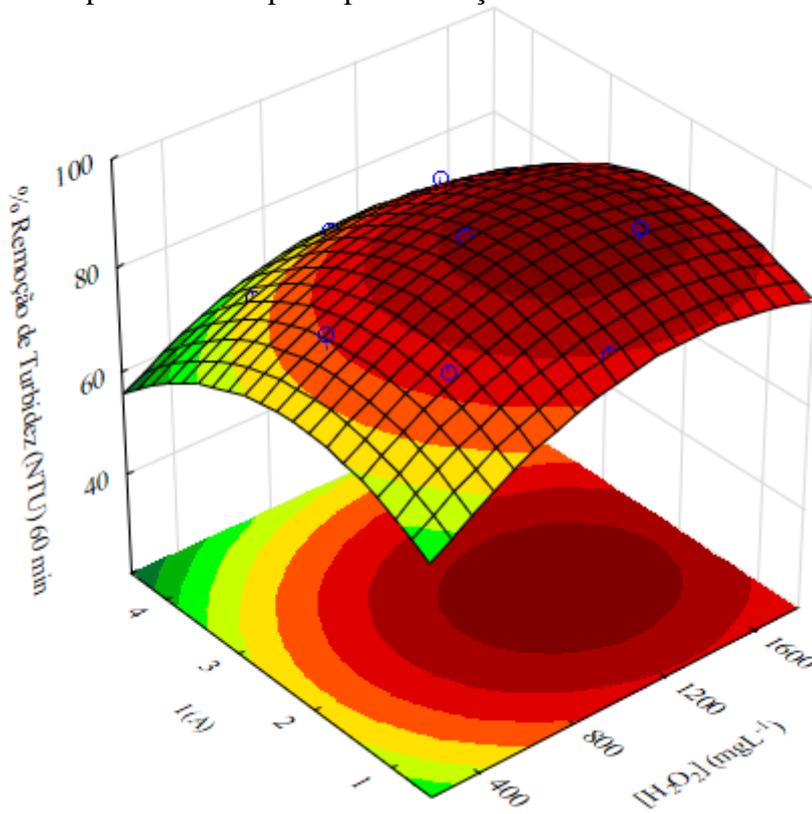
Nas Figuras 7 e 8, apresenta-se a superfície de resposta em 3D obtida para as % de remoção de absorvância (254 nm) e turbidez no tempo de eletrólise de 60 minutos, respectivamente. As superfícies de resposta permitiram demonstrar as tendências das melhores condições do processo de PCE, dentro do intervalo analisado.

Figura 7 – Superfície de resposta para remoção da absorvância (254 nm).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 8 – Superfície de resposta para remoção da turbidez.

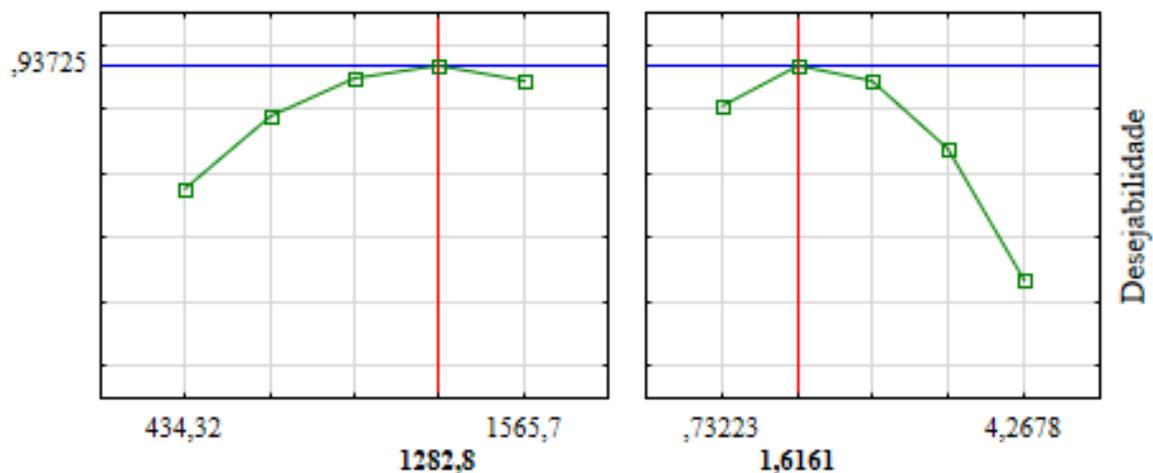


Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 7 apresenta as melhores remoções de absorvância 254 nm, em regiões de intensidade de corrente ~ 1 A e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 400 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que na Figura 8 os melhores valores para a remoção da turbidez se encontram em regiões de intensidade de corrente ~ 2 e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 1200 \text{ mg L}^{-1}$. Desta forma, considerando os dois parâmetros simultaneamente, percebe-se que a concentração inicial de H_2O_2 precisará ser aumentada ($\sim 1000 \text{ mg L}^{-1}$) para atender a remoção de turbidez, enquanto que um valor intermediário de corrente ($\sim 1,5$ A) atenderá a remoção dos dois parâmetros.

Observa-se na Figura 9 o perfil de desejabilidade para a remoção simultânea dos dois parâmetros estudados, verificando-se com isso os valores ótimos para as variáveis de intensidade de corrente e concentração inicial de H_2O_2 . A concentração inicial ideal de H_2O_2 é de $\sim 1283 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que para a intensidade de corrente o valor ideal é de $\sim 1,6$ A.

Figura 9 – Perfis dos valores previstos e da desejabilidade para as variáveis do processo.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 CONDIÇÃO IDEAL DO PROCESSO DE PCE

As Equações 15 e 16 são as equações correspondentes respectivamente as % de remoção de absorvância (254 nm) e turbidez, onde q_1 é a variável concentração inicial de H_2O_2 e q_2 a intensidade de corrente, as equações foram geradas a partir da superfície de resposta no *software* estatístico.

$$\% R_{\text{abs}} = 78,81 + 0,011 \cdot q_1 - 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot q_1^2 - 2,37 \cdot q_2 - 1,60 \cdot q_2^2 + 0,0051 \cdot q_1 \cdot q_2 \quad (15)$$

$$\% R_{\text{tur}} = 51,04 + 0,041 * q_1 - 1,5 * 10^{-5} * q_1^2 + 13,89 * q_2 - 3,20 * q_2^2 - 8,1 * 10^{-4} * q_1 * q_2 \quad (16)$$

Aplicando-se os resultados das condições ideais do processo apresentadas na Figura 9, obtêm-se uma $R_{\text{abs}} = 83,2 \%$ e $R_{\text{tur}} = 91,3 \%$. Desta forma, ao aplicar as condições ideais do PCE obtêm-se a máxima eficiência de remoção considerando os parâmetros de absorvância e turbidez em 60 minutos de eletrólise, em pH ~ 4 e taxa de injeção de ar constante de $1,6 \text{ L min}^{-1}$.

4.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE PCE

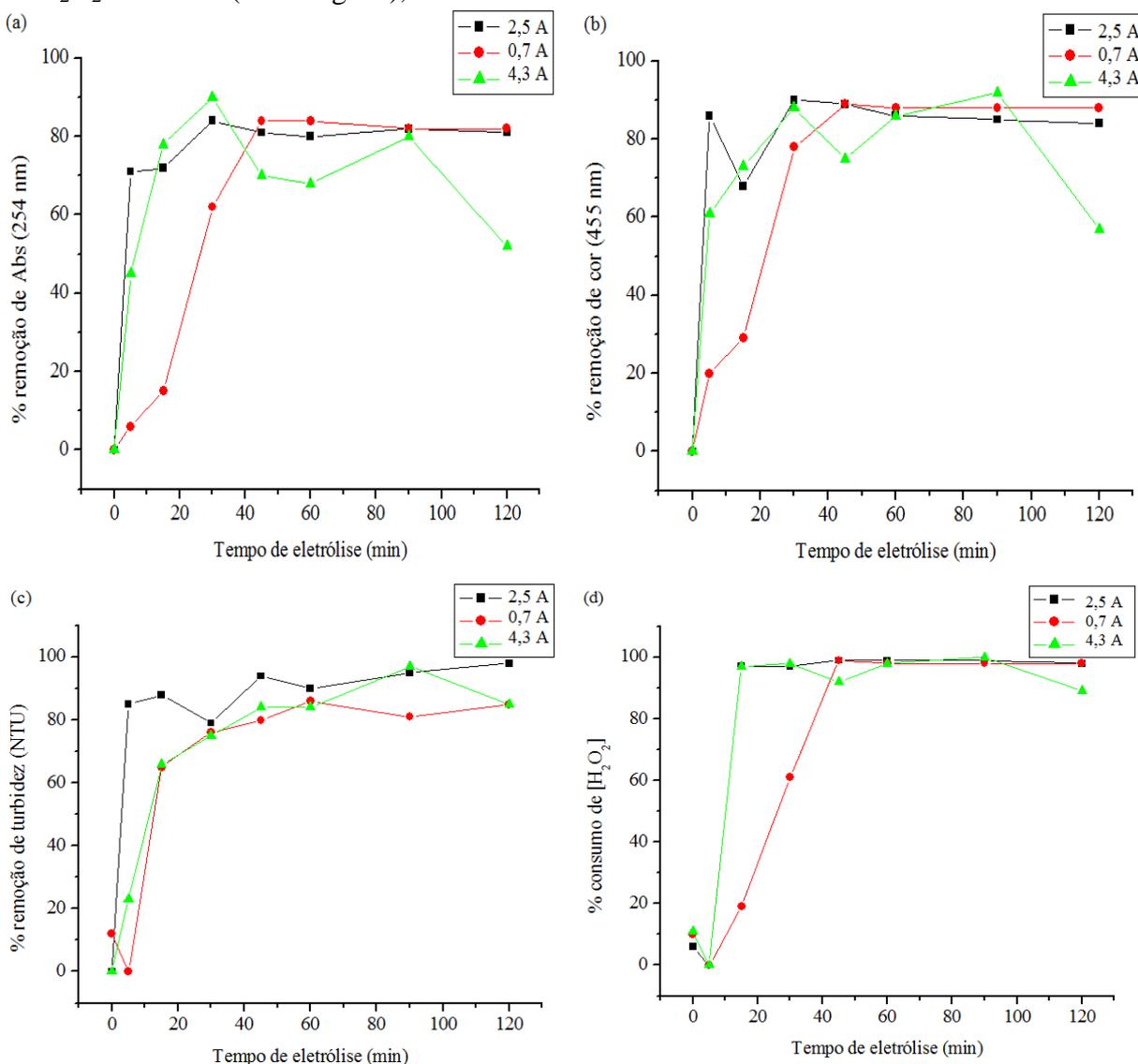
Para realizar a avaliação cinética foram selecionados valores de concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente em função dos resultados obtidos no DCCR, sendo realizada uma avaliação da remoção percentual da absorvância (254 nm), cor (455 nm), turbidez (NTU) e consumo de H_2O_2 no tempo de eletrólise de 0 a 120 minutos.

Inicialmente fixou-se um valor de concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg L^{-1} analisando-se as correntes de 0,7, 2,5 e 4,3 A, conforme apresenta-se na Figura 10. Pode-se observar que foram obtidas porcentagens de remoções semelhantes para os parâmetros de absorvância (Fig. 10a) $\sim 80\%$, cor (Fig. 10b) $\sim 83\%$ e remoção de H_2O_2 (Fig. 10d) $\sim 99\%$ ao longo do tempo de eletrólise quando considerados valores menores de intensidade de corrente (0,7 e 2,5 A), sendo que para a turbidez (Fig. 10c) a intensidade de corrente intermediária (2,5 A) apresentou melhor remoção (93 %) em 120 minutos de eletrólise.

A intensidade de corrente mais elevada (4,3 A) apresentou uma % de remoção menor em relação as outras estudadas, isso pode ter ocorrido devido ao fato de que elevadas intensidades de correntes podem promover a passivação mais rápida dos eletrodos, assim como o consumo mais rápido do H_2O_2 , prejudicando a geração de OH^\bullet para intervalos de tempos maiores e por consequência, levando a diminuição da eficiência do processo. A % de remoção menor para correntes maiores também pode estar associada ao fato de que intensidades de corrente elevadas podem promover a geração de reações parasitárias com o OH^\bullet , como descrito por Zhang, Zhang e Zhou (2006).

Em intensidades de corrente 4,3 A no tempo de 120 minutos existe uma diminuição da % de remoção para os parâmetros considerados de absorvância (Fig. 10a) e cor (Fig. 10b), o que pode estar relacionado com a dissociação das moléculas complexadas em longos tempos de eletrólise.

Figura 10 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorbância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) consumo de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise, com concentração inicial de H_2O_2 constante (1000 mg L^{-1}), variando-se intensidade de corrente.

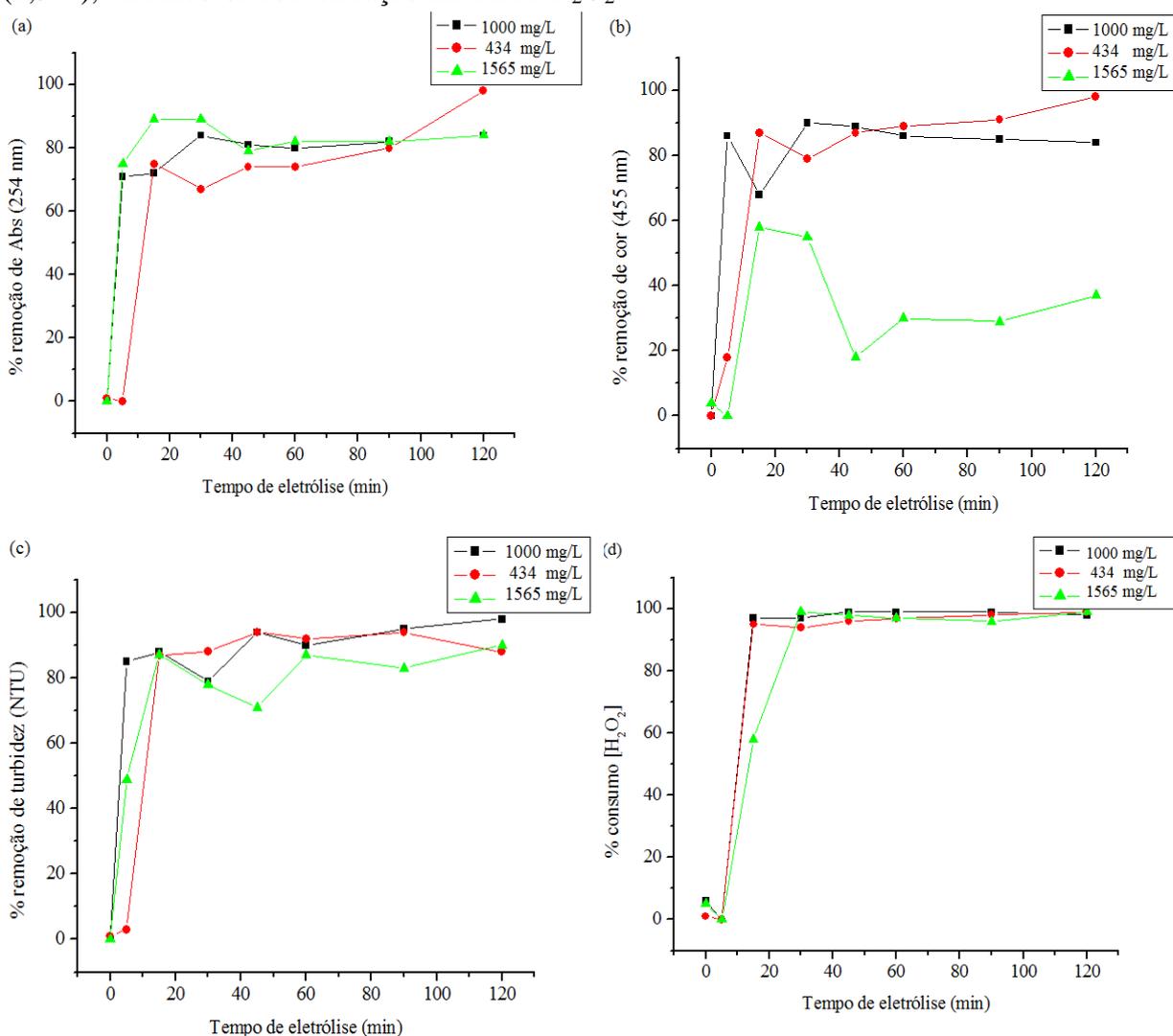


Fonte: Elaborado pela autora.

Posteriormente, fixou-se os valores de intensidade de corrente em 2,5 A e variou-se a concentração inicial de H_2O_2 , como pode ser observado na Figura 11. Em intensidade de corrente 2,5 A considerando os parâmetros de absorbância (Fig. 11a) e turbidez (Fig. 11c) em 60 minutos, a concentração inicial de H_2O_2 intermediária (1000 mg L^{-1}) apresentou a melhor eficiência no processo de PCE, alcançando uma remoção de $\sim 98 \%$. Isso pode estar associado com o fato de que concentrações iniciais elevadas de H_2O_2 podem promover a geração do $\text{O}_2\text{H}^\bullet$, que possui menor potencial de redução em relação ao OH^\bullet , prejudicando o processo de degradação, enquanto que concentrações baixas podem não promover a geração suficiente destes radicais, como aponta Nogueira et al, 2007.

Para o parâmetro de consumo de H_2O_2 (Fig. 11d) as porcentagens de remoção foram semelhantes considerando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , além disso, pode-se observar que em torno de 15 minutos de reação cerca de 99 % do H_2O_2 foi consumido, podendo ter sido utilizado no processo para a remoção dos poluentes.

Figura 11 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorvância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) $[H_2O_2]$ em função do tempo de eletrólise, com intensidade de corrente constante (2,5 A), variando-se concentração inicial de H_2O_2 .

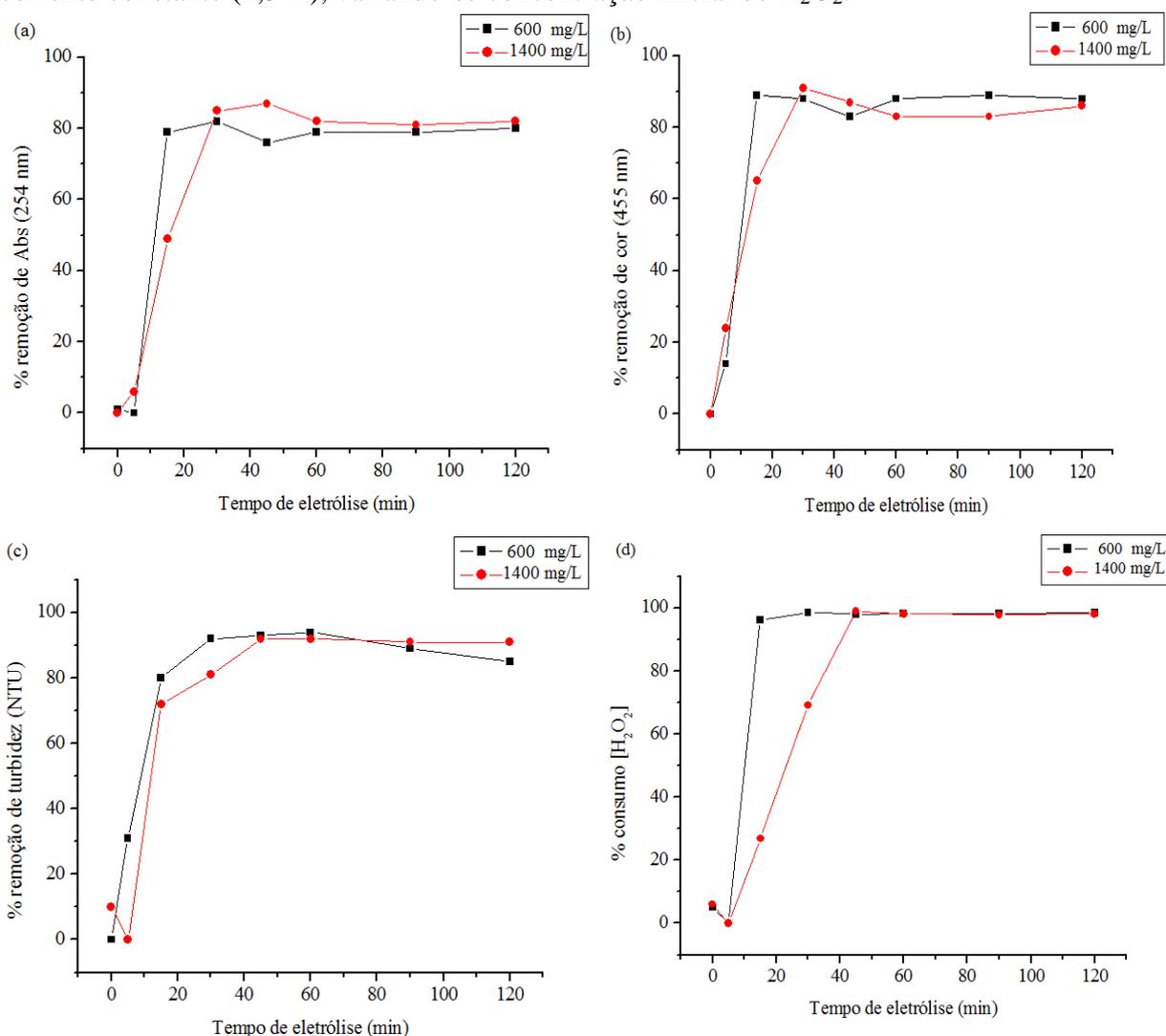


Fonte: Elaborado pela autora.

Em seguida, fixou-se a intensidade de corrente em 1,5 A para análise da cinética das concentrações iniciais de H_2O_2 em relação aos parâmetros estudados, conforme observado na Figura 12. A intensidade de corrente de 1,5 A foi fixada levando-se em conta que a desejabilidade apresentou como melhor condição para a % de remoção simultânea de absorvância (254 nm) e turbidez o valor de 1,6 A. Pode-se observar pela Figura 12 que para

os parâmetros de absorvância (Fig. 12a), cor (Fig. 12b), turbidez (Fig. 12c) e consumo de H_2O_2 (Fig. 12d), o comportamento da cinética de reação ao longo do tempo de eletrólise é semelhante, alcançando respectivamente ~ 81, 89, 88 e 97 % de remoção em 120 minutos. Isso sugere que, no caso da intensidade de corrente 1,5 A, a variação de concentração inicial de H_2O_2 apresenta eficiência de remoção tanto para valores menores (600 mgL^{-1}) como para valores maiores (1400 mgL^{-1}), neste caso, a aplicação da concentração inicial mais baixa seria a mais recomendada levando-se em conta o custo com o reagente por exemplo e o fato de que o H_2O_2 em excesso pode atuar como sequestrante de OH^\bullet .

Figura 12 – Avaliação da remoção percentual de (a) absorvância 254 nm, (b) cor 455 nm, (c) turbidez e (d) consumo de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise, com intensidade de corrente constante (1,5 A), variando-se concentração inicial de H_2O_2 .



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 ESTIMATIVA DE CUSTOS

Para a estimativa do custo levou-se em consideração o tempo de eletrólise de 60 minutos (1 h), a intensidade de corrente de 1,6 A, o volume de efluente tratado de 0,8 L, o custo com energia de R\$ 0,71/kWh, e o custo com o material das placas dos eletrodos, sendo este valor baseado no valor apresentado por De Pauli et al (2012). Aplicando-se as Equações 12, 13 e 14 obteve-se como custo total do processo de PCE aproximadamente R\$ 7 por m³ de percolado tratado. A esse valor, adicionou-se uma estimativa de custo com o uso do H₂O₂, considerando a concentração de 1283 mg L⁻¹ e o preço de R\$ 2,14 por litro do reagente (SOLVAY, 2017), obtendo-se R\$ 4 por m³ de percolado tratado, sendo então, o custo total do processo de PCE R\$ 11 por m³ de percolado tratado.

Posteriormente, realizou-se um cálculo comparativo, sem as condições ideais do processo, considerando a intensidade de corrente de 4 A, enquanto que os demais parâmetros foram mantidos constantes, para este cálculo obteve-se um valor de aproximadamente R\$ 18 por m³ de percolado tratado. Desta forma, a análise de custo do processo demonstra que a otimização dos parâmetros além de promover a melhor condição experimental considerando a remoção simultânea dos dois parâmetros estudados, promoveu ainda uma diminuição significativa do custo associado ao processo de tratamento.

Contudo, esta análise foi feita levando em consideração somente o custo direto envolvido no processo de tratamento, Módenes et al (2012) colocam que o custo real de operação é composto pelo custo direto e pelo custo indireto, associado ao trabalho, manutenção e depreciação dos equipamentos. Além disso, na análise de custo direto não foi considerado o consumo de H₂SO₄ e NaOH, devido ao pequeno volume utilizado em laboratório, porém, quando se pensa na aplicação do processo em uma planta industrial, este consumo deve ser levado em conta tendo em vista a quantidade necessária para a promoção do processo em larga escala.

Kabuk et al (2013) aplicaram o processo de EC com eletrodo de alumínio no tratamento de percolado e fizeram a estimativa de custos levando em consideração: tempo de eletrólise de 60 minutos, intensidade de corrente e voltagem de 1,3 A e 8 V respectivamente, e volume de 250 mL, obtendo como resultado um custo direto de R\$ 2,2 por m³ de percolado tratado, sem considerar custos com reagentes. Desta forma, o custo associado ao processo de PCE, quando comparado ao processo de EC se mostrou interessante, contudo esta é uma comparação estimativa, uma vez que outros parâmetros podem divergir como o custo com energia elétrica e o custo com o kg do material dos eletrodos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, fez-se um estudo a cerca da reação do processo de PCE utilizando eletrodos híbridos de ferro e alumínio para remoção de cor, absorvância e turbidez do percolado de aterro sanitário. Investigou-se a influência das variáveis concentração inicial de H_2O_2 e intensidade de corrente, com $pH \sim 4$ e taxa de injeção de ar constante de $1,6 \text{ Lmin}^{-1}$, sobre a porcentagem de remoção dos parâmetros escolhidos em diferentes tempos de eletrólise.

Considerando-se a aplicação de um DCCR, os resultados demonstraram que o processo de PCE foi efetivo para o tratamento do percolado, principalmente em relação à remoção de absorvância e turbidez. Dentro da faixa de valores analisada, estes parâmetros alcançaram 83 % e 91 % de remoção, respectivamente, levando em conta a aplicação simultânea de uma concentração inicial de H_2O_2 de 1283 mgL^{-1} e 1,6 A de intensidade de corrente.

A caracterização inicial do percolado apresentou uma turbidez de 218 NTU, após a aplicação do processo de PCE e considerando a melhor condição de aplicação do mesmo, obtém-se uma remoção de ~ 91 % da turbidez do percolado, demonstrando que o processo é eficiente para o atendimento do padrão estabelecido pela legislação ambiental vigente (100 NTU para corpos hídricos de água doce Classe II ou III).

A análise da cinética da reação fixando o parâmetro de concentração inicial de H_2O_2 permitiu verificar que valores menores de corrente (0,7 a 2,5 A) alcançaram maiores porcentagens de remoção dos parâmetros estudados neste trabalho, enquanto que a fixação do parâmetro de intensidade de corrente demonstrou que valores intermediários ($\sim 1000 \text{ mgL}^{-1}$) das faixas estudadas alcançaram porcentagens de remoção maiores.

A análise de custos permitiu verificar que a aplicação da melhor condição experimental encontrada propicia uma diminuição com os custos diretos associados ao processo, obtendo-se um valor de $\sim R\$ 11$ por m^3 de percolado tratado.

Desta forma, pode-se salientar que a aplicação do processo de PCE apresenta potencial para o tratamento de percolado de aterro sanitário, contudo, devido as características inerentes ao percolado como compostos complexos, recalcitrantes e altamente poluentes, sugere-se a aplicação do processo como um método de polimento final associado a outros tratamentos, cabendo ao processo de PCE a degradação dos compostos que não são removidos por tratamentos convencionais como os biológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA): **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21^a ed., 2005.

ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**. Ed. Elsevier, v. 163, p. 109-114, 2009.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, Ed. Elsevier, v. 91, n.12, p.62-66, 1995.

BRASIL, **Resolução CONAMA N° 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL, **Resolução CONAMA N° 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**. v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation on by mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**. Ed. Elsevier, v. 70, p. 112-121, 2015.

BRILLAS, E.; THIAM, A.; GARCIA-SEGURA, S. Incineration of acidic aqueous solutions of dopamine by electrochemical advanced oxidation processes with Pt and BDD anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Ed. Elsevier, v. 775, p. 189-197, 2016.

BOYE, B. et al. Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. **Electrochimica Acta**. Ed. Elsevier, [S. l.], V. 52. p. 256-262, 2006.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Superfícies de resposta. In: **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Ed. E-Papers, 1^a ed., Rio de Janeiro, 260 p., 2003.

CARISSIMI, E.; ROSA, E. Tratamento de chorume por processos oxidativos avançados. In: III Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, 2004. **Anais...**, Área temática: Águas residuárias. Bento Gonçalves: UCS, 2012.

CORIA, G.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; NAVA, J. L. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. **Chemical Engineering Journal**. Ed. Elsevier, v. 304, p. 817-825, 2016.

DAVARNEJAD, R.; MOHAMMADI, M.; ISMAIL, A. F. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. **Journal of Water Process Engineering**. Ed. Elsevier, v. 3, p. 18-25, 2014.

DE BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M.; Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil – REEC**. [s. n.], [S. l.], V. 1, n. 03, p. 36-47, 2012.

DE PAULI, R. et al. Aplicação do planejamento experimental no método de eletro coagulação para a remoção de matéria orgânica de efluentes frigoríficos. **Engevista**. v. 14, n. 3. p. 293-301, 2012.

FERNANDES, A. et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**. Ed. Elsevier, [S.l.], v. 176–177, p. 183-200, Oct. 2015.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. 82p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

FIGUEIREDO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N.; Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. [s. n.], Santa Maria: UFSM, v. 18, n. 1, p. 79-91. Abr. 2014.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**. Ed. Elsevier, v. 31, p. 1-35, 2017.

GHANBARI, F.; MORANDI, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Ed. Elsevier, v. 3, p. 499-506, 2015.

GEWEHR, A. G. et al. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, **Anais SBRH**, Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Recursos Hídricos –ABRH, 2013.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**. Ed. Elsevier, v. 8, p. 501-551, 2004.

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

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**. Ed. Elsevier, v. 59, p. 355-367, 2005.

KABUK, H. A. et al. Investigation of Leachate Treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. **Clean: Soil, Air, Water**. Ed. Wiley, v. 41, p. 1-7, 2013.

- KHURI, A. I.; MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. **Wires Computational Statistics**. Ed. Wiley, v. 2, n. 2 p. 128-149, Mar./Abr., 2010. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wics.73/abstract>> Acesso em: 17 set. 2017.
- KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Ed. Elsevier, v. 129, p.80-100, 2006.
- LI, H. et al. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management**, Ed. Elsevier, v. 30, p. 2122-2129, 2010.
- LOUREIRO, M. A. et al. Tratamento de lixiviado de aterros sanitários urbanos utilizando os processos oxidativos avançados combinados a coagulação/floculação. In: XX COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014. **Anais COBEC**, Área temática: Engenharia ambiental e tecnologias limpas. Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química – ABEC, 2014.
- MAHMAD, M. K. N. et al. Electrocoagulation process by using aluminium and stainless steel electrodes to treat total chromium, colour and turbidity. **Procedia Chemistry**. Ed. Elsevier, v.19, p. 681-686, 2016.
- MALER, C. L. et al. Landfill leachate treatment train using conventional physical chemical and Fenton processes as post treatment. **Revista DAE**, v. 63, n°. 199, p. 47-58, mai./ago. 2015. Disponível em <<http://revistadae.com.br/downloads/edicoes/Revista-DAE-199.pdf>> Acesso em: 14 ago. 2017.
- MAMERI, N. et al. Defluoridation of septentrional of Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes. **Water Research**. Ed. Elsevier, v. 32, p. 1604–1612, 1998.
- MANENTI, D. R. et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. Ed. Elsevier, v. 266, p. 203-212, 2015.
- MÓDENES, A. N. et al. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton-Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**. Ed. Elsevier, v. 197, p. 1-9, 2012.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**. Ed. Elsevier, v. B84, p. 29-41, 2001.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 262 p. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2010.
- MORAVIA, 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. **Química Nova**, v. 34, n.º. 8, p. 1370-1377, 2011.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**. E. Elsevier, v. 202, p. 217-261, 2017.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, 142 UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes – a comparative study. **Separation and Purification Technology**, Ed. Elsevier, v.48, p.297-303, 2006.

NETO, B. B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. Planejamento Experimental. In: **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, Editora Unicamp, 2ª ed., 401 p., 2003.

NIDHEESH P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**. Ed. Elsevier, v. 299, p. 1-15, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. Ed. Elsevier, v. 66, n.º. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n.º. 2, p. 400-408, 2007.

RIDRUEJO, C. et al. Electrochemical Fenton-based treatment of tetracaine in synthetic and urban wastewater using active and non-active anodes. **Water Research**. Ed. Elsevier, v. 128, p. 71-81, 2017.

SANTANA-MARTINEZ, G., et al. Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H₂O₂ and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization. **Electrochimica Acta**. Ed. Elsevier, v. 195, p.246-256, 2016.

SHENG, Y. et al. Degradation of acid fuch sine by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying. **Journal of Environmental Sciences**. Ed. Elsevier, v. 22, n.º. 4, p. 547-554, 2010.

SILVA, T. F. C. V. et al. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**. Ed. Elsevier, v. 164, p. 32-40, 2015.

SILVA, T. F. C. V. et al. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilote-scale. **Science of the total environment**. Ed. Elsevier, v. 576, p. 99-117, 2017.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**. Ed. Springer, v. 21, p. 8336-8367, 2014.

SOLVAY. **Peróxidos Brasil**. Disponível em <<https://www.peroxidos.com.br/pt/index.html>> Acesso em: 30 set. 2017.

VENU, D. et al. Treatment of stabilized landfill leachate using peroxicoagulation process. **Separation and Purification Technology**. Ed. Elsevier, v. 129, p.64-70, 2014.

ZHANG, H.; ZHANG, D.; ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**. Ed. Elsevier, v. 135, n. 1-3, p. 106-111, 2006.

ZHANG, D-B.; WU, X-G.; WANG, Y-S. ZHANG, H. Landfill leachate treatment using the sequencing batch biofilm reactor method integrated with the electro-Fenton process. **Chemical Papers**. Ed. Versita, v. 68, n°. 6, p. 782-787, 2014.

ZAREI, M. et al. Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube – PTFE cathode. **Journal of Hazardous Materials**. Ed. Elsevier, v. 173, p. 544-551, 2010.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Ed. Elsevier, v. 4, p. 762-787, 2016.