



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

CAMILA JUSTEN DA COSTA

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PEROXICOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO
2017

CAMILA JUSTEN DA COSTA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PEROXICOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de conclusão do curso de graduação
apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul,
como requisito para obtenção do título de Engenheiro
Ambiental e Sanitário.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Costa, Camila Justen da

Aplicação do processo de peroxicoagulação no tratamento de lixiviado de aterro sanitário/ Camila Justen da Costa. -- 2017.

50 f.:il.

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. Lixiviado de aterro sanitário. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA -
BACHARELADO

Acadêmica: Camila Justen da Costa

Título do Trabalho: Aplicação do processo de Peroxicoagulação no
tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Banca Examinadora:

Fernando Henrique Borba

Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
(Orientador)

Ministério da Educação
Universidade Federal da Fronteira Sul

Campus Cerro Largo
Rua Major Antônio Carosso, 590
Cerro Largo-RS CEP 97900-000

(51) 3359-3450
www.ufes.edu.br

Francine Bueno

Msc. Francine Bueno
(Banca Examinadora)

Jonas Simon Dugatto

Msc. Jonas Simon Dugatto
(Banca Examinadora)

Cerro Largo, 11 de dezembro 2017.

Aos meus pais, por acreditarem,
investirem em mim e me apoiarem em
todos os momentos. À minha irmã pelo
incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho e me permitir concluir esta etapa com saúde e força.

Aos meus pais Maria Reni Justen da Costa e Gentil Vas da Costa por todo o incentivo e esforço dedicados a mim.

À minha irmã Anaméli Justen da Costa pelo apoio e carinho.

Ao prof. Dr. Fernando Henrique Borba pelas orientações e auxílio em todas as etapas desta pesquisa e ao grupo de pesquisa pelo auxílio no laboratório.

À equipe técnica de laboratório da UFFS pelo apoio prestado.

Aos professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária por todos os ensinamentos e contribuições para a minha formação profissional e pessoal.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) pela sua direção e administração; pela oportunidade de realização do estudo e formação.

Às colegas de graduação e amigas Andressa Pires, Carlise Patrícia Pivetta, Dalila Vargas, Franciele Oliveira Castro e Nadine Thiele. Às colegas de apartamento e amigas Gabriela Martine, Giulia Engroff Bratz e Patrícia Raphaela Giordanni. A todos os amigos que estiveram presentes nesta jornada pelo companheirismo, auxílio e incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como intuito avaliar o tratamento do lixiviado de aterro sanitário (LAS) utilizando o processo de Peroxicoagulação (PC). O reator de PC foi construído em escala laboratorial em sistema batelada, constituído por um béquer de borossilicato e eletrodos compostos por quatro placas de alumínio dispostas paralelamente e conectados a uma fonte de corrente contínua. Os experimentos foram conduzidos em pH controlado ~ 4 e com a adição de $1,6 \text{ L min}^{-1}$ de ar dissolvido, onde foram retiradas alíquotas nos tempos de eletrólise de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta (MSR) para avaliar as melhores condições experimentais das variáveis intensidade de corrente (0,7- 4,3 A) e concentração inicial de H_2O_2 (434,3-1565,7 mg L^{-1}). A maior eficiência na redução dos parâmetros compostos aromáticos em 254 nm e Cor em 455 nm foi verificada no tempo de eletrólise de 5 minutos, onde as melhores condições do reator foram de 4,2 A e 432,32 mg L^{-1} , alcançando remoções de aproximadamente 68 % e 99 %, respectivamente. O processo de PC pode ser considerado como uma forma de tratamento do LAS para promover a minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte destas águas residuárias em corpos hídricos.

Palavras-chave: Peroxicoagulação. Lixiviado de aterro sanitário. Metodologia de superfície de resposta.

ABSTRACT

This work had as objective to evaluate the treatment of landfill leachate (LL) using the Peroxicoagulation process (PC). The PC reactor was built on a laboratory scale in a batch system, consisting on a borosilicate beaker and electrodes composed of four parallel aluminum plates connected to a continuous current source. The experiments were conducted at controlled pH \sim 4 and with the addition of $1,6 \text{ L min}^{-1}$ dissolved air, and the aliquots were removed at electrolysis times of 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. A response surface methodology (RSM) was applied to evaluate the best experimental conditions of current intensity (0.7 – 4.3 A) and initial concentration of H_2O_2 (434.3-1565.7 mg L^{-1}). The higher efficiency in the reduction of the parameters Aromatic Compounds in 254 nm and Color in 455 nm was verified in the electrolysis time of 5 minutes, where the best conditions of the reactor were 4.2 A and 432.32 mg L^{-1} , and obtaining removals of 68 % and 99 %, respectively. The PC process can be considered as a form of treatment of LL to promote the minimization of the environmental impacts caused by the discharge of this effluent into water bodies.

Keywords: Peroxicoagulation. Landfill leachate. Response surface methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Eletrodo de Alumínio; (b) Béquer com o LAS e injeção de ar dissolvido; (c) Conexão com a fonte de corrente contínua	26
Figura 2 – Diagrama de Pareto para as variáveis do processo de PC na remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.....	33
Figura 3 – Diagrama de Pareto para as variáveis do processo de PC na remoção de cor (455 nm) em 5 minutos.....	34
Figura 4 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos para a % de remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.....	35
Figura 5 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos para a % de remoção da cor (455 nm) em 5 minutos.....	35
Figura 6 – Superfície de resposta da remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos de eletrólise, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.....	36
Figura 7 – Superfície de resposta da remoção de cor (455 nm) em 5 minutos de eletrólise, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.....	37
Figura 8 – Perfis da concentração inicial de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e intensidade de corrente (A) em função de desejabilidade da remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e da cor (455 nm).....	38
Figura 9 – Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. (a) Remoção dos compostos aromáticos (254 nm) (%); (b) Remoção da cor (455 nm) (%), (c) Remoção da Turbidez (NTU) (%), (d) Consumo de H ₂ O ₂ (%).....	39
Figura 10 – Avaliação da concentração inicial de H ₂ O ₂ . (a) % Remoção dos compostos aromáticos. (254 nm); (b) % Remoção da Cor (455 nm), (c) % Remoção da Turbidez (NTU), (d) % Consumo de H ₂ O ₂	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características típicas do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases ácida e metanogênica.....	17
Tabela 2 – Valores codificados e reais aplicados no DCCR.....	28
Tabela 3 – Corridas experimentais do DCCR em função do tempo de eletrólise de 5 min.....	31
Tabela 4 – Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) no tempo de eletrólise de 5 minutos.....	31
Tabela 5 – Estimativas de efeitos do DCCR para a remoção de compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.....	32
Tabela 6 – Estimativas de efeitos do DCCR para a remoção de cor (455 nm) em 5 minutos.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
COT	Carbono Orgânico Total
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
LAS	Lixiviado de aterro sanitário
MSR	Metodologia de superfície de resposta
NMP	Número Mais Provável
OH [•]	Radical hidroxila
PC	Peroxicoagulação
PEOAs	Processos Eletro-Oxidativos Avançados
POAs	Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2.1	Objetivos específicos.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS.....	14
3.2	ATERRO SANITÁRIO.....	15
3.3	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO (LAS)	15
3.3.1	Efeitos do lixiviado no meio ambiente e na saúde.....	17
3.3.2	Legislação ambiental.....	18
3.3.3	Processos de tratamento do LAS.....	18
3.4	PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	19
3.4.1	Eletro-Fenton.....	19
3.4.2	Peroxicoagulação.....	20
3.5	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	21
3.5.1	Intensidade de corrente aplicada (A)	21
3.5.2	Taxa de alimentação de O₂.....	21
3.5.3	Concentração de H₂O₂.....	22
3.5.4	Temperatura.....	21
3.5.5	pH.....	22
3.5.6	Inversão da polaridade do eletrodo.....	23
3.6	TRATAMENTO DE LAS POR PEOAS COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO.....	23
3.7	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR).....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	COLETA DO LAS.....	25
4.2	REAGENTES E SOLVENTES.....	25
4.3	REATOR DE PEROXICOAGULAÇÃO.....	25
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.5	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	26
4.6	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	27
4.7	ANÁLISE DO CUSTO OPERACIONAL.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LAS.....	30
5.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	30
5.3	COMPORTAMENTO CINÉTICO DA PEROXICOAGULAÇÃO.....	39
5.4	ESTIMATIVA DE CUSTOS.....	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial, avanços tecnológicos, aumento do consumo e a melhoria nas condições de vida são alguns dos fatores que têm propiciado uma maior produção de resíduos sólidos. A busca pela disposição adequada desses materiais, gerados em decorrência das mais diversas atividades humanas, tem se configurado em um problema emergente nas últimas décadas (SAMADDER et al., 2017).

Os aterros sanitários foram propostos como uma forma ambientalmente adequada para o destino final destes resíduos, visto que suas condições de operação propiciam o confinamento dos resíduos e a minimização dos riscos e impactos ambientais. Os processos físicos, químicos e biológicos envolvidos na degradação dos materiais depositados no aterro, no entanto, produzem gases e lixiviado, que necessitam de especial atenção, posto que se não gerenciados de forma adequada, podem causar danos ao ambiente e a saúde pública (CHRISTENSEN; KJELDSSEN, 1989).

O alto potencial poluidor do lixiviado de aterro sanitário (LAS) tem levado ao desenvolvimento de processos que permitam o seu tratamento visando a adequação aos padrões de disposição final sem o comprometimento dos recursos hídricos. Dentre essas formas de tratamento destacam-se os Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs) que através da formação de espécies oxidantes e não-seletivas atuam na degradação de uma ampla gama de compostos (SILVA et al., 2017).

Os PEOAs propiciam a mineralização dos poluentes convertendo-os em CO_2 , água e íons inorgânicos e atuam em condições normais de temperatura e pressão (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; BRILLAS et al., 2007; SIRÉS et al., 2014). Dentre os PEOAs, podemos destacar a peroxicoagulação (PC), baseada na utilização de um ânodo de material metálico que é eletrodissolvido suprindo a solução com espécies que irão reagir com o H_2O_2 . Durante o processo, são gerados radicais hidroxila (OH^*) que irão promover a oxidação dos poluentes. Desta forma, no processo de PC os contaminantes são removidos através da ação dos OH^* gerados em combinação com a coagulação dos precipitados formados por meio da aplicação de uma intensidade de corrente na solução (BRILLAS; CASADO, 2001; VENU et al., 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo avaliar a aplicação do processo de peroxicoagulação no tratamento de LAS com o uso de eletrodos utilizando ânodos e cátodos compostos de alumínio.

2.1.1 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química do LAS;
- Aplicar uma metodologia de superfície de resposta (MSR), considerando as variáveis intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1});
- Avaliar a eficiência do processo de PC na remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm);
- Avaliar o comportamento cinético do processo de PC na remoção dos compostos aromáticos (254 nm), Cor (455 nm) e turbidez (NTU), além do consumo de H_2O_2 no meio reacional.
- Realizar a estimativa dos custos operacionais do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordadas questões referentes aos resíduos sólidos, sua disposição em aterros sanitários, a geração do LAS, as técnicas de tratamento do mesmo com ênfase nos PEOAs, além de ser apresentada a metodologia de superfície de resposta (MSR) e alguns estudos já realizados quanto ao tratamento de LAS com o uso de eletrodos de alumínio.

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

O crescimento populacional aliado ao desenvolvimento da indústria e do setor comercial das últimas décadas proporcionaram mudanças no estilo de vida da população, que, junto ao aumento nas condições econômicas, favoreceu uma melhoria na qualidade de vida. No entanto, ressalta-se que esses fatores também contribuíram para a crescente produção de resíduos sólidos no mundo (ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013; RENOUE et al., 2008).

Os resíduos sólidos foram definidos por Silva (2009) como sendo “materiais heterogêneos (inertes, minerais e orgânicos) resultantes das atividades humanas e da natureza”. No Brasil, conforme o “Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos de 2014” apresentado pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, a estimativa para a coleta de resíduos domiciliares e públicos para os municípios brasileiros foi de 176,4 mil toneladas por dia, totalizando 64,4 milhões de toneladas no ano. Em relação à população urbana, o indicador de massa coletada per capita para o País foi de $1,05 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (SNIS, 2016).

A implementação de instrumentos visando a mitigação dos impactos desses materiais e seu manejo pode ser observada pela Lei nº 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a qual tem por objetivos, conforme o Art. 7º, inciso II, a “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”, sendo esta especificada conforme o Art. 3º, inciso VIII como sendo a “distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos” (BRASIL, 2010).

3.2 ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário é uma técnica de disposição final dos resíduos sólidos no solo considerada ambientalmente adequada justamente por fornecer menores danos à saúde, maior segurança e proteção ao ambiente. Segundo Renou et al. (2008), o aterro permite que os resíduos se decomponham em condições controladas até que estes sejam transformados em um material relativamente inerte ou estabilizado.

A disposição em aterro é amplamente aceita e muito comum em diversos países (KJELDSEN et al., 2002; HUANG et al., 2009), sendo apontada como economicamente favorável, uma vez que apresenta baixos custos de operação e manutenção em comparação com outras técnicas como incineração e compostagem (AZIZ et al., 2007; RENOUE et al., 2008), além de ser considerada adequada e viável no Brasil visto as condições climáticas favoráveis e a extensão territorial do país (SOUZA, 2005; POVINELLI; SOBRINHO, 2009).

Apesar dos aterros sanitários serem destacados pelo fator ambiental positivo, os mesmos ainda podem causar impactos negativos, sobretudo, devido aos produtos gerados por esta técnica. O processo de decomposição dos resíduos sólidos no aterro compreende a degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos dos quais são constituídos, sendo que, por meio da relação entre mecanismos físicos, químicos e biológicos, ocorre a dissolução de elementos minerais que são carregados pela água que percola, bem como, a biotransformação da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas (CASTILHOS JR et al., 2003).

Esses processos que ocorrem durante a decomposição dos resíduos sólidos acabam por gerar fontes de poluição, tal como o lixiviado, que necessitam de especial atenção. Conforme Moravia (2010), é necessário que o lixiviado e o biogás produzidos sejam devidamente drenados e coletados, de modo a conduzi-los a um tratamento adequado, para que quando dispostos ao ambiente não tragam prejuízos ao solo, ar ou águas subterrâneas e superficiais.

3.3 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO (LAS)

O lixiviado é considerado como sendo um líquido de coloração escura, caracterizado pelo forte odor e altas cargas orgânicas e inorgânicas (MORAVIA, 2010). Além disso, o LAS pode ser definido como sendo o líquido oriundo do processo de degradação da matéria orgânica, intitulado chorume, juntamente com a umidade natural dos resíduos e a água de origem superficial e subterrânea (provenientes da chuva, escoamento, e infiltração na cobertura e interior das células de disposição de resíduos), que juntos carregam substâncias dissolvidas ou

suspensas decorrentes da digestão da matéria por exoenzimas produzidas por bactérias (LANGE; MIRIAM, 2009; SÁ; JUCÁ; SOBRINHO, 2012).

O processo envolvido na formação do LAS sofre a influência de fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração, temperatura), hidrogeológicos (topografia, geologia) e das propriedades dos resíduos dispostos (composição gravimétrica, compactação) (RENOU et al., 2008; MORAVIA, 2010). Além disso, a tecnologia empregada na construção, bem como as características de operação e a idade do aterro também estão relacionados com a geração do lixiviado (AZIZ et al., 2004; SAMADDER et al., 2017).

Essas diferentes características que influenciam na dinâmica de degradação dos resíduos também fazem com que a composição do LAS de resíduos sólidos urbanos seja bastante variável. Conforme Kjeldsen et al. (2002), os poluentes podem ser divididos em quatro grupos principais, tais como: *(i)* Matéria Orgânica Dissolvida, quantificada como DQO ou COT, ácidos graxos voláteis e compostos refratários (como os compostos húmicos e fúlvicos); *(ii)* Macrocomponentes inorgânicos como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} e HCO_3^- ; *(iii)* Metais pesados como Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} ; e *(iv)* Compostos Orgânicos Xenobióticos que incluem hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alifáticos clorados, pesticidas e plastificantes.

Consoante Moravia (2010), as concentrações de metais pesados existentes no LAS de resíduos de origem doméstica, desde que não haja mistura com resíduos industriais, são consideradas baixas. Assim como a dos xenobióticos, que são originários principalmente de produtos de cuidado pessoal, produtos farmacêuticos e produtos químicos domésticos, em geral encontrados em concentrações inferiores a 1 mg L^{-1} (KJELDSEN et al., 2002; SAMADDER et al., 2017).

As características do LAS, por sua vez, modificam-se ao longo do tempo, de acordo com a fase em que se situa o aterro. Reichert (1999), Souto e Povinelli (2013) explicam um modelo que divide os aterros em 3 estágios: fase ácida, fase metanogênica e fase de maturação. Na fase ácida, o LAS caracteriza-se por apresentar uma elevada carga orgânica e pH em meio ácido. A fase metanogênica, por sua vez, apresenta uma microbiota mais desenvolvida, sendo esta responsável pela conversão dos ácidos voláteis em gás carbônico e metano, resultando em um lixiviado com carga orgânica mais baixa, e valores de pH e concentração de nitrogênio amoniacal maiores se comparados com a fase ácida. Já o estágio de maturação é caracterizado pelo encerramento das atividades do aterro, uma vez que os resíduos são considerados estáveis.

A fase ácida está relacionada a um período aeróbio que ocorre inicialmente, enquanto que a metanogênica decorre de uma etapa anaeróbia mais longa que ocorre em seguida

(TATSI et al., 2003). A Tabela 1 apresenta valores típicos encontrados para o LAS do Brasil de acordo com a fase ácida e metanogênica, mostrando a variação existente entre os mesmos.

Tabela 1- Características típicas do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases ácida e metanogênica.

Variável	fase ácida		fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	5,1	8,3	7,1	8,7
DBO (mg L ⁻¹)	35	25400	60	6000
DQO (mg L ⁻¹)	540	53700	700	13500
Turbidez (NTU)			6	540

OBS: Valores mínimos e máximos encontrados em 20 e 80% dos lixiviados pesquisados, respectivamente.
Fonte: Souto (2009)

3.3.1 Efeitos do lixiviado no meio ambiente e na saúde

Diversos autores apontam que o principal problema associado ao LAS está relacionado ao seu alto potencial poluidor, sobretudo pelo risco que este oferece para a contaminação de águas subterrâneas e superficiais (TATSI et al., 2003; AZIZ et al., 2007; MORAVIA, 2010). Alguns destacam ainda que a amônia pode ser considerada a principal causa da alta toxicidade apresentada por este efluente (KJELDSEN et al., 2002; SOUTO, 2009; SOUTO; POVINELLI, 2013).

A interferência no ecossistema aquático decorrente da descarga de LAS promove a eutrofização do corpo d'água devido a maior disponibilidade de nutrientes e a proliferação de algas (SILVA; BROTTTO, 2017). O nitrogênio em forma amoniacal presente nos lançamentos desses LAS passa por processos que promovem a oxidação da amônia a nitrito e nitrato e que acabam por resultar na diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido na água (SOUTO, 2009).

O lançamento do LAS em corpos hídricos colabora também para o aumento da turbidez devido aos sólidos suspensos associados a ele. Conforme a CETESB (2009), a alta turbidez provoca a diminuição da fotossíntese das algas e da vegetação submersa, e afeta os usos doméstico, industrial e recreacional da água. Além disso, pode haver a presença de substâncias bioacumulativas, as quais se difundem nos organismos aquáticos afetando o seu desenvolvimento, bem como a possível existência de microorganismos patogênicos, que interferem na saúde humana (USEPA, 1999; MAUS; COSTA; RIGHES, 2009; SOUTO, 2009).

3.3.2 Legislação ambiental

Os LAS constituem-se assim, em um dos principais problemas associados aos aterros sanitários, uma vez que devido ao seu potencial poluidor se faz necessária a coleta deste efluente, além da utilização de um tratamento eficiente para que esse seja descartado de forma segura. Com o intuito de garantir a qualidade dos corpos hídricos após o descarte de efluentes, a legislação ambiental brasileira prevê padrões de lançamento dos mesmos.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (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, posteriormente complementada e alterada pela Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011.

Dentre a legislação estadual quanto ao lançamento de efluentes está a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) n° 128 de 2006, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

3.3.3 Processos de tratamento de LAS

O tratamento biológico pode ser considerado o método mais eficaz quando aplicado a LAS jovens, ricos em ácidos graxos voláteis (AMOKRANE; COMEL; VERON, 1997), no entanto, apresentam menor eficiência para lixiviados mais estáveis, onde há o predomínio de substâncias não biodegradáveis ou recalcitrantes (TATSI et al., 2003; NIVYA; MINIMOL, 2016; SILVA et al., 2017). Desta forma, a combinação de processos físicos, químicos e biológicos tem sido utilizadas para aumentar a eficiência geral na remoção dos poluentes do LAS (AZIZ et al., 2007; RENO et al., 2008).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido propostos como uma alternativa de tratamento de LAS estáveis, uma vez que apresentam eficácia na degradação de compostos presentes nestes efluentes (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; SILVA et al., 2017). Os POAs caracterizam-se por serem métodos químicos, fotoquímicos ou eletroquímicos através da geração *in situ* do OH[•], os quais atuam de forma não-seletiva na oxidação de diversos contaminantes promovendo a sua mineralização e conversão em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; MORAVIA, 2010; MOHAJERI et al., 2010; SIRÉS et al., 2014).

3.4 PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS

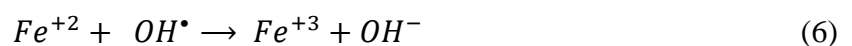
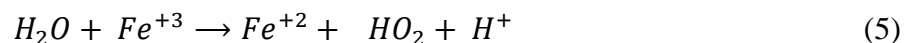
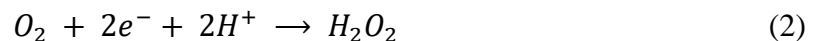
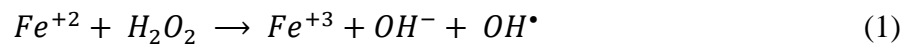
Nos últimos anos diversos autores passaram a desenvolver estudos com o uso de POAs envolvendo processos eletroquímicos, conhecidos como Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs) (FRYDA et al, 2003; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; SIRÉS et al., 2014).

3.4.1 Eletro-Fenton

Uma das técnicas mais populares entre os PEOAs são os processos Eletro-Fenton (EF), os quais envolvem a catálise de peróxido de hidrogênio por íons ferrosos para a produção de OH^\bullet (Equação 1) (ZHANG, H., ZHANG, D., ZHOU, 2006).

É necessária apenas uma pequena quantidade do catalisador Fe^{2+}/Fe^{3+} devido ao comportamento dos reagentes Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$), no qual o H_2O_2 é continuamente eletrogerado por redução catódica do O_2 (Equação 2), bem como ocorre com os íons férricos (Fe^{+3}) produzidos na Equação 1, que também podem ser reduzidos a íons ferrosos (Fe^{+2}) pela regeneração eletroquímica que ocorre na superfície do cátodo, conforme apresentado pela Equação 3 (GANIYU et al. 2015).

Conforme Mohajeri et al. (2010) e Fernandes et al. (2015) nos processos EF ainda ocorrem diversas reações em cadeia. Estas incluem a produção de OH^\bullet na superfície do ânodo a partir da oxidação da água (Equação 4), além da propagação da reação apresentada pela Equação 1 devido a regeneração dos íons ferrosos (Fe^{+2}) pela redução das espécies férricas (Fe^{+3}) (Equação 5). Os íons ferrosos podem ainda ser rapidamente reduzidos a Fe^{+3} pelos OH^\bullet (Equação 6), bem como os OH^\bullet produzidos reagem com compostos orgânicos através da adição a uma dupla ligação, ou por abstração de um hidrogênio de moléculas alifáticas (Equação 7). São esses radicais orgânicos formados que irão reagir com o oxigênio molecular e iniciar reações em cadeia acarretando assim, a mineralização de compostos orgânicos.





3.4.2 Peroxicoagulação

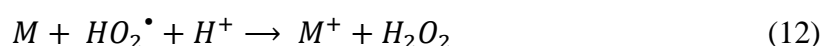
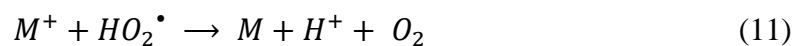
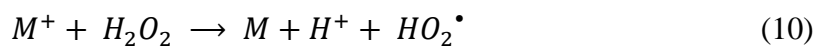
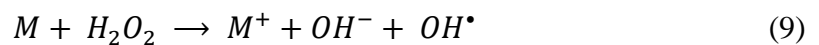
O processo de peroxicoagulação (PC) é baseado no uso de um ânodo de Fe que é eletrodissolvido e fornece Fe^{+2} para o efluente (Equação 8). O Fe^{+2} por sua vez reage com o H_2O_2 (Equação 1) e o excesso de Fe^{+3} forma precipitados como o $Fe(OH)_3$. Os contaminantes são, desta forma, removidos pela degradação provocada pelo OH^{\bullet} (Equação 7) em combinação com a coagulação do precipitado formado com o $Fe(OH)_3$ (BRILLAS; CASADO, 2002; BRILLAS; SAULEDA; CASADO, 1997; VENU et al., 2014)



O processo de Eletrocoagulação (EC) quando utilizados eletrodos de alumínio envolve a dissolução eletrolítica do ânodo para a produção de espécies como Al^{+3} e $Al(OH)_2^{+}$ que são transformadas em $Al(OH)_3$ e por fim, são polimerizadas em $Al_n(OH)_{3n}$ (MOLLAH et al., 2001; FERNANDES et al., 2015). Os hidróxidos metálicos formados atuam na desestabilização das partículas em suspensão, que são agregadas e precipitadas (ILHAN et al., 2008; CHOU et al., 2011).

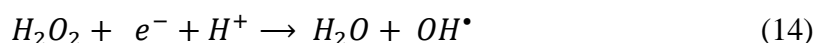
Segundo Garcia-Segura et al. (2017), da mesma forma que ocorre com o eletrodo de Fe, a PC com Alumínio apresenta uma melhor performance em relação a EC devido a ação simultânea com o OH^{\bullet} , o qual promove a oxidação dos poluentes.

O mecanismo usualmente utilizado para descrever a PC envolve a reação Fenton, no entanto, quando esse processo envolve o uso de eletrodos de Alumínio ao invés de Ferro, a mesma não ocorre. A descrição do mecanismo de produção da espécie oxidante envolvida neste processo quando não há a presença da reação Fenton ainda é um desafio, porém, um modelo semi-empírico foi proposto Miller e Valentine (1999), e apresentado nas Equações 9-13, onde a geração do OH^{\bullet} é realizada diretamente na superfície do ânodo (M) (GARCIA-SEGURA et al., 2017).





Além disso, conforme Roa-Morales et al. (2007), o OH^{\bullet} também é gerado no cátodo por meio do H_2O_2 (Equação 14).



As reações em cadeia que ocorrem entre o radical hidroxila e compostos orgânicos (R) são apresentadas pelas Equações 7, 15 e 16 (ROA-MORALES et al., 2007).



3.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

A degradação dos compostos através dos PEOAs apresenta dependência de diversos fatores, tais como: intensidade de corrente aplicada, taxa de alimentação de O_2 , concentração de H_2O_2 , temperatura e pH da solução. A otimização dos parâmetros envolvidos além de propiciar o alcance de maiores eficiências contribui para a diminuição dos custos envolvidos.

3.5.1 Intensidade de corrente aplicada (A)

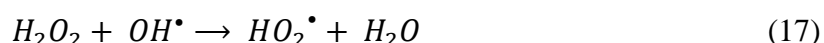
De maneira geral, o aumento da corrente aplicada acarreta em uma maior formação de espécies oxidantes e conseqüentemente ao aumento na taxa de degradação dos contaminantes, no entanto, elevadas intensidades de corrente conduzem a reações intermediárias que diminuem a eficiência do processo (SIRÉS et al., 2014; MOREIRA et al., 2017).

3.5.2 Taxa de alimentação de O_2

A aeração neste tipo de processo costuma resultar em maiores taxas de degradação, uma vez que o gás oxigênio dissolvido na solução é transferido para a superfície do cátodo onde ocorre a eletrogeração de H_2O_2 , pelo mecanismo apresentado na Equação 2 (GOGATE; PANDIT, 2004; BRILLAS et al., 2007; MOREIRA et al., 2017).

3.5.3 Concentração de H₂O₂

Embora o aumento da concentração de H₂O₂ geralmente resulte em uma maior remoção dos poluentes, altas dosagens podem levar a ocorrência de reações como a apresentada pela Equação 17, que acabam limitando a eficiência do processo devido a diminuição dos radicais hidroxila e formação de radicais hidroperoxilas (HO₂[•]), que apresentam menor poder oxidativo (PARK; CHO; CHANG, 2006; ATMACA, 2009).



3.5.4 Temperatura

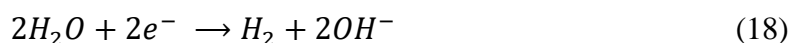
Conforme Zhang, Choib e Huang (2005), este parâmetro apresenta um efeito positivo, porém pequeno, na remoção orgânica no tratamento de lixiviados. A temperatura pode ser limitante na eletrogeração de H₂O₂ em virtude da diminuição de oxigênio dissolvido, devido a evaporação da água e liberação de oxigênio em temperaturas superiores a 35°C, e a decomposição térmica do H₂O₂, acima dos 50°C (MOREIRA et al., 2017).

3.5.5 pH inicial

O pH inicial da solução é outro fator importante a ser considerado em PEOAs, onde condições ácidas favorecem o processo de oxidação devido a maior formação do OH[•] (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; GHONEIM; EL-DESOKY; ZIDAN, 2011), sendo que alguns autores apontam que valores entre 2,0 e 4,5 são considerados os melhores para o tratamento de lixiviados (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Em valores de pH > 5 a eficiência dos processos é afetada devido a instabilidade do H₂O₂ em soluções básicas e a sua rápida decomposição em água e oxigênio (DAVARNEJAD; MOHAMMADI; ISMAIL, 2014; MOREIRA et al., 2017).

Além de ser um parâmetro de influência nesses processos, durante a PC o pH tende a aumentar com o tempo de eletrólise, isso ocorre em virtude do aumento da concentração de íons hidroxila proveniente da oxidação do H₂O na superfície do cátodo (Equação 18) (VENU et al., 2014).



3.5.6 Inversão da polaridade do eletrodo

Durante a eletrólise a região mais próxima do cátodo possui um excesso de OH^- , a superfície então é atacada por esses ânions e ocorre a formação de um filme passivo que leva ao aumento da resistividade. A inversão da polaridade do eletrodo, onde o cátodo transforma-se em ânodo e vice-versa, contribui para a redução do efeito da passivação do cátodo e permite aumentar a vida útil do eletrodo (MOLLAH et al., 2001; CRESPILO; SANTANA; REZENDE, 2004).

3.6 TRATAMENTO DE LAS POR PEOAS COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO

No presente trabalho o alumínio foi utilizado como material do cátodo e ânodo do eletrodo. A utilização deste em tratamentos de efluentes já foi reportada por alguns autores, no entanto, não foram encontrados na literatura estudos envolvendo a utilização do alumínio como material do ânodo no processo de PC.

Roa-Morales et al. (2007) investigaram a remoção de poluentes orgânicos dos efluentes industriais do processamento de massas e biscoitos por processos de eletrocoagulação e eletrocoagulação combinada com H_2O_2 . A adição de pequenas quantidades de H_2O_2 durante a eletrólise permitiu um aumento da eficiência de remoção de DQO de 80 % para 90 %.

Aziz, Othman e Abu Amr (2013) realizaram um estudo envolvendo o lixiviado de dois aterros de Penang, na Malásia, onde através da adoção do tratamento EF com eletrodos de alumínio, foi obtida a completa remoção de coliformes do lixiviado do Palau Burung Landfill Site (PBLs), que possuía concentração inicial de 130-200 (NMP/100ml), e alcançada 99,95 % da remoção desses organismos no lixiviado do Ampang Jajar Landfill Site (AJLS), que contava inicialmente com concentração superior a 200.000 (NMP/100ml).

Outro estudo que envolveu o uso de eletrodos de alumínio foi a pesquisa realizada por Mohajeri et al. (2010) que buscou fazer a otimização estatística de alguns parâmetros envolvidos no processo EF no tratamento de LAS e que posteriormente foram aplicados experimentalmente. As condições ótimas envolviam pH inicial da solução 3, razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ 1, densidade de corrente 49 mA cm^{-2} , e tempo de eletrólise de 43 min, resultando na remoção de 94,07 % e 95,83 % de DQO e cor, respectivamente.

3.7 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma técnica estatística e matemática usada para avaliar o efeito simultâneo de vários fatores (variáveis independentes), de forma a encontrar as condições ótimas para as respostas desejadas (variáveis dependentes), além de gerar um modelo matemático que possibilita a previsão de respostas do sistema para novas condições (PEKEY, 2015).

De acordo com Bezerra et al. (2008), dentre as etapas envolvidas na aplicação da MSR estão compreendidas: (1) a seleção das variáveis independentes que possuem maiores efeitos no sistema, estimadas através de estudos de triagem e da delimitação da região experimental, considerando o objetivo da pesquisa; (2) a escolha do delineamento experimental e a execução de experimentos de acordo com a matriz experimental que foi selecionada; (3) o tratamento matemático e estatísticos dos dados experimentais que foram obtidos pelo ajuste de uma função polinomial; (4) a verificação da aptidão do modelo; (5) a verificação da necessidade da realização do deslocamento em direção à região considerada ótima; e (6) a obtenção de valores ótimos para as variáveis em estudo.

O modelo matemático pode não descrever os intervalos experimentais estudados de forma adequada, por isso a necessidade de avaliar a qualidade do modelo ajustado. Uma das formas de realizar essa avaliação é pela aplicação da análise de variância (ANOVA), de modo que esta visa comparar a variação que ocorre devido a alteração na combinação de níveis das variáveis com a variação dos erros aleatórios das medidas geradas como resposta (BEZERRA et al., 2008).

A significância estatística de um modelo polinomial pode ser verificada pelo Teste F e avaliação dos termos do modelo por valores de p (probabilidade) (PEKEY, 2015; DONG; SARTAJ, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as etapas de obtenção do lixiviado, preparo de reagentes, a performance do reator, os procedimentos experimentais do processo e as determinações analíticas realizadas. Os experimentos desenvolvidos durante a pesquisa foram realizados no Laboratório de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia, da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Cerro Largo/RS*.

4.1 COLETA DO LAS

As amostras do LAS utilizadas durante a pesquisa foram fornecidas pela Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos localizada no município de Giruá, que atende aos municípios da região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul e opera com capacidade de 500 toneladas de resíduos dia⁻¹. Neste trabalho foi utilizando o LAS bruto, que foi preservado de acordo com a metodologia descrita pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

4.2 REAGENTES E SOLVENTES

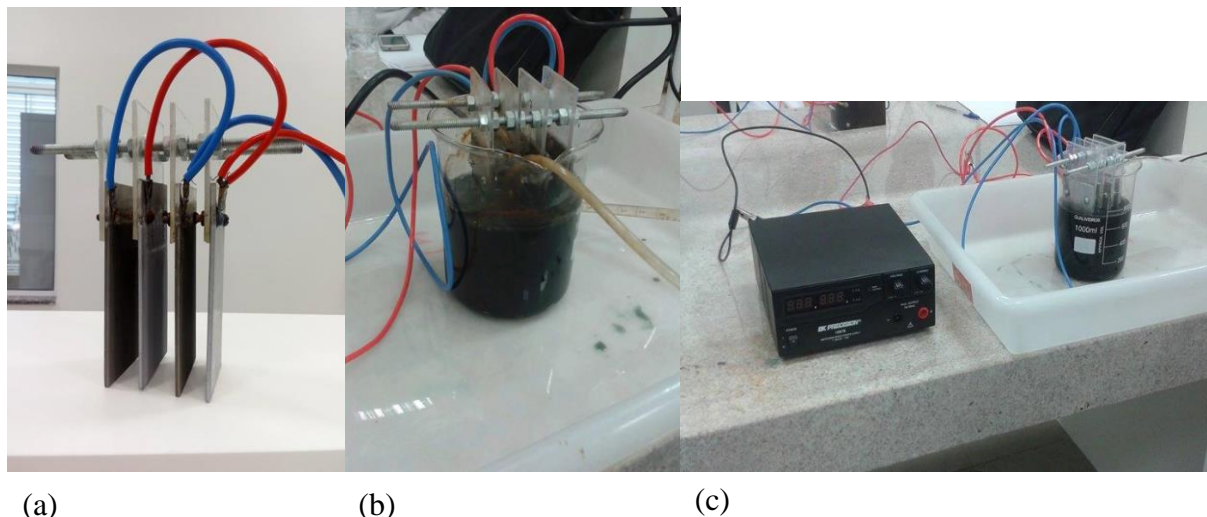
O ajuste de pH da solução foi realizado com o ácido sulfúrico (H₂SO₄ - Pronolab, 96 %, ρ . 1,84 g cm⁻³) e o hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. 40,0 g mol⁻¹; ρ . 2,1 g cm⁻³). O reagente utilizado foi o peróxido de hidrogênio (H₂O₂– Merck Millipore, P.M. 34,01 g mol⁻¹; ρ . 1,45 g cm⁻³). Para a determinação da concentração residual de H₂O₂ foi utilizado Metavanadato de amônia (Merck Millipore, P.M. 116,98 g mol⁻¹; ρ . 2,33 g cm⁻³).

4.3 REATOR DE PEROXICOAGULAÇÃO

O reator de escala laboratorial utilizado na realização dos experimentos constitui-se de um sistema em batelada composto por um béquer de borossilicato com volume de 1000 mL (h= 14,3 cm e R= 12 cm). A célula eletroquímica foi composta por 4 placas de alumínio de alumínio comercial de dimensões de 11,9 x 5,9 x 0,2 cm, as quais foram dispostas de forma paralela com uma distância de 1,5 cm e uma área efetiva entre as mesmas de 152,22 cm². Um suporte composto por placas de acrílico e barras de aço auxiliaram no posicionamento do

eletrodo que foi inserido no béquer perfazendo uma disposição bipolar com ânodos e cátodos, sendo este conectado a uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION /1687B (20 V/10 A), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – (a) Eletrodo de Alumínio; (b) Béquer com o LAS e injeção de ar dissolvido; (c) Conexão com a fonte de corrente contínua.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foram adicionados ao reator 800 mL de LAS e realizado o ajuste do pH para ~ 4 , aplicada a injeção de ar dissolvido a uma vazão constante de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, e posteriormente foi ajustada a intensidade de corrente desejada (0,7 - 4,3 A) bem como a concentração inicial de H_2O_2 ($434,3\text{-}1565,7 \text{ mg L}^{-1}$) requerida. Nas corridas experimentais o pH foi monitorado e controlado durante o tempo de eletrólise. Em intervalos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, foi retirada uma alíquota da amostra, a qual foi submetida a centrifugação a 3000 rpm durante 120 s (LS-3 Plus/CELM), e efetuadas as determinações analíticas de compostos aromáticos (254 nm), cor (455nm) e turbidez (NTU). Além disso, a cada 15 minutos foi realizada a inversão da polaridade dos eletrodos de modo a minimizar a passivação das placas de alumínio.

4.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

O pH da solução foi medido utilizando um pHmetro digital (HANNA, HI, 3221), pelo método potenciométrico, e para a sua calibração foram utilizados padrões de pH inicial 4, 7 e

10 (DIGIMED). A concentração residual de H₂O₂ foi realizada a partir do método do metavanadato de amônia (Nogueira et al., 2005), em um espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220 – Thermo Scientific) em comprimento de onda de 450 nm. No mesmo equipamento foi realizada as leituras de compostos aromáticos, no comprimento de onda de 254 nm (APHA, 1992). A determinação da cor foi realizada pelo método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) que quantifica a cor na escala Platina-Cobalto (Pt-Co), em uma diluição de 1:25, sendo realizadas as leituras no espectrofotômetro no comprimento de onda de 455 nm. A turbidez foi medida em um turbidímetro (MS TecnoPON – TB 1000 P).

4.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A aplicação da MSR permitiu identificar as melhores condições experimentais do reator no tratamento do lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo de PC.

Para verificar essa influência foi considerado um modelo empírico polinomial de segunda ordem, uma vez que para a determinação de um ponto crítico é necessário um termo quadrático na função (Equação 19) Além deste modelo permitir avaliar a curvatura de uma superfície, ele também considera a interação entre as variáveis experimentais (BEZERRA et al., 2008; DONG; SARTAJ, 2016).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq 1}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (19)$$

Onde Y é a função resposta do parâmetro analisado; k é o número de variáveis estudadas e otimizadas; β consiste nos coeficientes do modelo que representam as interações entre as variáveis; e q representa as variáveis independentes.

A partir da aplicação de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) foi investigada a eficiência das condições experimentais avaliando a influência das variáveis independentes (intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹)) sobre as dependentes (compostos aromáticos (254 nm) e cor (455) nm).

A seleção das variáveis independentes que possuem maiores efeito no sistema e a delimitação da região experimental foi baseada na literatura (DENG; ENGLEHARDT, 2006; SIRÉS et al., 2014; MOREIRA et al., 2017). A matriz experimental foi gerada através de um

software estatístico, onde os valores aplicados no DCCR envolvem duas repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais ($\pm 1,41$), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores codificados e reais aplicados no DCCR.

Exp.	Condições Operacionais do processo de PC			
	(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 pelo autor.

O modelo foi então validado pela Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95 % (p-valor < 0,05). A avaliação da influência dos coeficientes lineares (q₁ e q₂) e quadráticos (q₁² e q₂²) e as suas interações foi realizada pela Estimativa de Efeitos. O Diagrama de Pareto foi apresentado de modo a visualizar os efeitos das variáveis. Os gráficos (2D e 3D) que demonstram a superfície de resposta foram gerados permitindo analisar a influência das variáveis independentes sobre as dependentes. O ajuste dos valores observados (experimentais) da % de remoção dos parâmetros analisados em função dos valores preditos (modelo polinomial) também foi avaliado.

4.7 ANÁLISE DO CUSTO OPERACIONAL

Na análise econômica dos custos envolvidos no processo de PC foram considerados apenas os itens de custo direto (energia elétrica, material dos eletrodos e reagentes), não sendo estimados os custos indiretos envolvidos (trabalho, manutenção e depreciação dos equipamentos). Para verificar o custo operacional foi utilizada a Equação 20, baseada na análise de custo utilizada por Módenes et al. (2012).

$$OC = \left[\frac{jVt_{op}}{V_{eff}} \right] EEP + \left[\frac{j t_{op} M}{nF} \right] \frac{EMP}{V_{eff}} \quad (20)$$

Onde: OC= custo operacional do processo (US\$); V_{eff} = volume de LAS a ser tratado (m^3) ; V= voltagem aplicada; j= intensidade de corrente (A); t_{op} = tempo de tratamento (min); n= número de placas; F= constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$); M= massa molar do material das placas (kg mol^{-1}) ; EEP= preço da energia elétrica (US\$ por kWh); EMP= preço do material utilizado no eletrodo (US\$ por kg).

A este custo foi adicionado o valor referente a concentração de H_2O_2 adotada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresentará os dados obtidos para os ensaios realizados quanto a caracterização do LAS. Posteriormente serão apresentados os resultados do tratamento do mesmo utilizando a reação de PC, a avaliação da cinética envolvida, e por fim, a estimativa dos custos diretos do tratamento.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LAS

A caracterização dos parâmetros físico-químicos do LAS bruto utilizado na realização dos experimentos indicou que este efluente apresenta uma temperatura de 20,8°C, um pH levemente alcalino (8,61), uma elevada turbidez (218 NTU) e cor de 250,62 mg Pt-Co L⁻¹. A absorvância em 254 nm, a qual representa os compostos aromáticos, é de 0,983.

A matéria orgânica com formas insolúveis como sólidos suspensos e turbidez é um dos principais contribuintes para a cor ao lixiviado (AZIZ et al, 2007). O pH levemente alcalino pode estar associado ao fato do aterro se encontrar na fase metanogênica, na qual os ácidos que se acumulam na fase ácida passam por conversão a metano e CO₂ pela ação de bactérias metanogênicas (KJELDSEN et al., 2002).

A absorvância em 254 nm é proporcionada por compostos de natureza aromática como substâncias húmicas (MORAIS; SITORI; ZAMORA, 2004; RIGOBELLO et al., 2015). Além disso, essa característica do LAS está relacionada com a quebra dessas substâncias, dos microorganismos e seus metabólitos, assim como hidrocarbonetos aromáticos (SEIBERT, s.a.)

5.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos do DCCR foram realizados considerando a aplicação de uma taxa de injeção de ar dissolvido (1,6 L min⁻¹) e o pH da solução foi controlado ~ 4. A influência dos parâmetros intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹) foi investigada quanto a eficiência no processo de PC na remoção de parâmetros do LAS.

Na MSR foi considerado o tempo de eletrólise de 5 minutos, tendo em vista a falta de significância dos parâmetros analisados em tempos superiores até 120 min. A Tabela 3 apresenta as corridas experimentais, bem como a porcentagem de remoção para os parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) em tempos de eletrólise de 5 minutos.

Tabela 3 - Corridas experimentais do DCCR em função do tempo de eletrólise de 5 min.

Exp.	Parâmetros Operacionais do Reator (POR)		Remoção	Remoção
	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Intensidade de corrente (A)	Compostos aromáticos	Cor (%)
	q ₁	q ₂	(%)	
1	1400	4	67,8	87,5
2	1000	2,5	49,8	67,3
3	1000	0,7	18,3	38,1
4	600	1,5	16,3	30,5
5	1400	1,5	25,4	50,6
6	434,3	2,5	48,8	72,9
7	1000	4,3	58,2	86,8
8	1565,7	2,5	53,3	77,7
9	600	4	61,6	86,8
10	1000	2,5	42,7	63,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A remoção dos parâmetros considerados como variáveis independentes apresentou variações de 16,3 % a 67,8 % para os compostos aromáticos (254 nm) e 30,5 a 87,5 % para cor (455 nm). Ao analisar os experimentos 1, 7 e 9, é possível observar que o processo apresentou maiores eficiências para a remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) em condições de intensidade de corrente aplicada mais altas, como 4 A e 4,3 A. Os valores correspondentes as maiores reduções, no entanto, demonstraram que o processo é independente da concentração inicial de H₂O₂, apresentando remoções próximas para os valores de 600 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹ e 1400 mg L⁻¹.

Tabela 4 – Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) no tempo de eletrólise de 5 minutos.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		p- valor (%)
					Calc	Estat	
% Compostos aromáticos (254 nm)	Regressão	2753,627	1	2753,627	58,99	5,32	<0,05
	Resíduos	373,439	8	46,678			
	Total	3127,066	9				
% Cor (455 nm)	Regressão	3491,259	1	3491,259	85,15	5,32	<0,05
	Resíduos	327,998	8	40,999			
	Total	3819,257	9				

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4 apresenta os resultados pela análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança (p -valor $< 0,05$). O modelo também foi validado por meio do teste F ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{estatístico}}$). Desta forma, é possível verificar que o modelo polinomial proposto para a remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) no tempo de eletrólise de 5 minutos descreve significativamente o comportamento destes parâmetros.

A Estimativa de Efeitos foi aplicada com o intuito de avaliar o nível de influência das variáveis q_1 e q_2 , os valores estatísticos são apresentados nas Tabela 5 e 6.

Tabela 5 - Estimativas de efeitos do DCCR para a remoção de compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.

Parâmetros	Coef.	Erro Padrão Coef.	<i>p</i>-valor
Média/Interc.	42,9	6,73	$< 0,01$
(q_1)	2,65	3,44	0,48
(q_1^2)	4,25	4,49	0,39
(q_2)	17,44	3,47	$< 0,01$
(q_2^2)	-1,30	4,37	0,78
$q_1 \cdot q_2$	-0,53	4,78	0,91

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a remoção dos compostos aromáticos (254 nm) verifica-se que somente o coeficiente q_2 foi significativo (p -valor $< 0,01$), dentro desta proposta podemos destacar que o coeficiente positivo (17,44) indica que as melhores condições para o processo consideram uma intensidade de corrente aplicada elevada. As demais interações não apresentaram significância no processo de PC na remoção dos compostos aromáticos (254 nm).

Tabela 6 - Estimativas de efeitos do DCCR para a remoção de cor (455 nm) em 5 minutos.

Parâmetros	Coef.	Erro Padrão Coef.	<i>p</i>-valor
Média/Interc.	66,14	6,31	$< 0,01$
(q_1)	3,02	3,23	0,40
(q_1^2)	4,15	4,21	0,37
(q_2)	19,42	3,26	$< 0,01$
(q_2^2)	-1,58	4,09	0,71
$q_1 \cdot q_2$	-4,42	4,48	0,37

Fonte: Elaborado pelo autor.

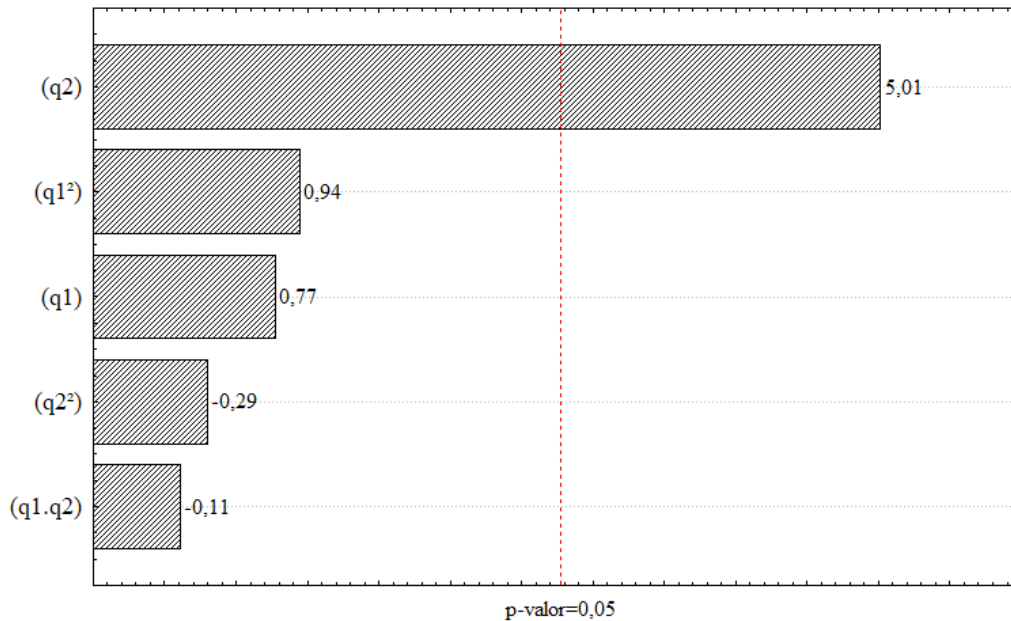
A remoção da cor (455 nm) em 5 minutos de eletrólise também foi influenciada pelo termo linear q_2 (p -valor $< 0,01$), apresentando um coeficiente de 19,42 e indicando que a

aplicação de altos valores de corrente sugere melhores condições ao processo. Já os demais termos não foram considerados significativos ($p\text{-valor} > 0,05$).

Assim, é possível observar que a variável intensidade de corrente aplicada apresenta significância no processo de PC, onde os melhores resultados são obtidos a partir da aplicação de valores mais altos, enquanto que, a variação da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) não foi significativa no processo considerando a remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm).

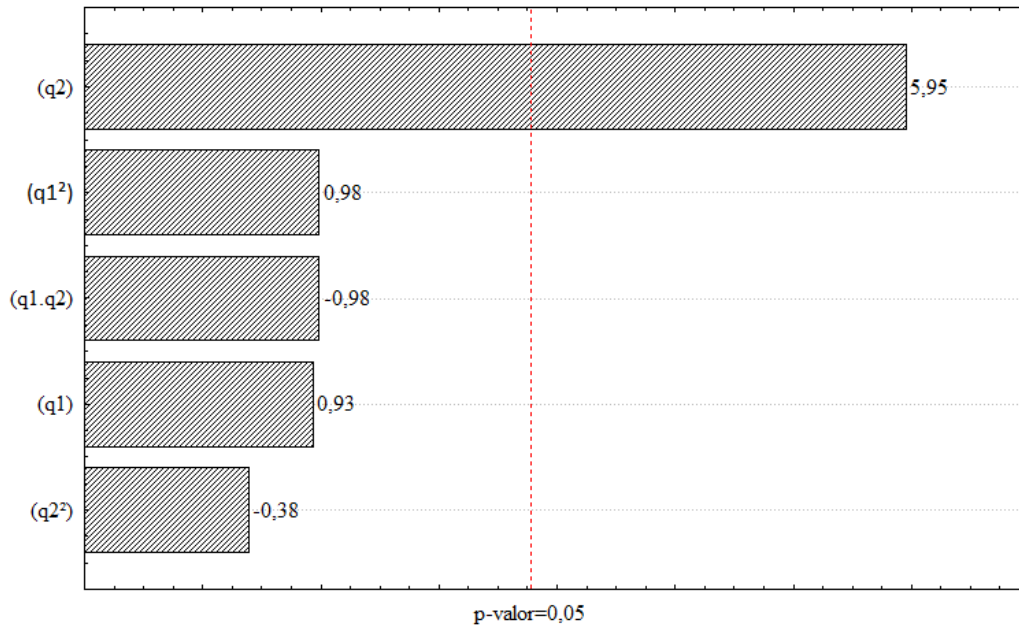
A significância dos efeitos das variáveis pode ser visualizada pelos Diagramas de Pareto. As Figuras 2 e 3 confirmam a influência positiva do coeficiente linear da variável intensidade de corrente aplicada (q_2) na remoção significativa ($p < 0,05$) tanto para os compostos aromáticos (254 nm) quanto para cor (455 nm).

Figura 2 - Diagrama de Pareto para as variáveis do processo de PC na remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 - Diagrama de Pareto para as variáveis do processo de PC na remoção de cor (455 nm) em 5 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

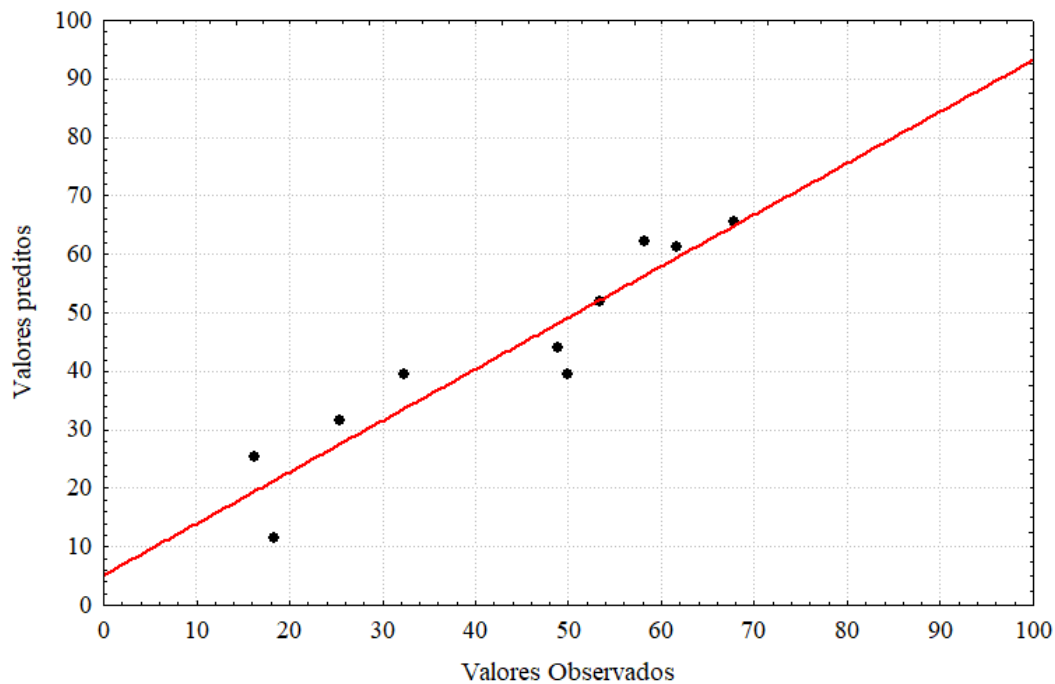
A partir da superfície de resposta foram gerados modelos para a remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e para a cor (455 nm) podendo ser descritas pelas Equações 21 e 22, respectivamente.

$$\% R^{\text{Comp arom } 254} = 15,305 - 0,0435 q_1 + 0,00002 q_1^2 + 19,616 q_2 - 0,835 q_2^2 - 0,001 q_1 q_2 \quad (21)$$

$$\% R^{\text{Cor } 455} = 9,837 - 0,020 q_1 + 0,00002 q_1^2 + 29,979 q_2 - 1,016 q_2^2 - 0,008 q_1 q_2 \quad (22)$$

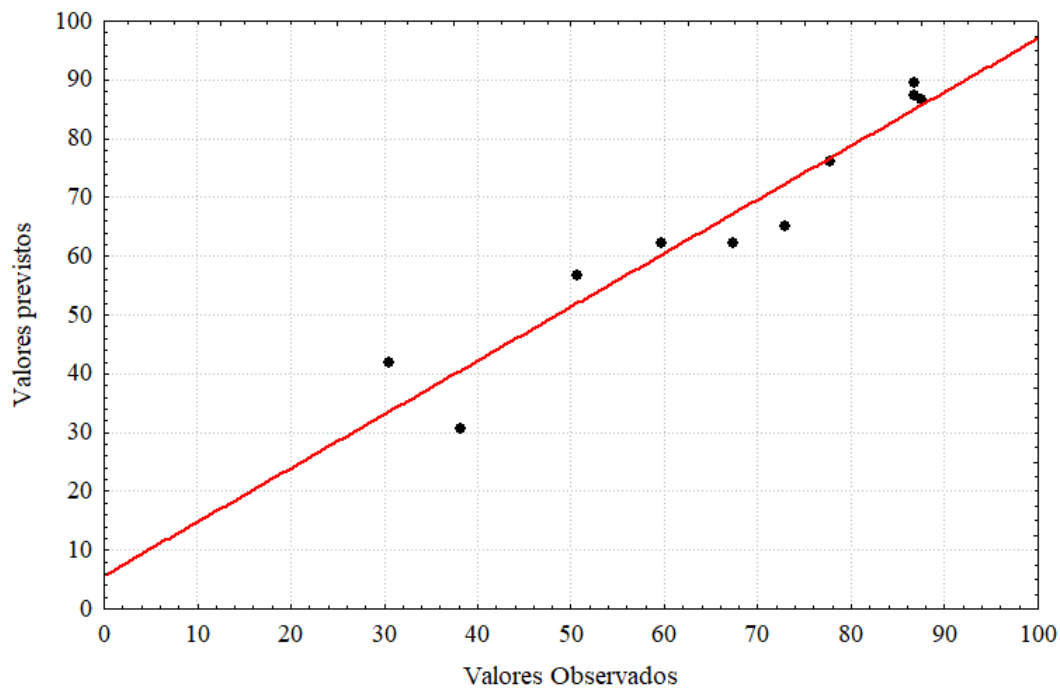
As Figuras 4 e 5 apresentam as correlações entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo para a remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm), respectivamente, para o tempo de eletrólise de 5 minutos.

Figura 4 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos para a % de remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos para a % de remoção da cor (455 nm) em 5 minutos.

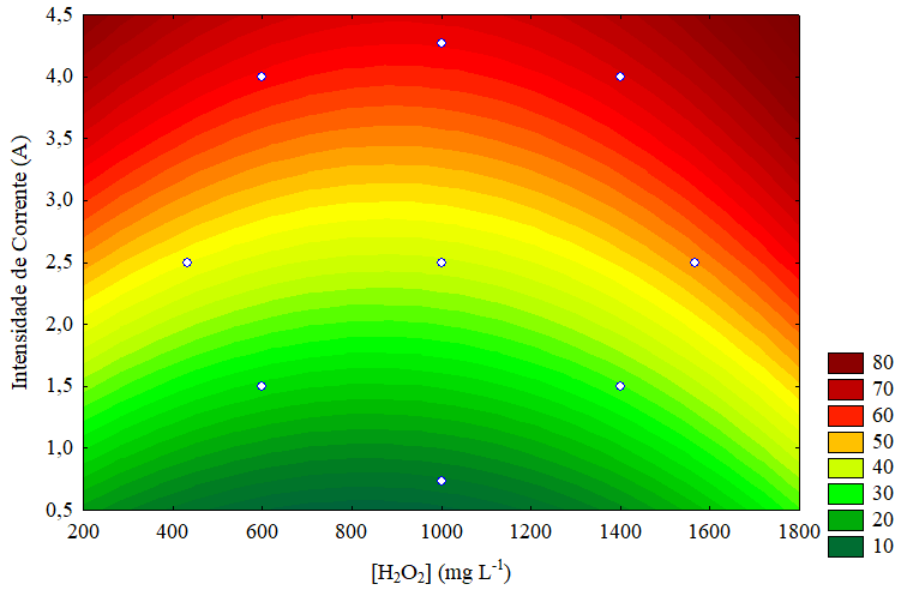


Fonte: Elaborado pelo autor.

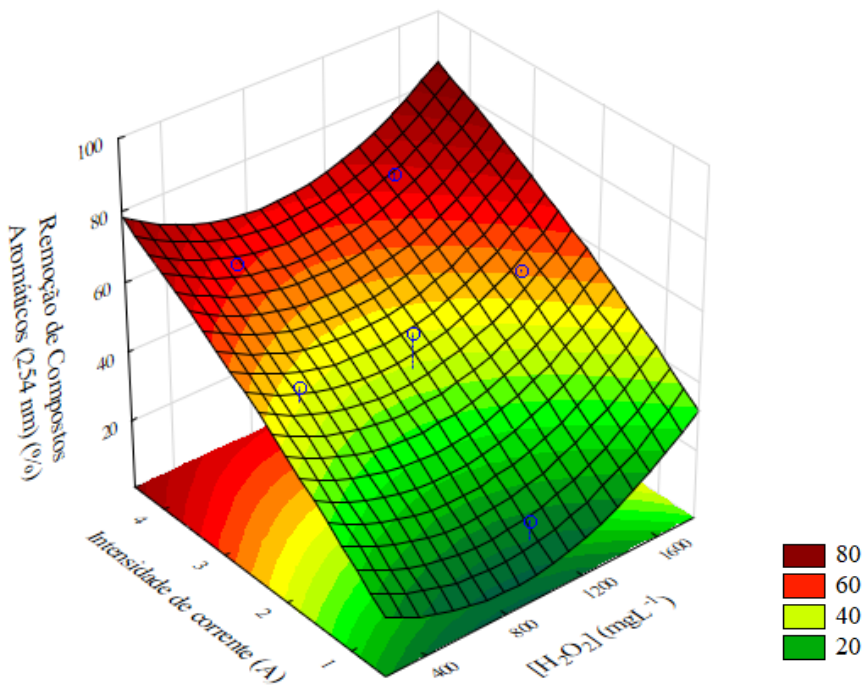
A Figura 6 apresenta as superfícies de resposta para a os compostos aromáticos (254 nm), para as melhores condições das variáveis independentes do processo de PC. Observa-se que os

valores de corrente próximos a 4,5 A aplicadas ao processo de PC resultam em maiores remoções e que apesar da faixa de concentrações iniciais de H_2O_2 analisadas em altas intensidade de corrente apresentarem boas remoções, os valores menores que 400 mg L^{-1} e maiores que 1600 mg L^{-1} permitem a obtenção dos melhores resultados.

Figura 6 – Superfície de resposta da remoção dos compostos aromáticos (254 nm) em 5 minutos de eletrólise, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.



(a)

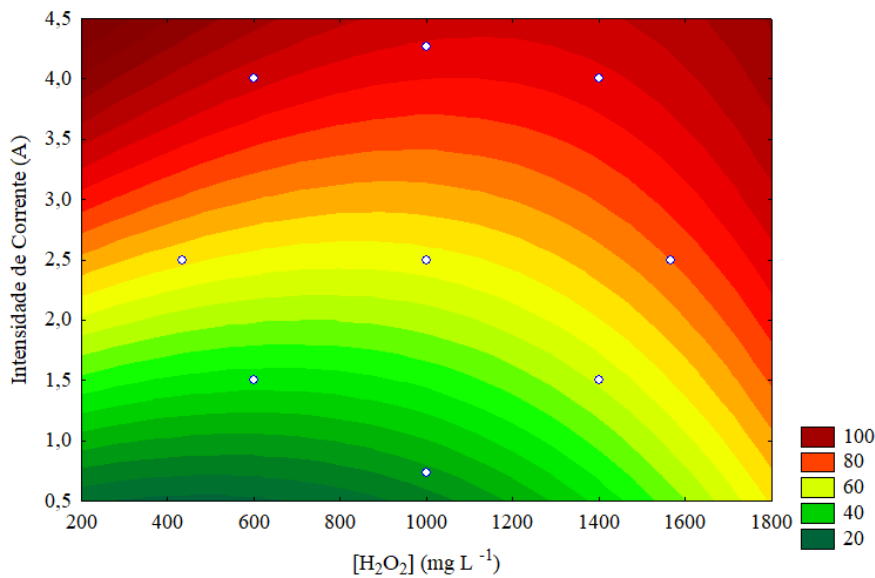


(b)

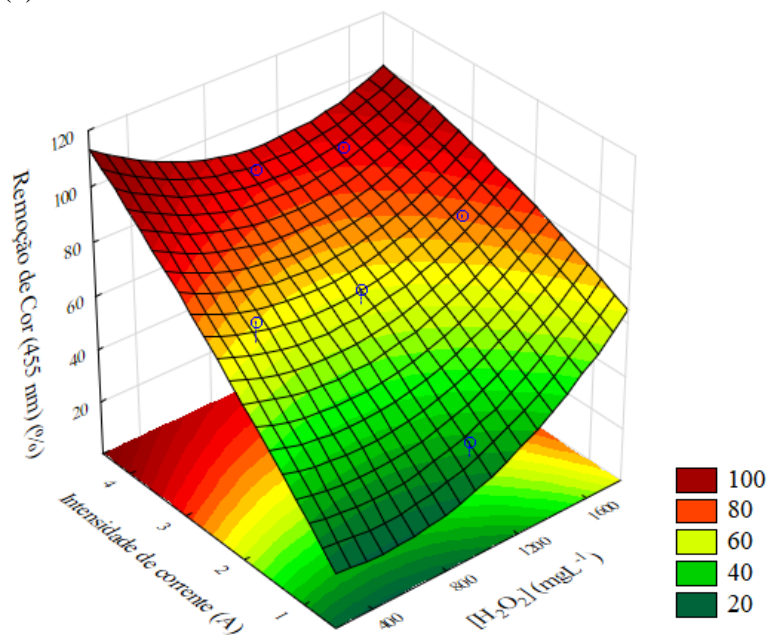
Fonte: Elaborado pelo autor.

As melhores condições para a remoção de cor (455 nm) no tempo de eletrólise de 5 minutos são apresentadas na Figura 7. A aplicação de correntes elétricas mais altas possibilita o aumento da remoção deste parâmetro, enquanto que, a faixa de concentração inicial de H_2O_2 analisada não ocasionou grandes diferenças de remoção quando sob altas intensidades de corrente. Pode-se notar, entretanto, que os valores de intensidade de corrente aplicados próximos a 4,5 A e a concentração inicial de H_2O_2 de $434,3 \text{ mg L}^{-1}$ satisfazem uma boa performance para a remoção deste parâmetro.

Figura 7 – Superfície de resposta da remoção de cor (455 nm) em 5 minutos de eletrólise, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.



(a)

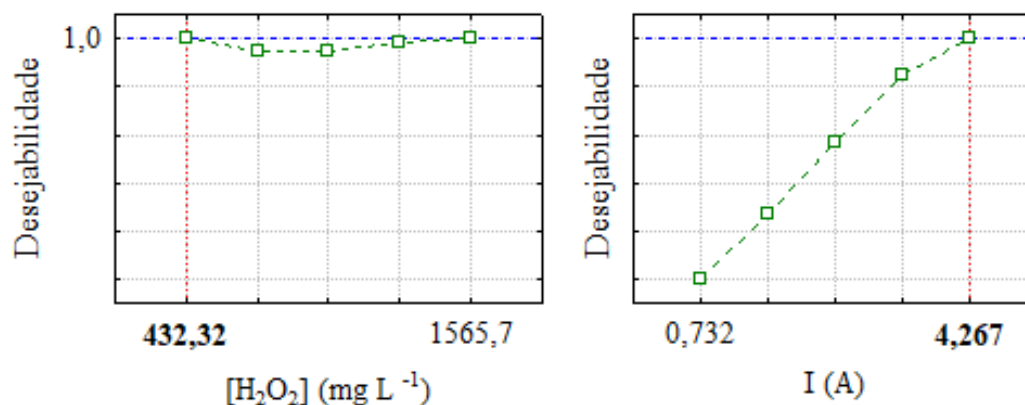


(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de obter as melhores condições dos parâmetros envolvidos no processo, foi aplicada uma função de desejabilidade. A Figura 8 apresenta os perfis em função da desejabilidade na remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm).

Figura 8 – Perfis da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) e intensidade de corrente (A) em função de desejabilidade da remoção dos compostos aromáticos (254 nm) e da cor (455 nm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As melhores condições de operação do reator de PC correspondem a aplicação de uma intensidade de corrente de 4,2 A simultaneamente com a adição de uma concentração inicial de H_2O_2 de $432,32 \text{ mg L}^{-1}$. Nestas condições, há a total reprodutibilidade (1,0 ou 100%) dos melhores valores de remoções obtidos para os parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) através das Equações 21 e 22.

No caso da concentração de H_2O_2 , a função indica também que todos os valores na faixa estudada são capazes de resultar em percentuais de remoção elevadas, sendo que a concentração inicial de $1565,7 \text{ mg L}^{-1}$ também possibilita a reprodutibilidade da mesma eficiência de remoção de compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm) do que quando utilizada a concentração de $432,32 \text{ mg L}^{-1}$. A utilização de concentrações iniciais mais baixas de H_2O_2 , no entanto, permitem a diminuição dos custos envolvidos no processo. Além de que, o residual de H_2O_2 pode ocasionar a formação de subprodutos, aumentando a toxicidade do efluente tratado (BORBA, 2010).

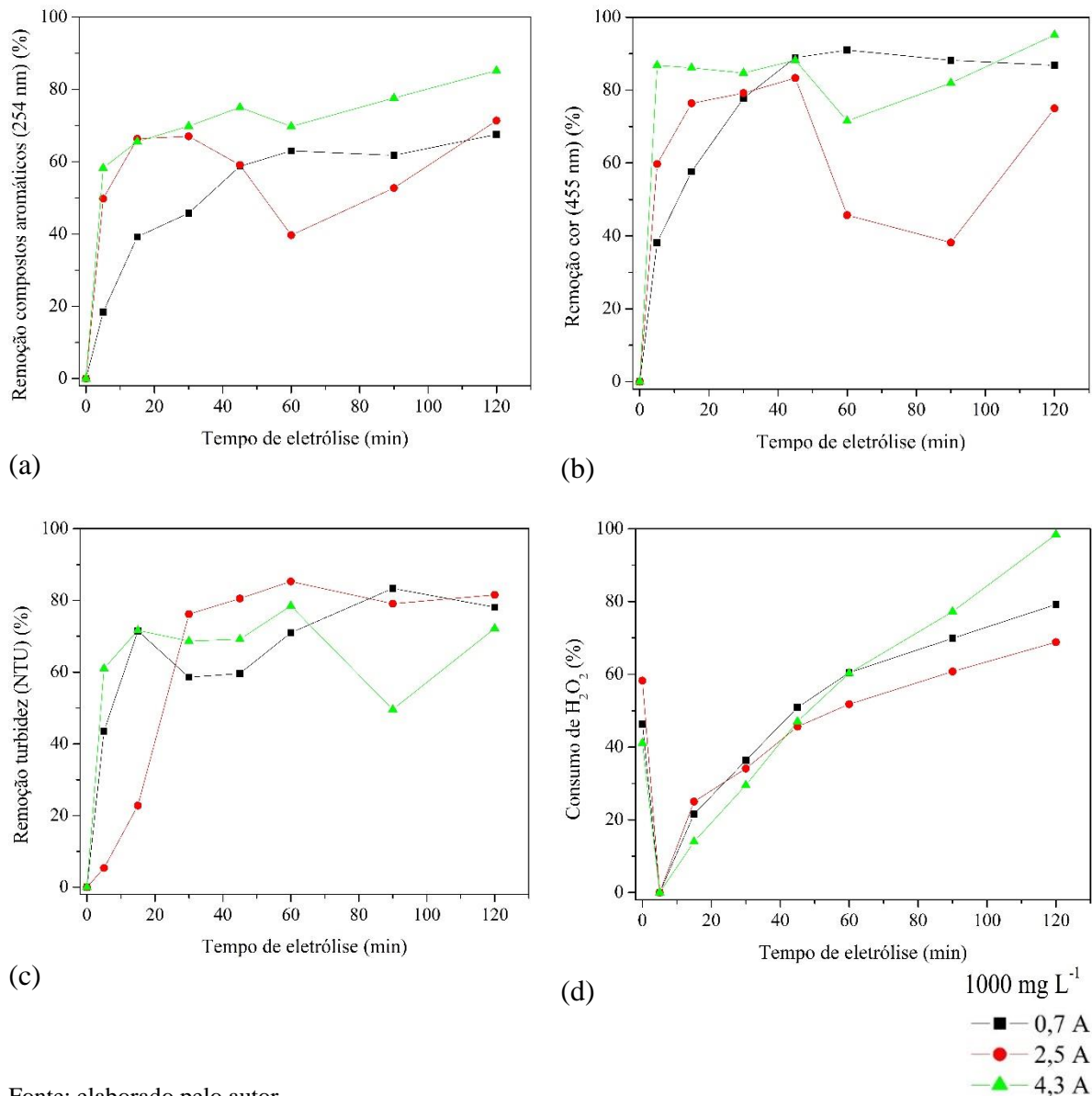
Considerando as Equações 21 e 22, obtidas para a remoção dos parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm), respectivamente, a aplicação de uma intensidade de corrente de 4,2 A e a utilização simultânea de uma concentração inicial de H_2O_2 de $432,32 \text{ mg L}^{-1}$ no processo de PC, permite o alcance de remoção de 68 % dos compostos aromáticos (254 nm) e de 99 % da cor (455 nm).

5.3 COMPORTAMENTO CINÉTICO DA PEROXICOAGULAÇÃO

A partir dos experimentos realizados no DCCR, foi realizada uma avaliação das remoções percentuais de compostos aromáticos (254 nm), cor (455 nm), turbidez (NTU) e do consumo de H_2O_2 , através da cinética dos experimentos em função do tempo de eletrólise de 0 a 120 min.

Inicialmente foi fixado um valor de concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg L^{-1} , e variadas as intensidades de corrente aplicadas, sendo essas de 0,7 A, 2,5 A e 4,3 A, como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. (a) Remoção dos compostos aromáticos (254 nm) (%); (b) Remoção da cor (455 nm) (%), (c) Remoção da Turbidez (NTU) (%), (d) Consumo de H_2O_2 (%).



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir disso, é possível observar que uma maior intensidade de corrente aplicada, permite a obtenção de melhores remoções para os parâmetros analisados. A intensidade de corrente de 4,3 A permitiu o alcance de melhores remoções para compostos aromáticos (254 nm) de ~ 85 %, cor (455 nm) ~ 95 % e turbidez (NTU) de 70 %, obtendo ainda um consumo de H₂O₂ quase total em 120 minutos de eletrólise.

No entanto, é possível notar que um tempo curto de eletrólise de 5 minutos propicia a remoção de cerca de 86 % da cor (455 nm) e de ~ 60 % dos compostos aromáticos (254 nm) e turbidez (NTU) quando aplicada uma corrente de 4,3 A.

Em diversos estudos onde a EC foi aplicada ao LAS considerando diferentes configurações operacionais, foi observado que uma melhor remoção dos poluentes ocorre com o aumento da intensidade de corrente aplicada. Isso se deve ao fato de que intensidades de corrente mais elevadas promovem o aumento da dissolução anódica e do consumo do eletrodo, resultando assim, na formação de hidróxidos metálicos que promovem a formação de flocos e adsorvem compostos poluentes. Além disso, com maiores valores da corrente aplicada, a taxa de geração de bolhas aumenta, promovendo em uma rápida remoção por flotação (ILHAN et al., 2008; FERNANDES et al., 2015; MAHMAD et al., 2016). Desta forma, as melhores remoções apresentadas em intensidade de corrente mais altas aplicadas a PC podem estar relacionadas a essas características do processo de EC.

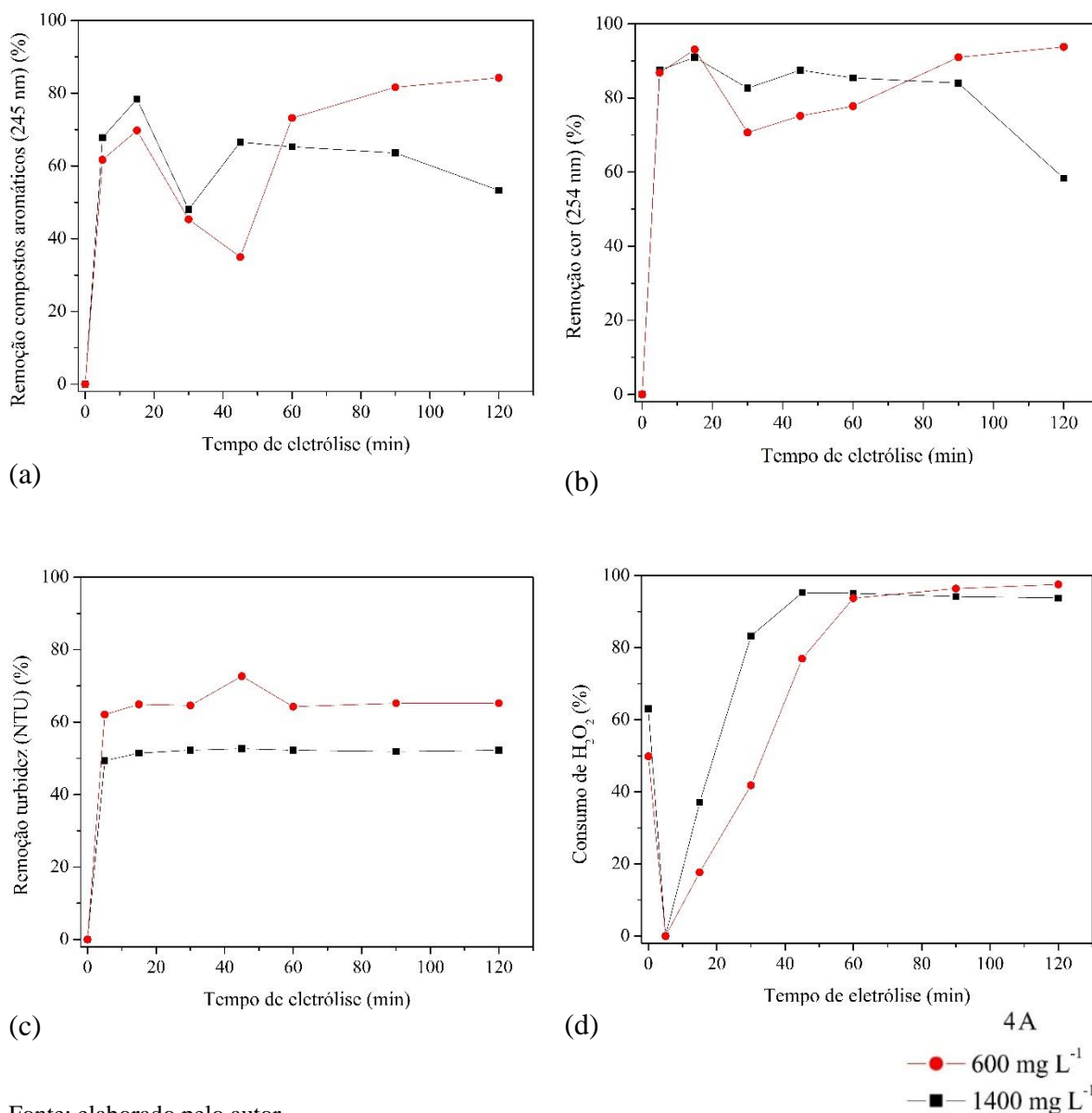
Na Figura 10 foi avaliado o comportamento da remoção dos parâmetros em concentrações iniciais de H₂O₂ de 600 mg L⁻¹ e 1400 mg L⁻¹, em uma intensidade de corrente aplicada de 4 A. Para essas condições é possível notar que ambas as concentrações resultam em um consumo de peróxido semelhante ao final do processo, no entanto uma concentração de H₂O₂ mais baixa é capaz de alcançar maiores remoções para compostos aromáticos (254 nm), cor (455 nm) e turbidez (NTU) em 120 minutos de eletrólise.

Ambas as concentrações de H₂O₂ avaliadas demonstraram uma alta remoção dos parâmetros no início da reação, sendo assim, um tempo de eletrólise de 5 minutos é capaz de resultar em boas reduções de compostos aromáticos (254 nm), cor (455 nm) e turbidez (NTU). Ao considerar a remoção da turbidez (NTU), é possível ainda verificar que tempos de eletrólise maiores praticamente não resultam em maiores remoções.

As altas remoções logo no início dos experimentos podem ser relacionadas com a adição inicial de H₂O₂, que resulta em uma rápida e eficiente produção do OH[•], responsável pela degradação dos poluentes, no entanto, a alta concentração de H₂O₂ pode reagir com o mesmo, e ocasionar a produção do radical hidroperoxila, o qual apresenta menor poder oxidante,

justificando o fato do consumo de H_2O_2 não proporcionar um grande aumento nas remoções (VENU et al., 2014; GHANBARI; MORADI, 2015).

Figura 10 - Avaliação da concentração inicial de H_2O_2 . (a) % Remoção dos compostos aromáticos (254 nm); (b) % Remoção da Cor (455 nm), (c) % Remoção da Turbidez (NTU), (d) % Consumo de H_2O_2 .



Fonte: elaborado pelo autor.

Desta forma é possível sugerir que a aplicação de intensidades de corrente mais altas propicia uma boa performance de remoção dos compostos aromáticos (254 nm), cor (455 nm) e turbidez (NTU), enquanto que concentrações iniciais de H_2O_2 mais baixas oferecem resultados semelhantes aqueles com o uso de concentrações de H_2O_2 mais altas para os parâmetros compostos aromáticos (254 nm) e cor (455 nm). Além disso, o uso de concentrações

de H_2O_2 mais baixas permite a minimização dos custos do processo e também do seu suposto residual presente no LAS.

O tempo de eletrólise de 5 minutos apresentou uma boa performance de remoção para compostos aromáticos (254 nm), cor (455 nm) e turbidez (NTU). A aplicação de tempos de eletrólise curtos permite a diminuição dos custos relativos ao consumo de energia elétrica. Além disso, promove um menor consumo do material de fabricação do eletrodo, uma vez que o mesmo não sofre tanto desgaste se comparado a tempos de eletrólise maiores. Esse fato permite evitar uma maior geração de lodo, tendo em vista que o volume desse aumenta proporcionalmente ao tempo do processo, devido ao aumento da geração do coagulante (RICORDEL; DJELAL, 2014).

5.4 ESTIMATIVA DE CUSTOS

Para o cálculo da estimativa de custos foi considerado o preço do Alumínio de composição dos eletrodos como R\$ 19,78 kg^{-1} e o da energia de R\$ 0,47 $(\text{kWh})^{-1}$ com base no apresentado por Módenes et al. (2012). A partir da Equação 20 foi obtido um custo de ~ R\$ 1,80 m^{-3} . O custo da utilização de uma concentração de H_2O_2 de 432,32 mg L^{-1} considerando o preço de R\$ 2,14 por litro deste reagente (SOLVAY, 2017) foi adicionado ao custo referente a energia elétrica consumida e ao material do eletrodo. Desta forma, a estimativa resultou em um valor de R\$ 4,50 m^{-3} LAS.

Bouhezila et al. (2011) aplicaram o processo de EC ao LAS obtendo um custo estimado de R\$ 1,80 m^{-3} utilizando eletrodos de alumínio para a remoção de 70 % da DQO, 24 % do nitrogênio total, 56 % da cor e 60 % da turbidez, para um tempo de eletrólise de 30 minutos e intensidade de corrente de 500 A m^{-2} .

Poblete et al. (2017) avaliaram diferentes configurações para o tratamento do LAS, onde os melhores resultados foram obtidos em um tratamento com carvão ativado combinado com Solar/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para o LAS, resultando em remoções de 75,8 % da cor e 70,8 % de DQO, com um custo estimado de R\$ 302,19 m^{-3} .

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O LAS apresenta uma elevada coloração, turbidez e concentração de compostos aromáticos que resultam em uma alta absorvância (254 nm), dentre outras características que justificam a necessidade da realização de um tratamento adequado que permita o seu descarte em corpos hídricos, acarretando em um menor prejuízo ao ambiente e riscos à população.

A realização deste trabalho possibilitou a determinação das melhores condições envolvidas no processo de PC para o tratamento de LAS utilizando eletrodos de alumínio. A partir da aplicação da MSR foi verificado que a aplicação de uma intensidade de corrente (A) é uma variável significativa no processo, sendo que valores mais altos apresentam melhores resultados para o processo. A variação da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) não apresentou significância dentro do intervalo analisado neste estudo.

As melhores condições experimentais obtidas sugerem a aplicação de uma intensidade de corrente de 4,2 A simultaneamente a uma concentração inicial de H_2O_2 de 432,32 mg L^{-1} em um tempo de eletrólise de 5 minutos, possibilitando o alcance de remoções de ~ 68 % dos compostos aromáticos (254 nm) e de 99 % da cor (254 nm). Os custos relativos ao consumo de energia, ao material de confecção dos eletrodos e a concentração inicial de H_2O_2 envolvidos na aplicação destas condições ao processo de tratamento, foram estimados em R\$ 4,50 m^{-3} do LAS.

Com este estudo foi possível verificar que o processo de PC apresenta potencial no tratamento do LAS, porém, devido a complexidade de composição deste efluente sugere-se uma investigação mais detalhada das variáveis envolvidas no processo, bem como dos parâmetros analisados. A pesquisa de variáveis como pH inicial, temperatura, vazão de O_2 dissolvido e distância entre as placas dos eletrodos são exemplos de objetos de estudo a serem avaliados envolvendo a PC para tratamento do LAS com o uso de eletrodos de alumínio.

Assim como, a avaliação de parâmetros como DBO, DQO, nitrogênio amoniacal, coliformes, dentre outros, é fundamental para verificar se o processo confere remoções capazes de atender aos padrões previstos na legislação ambiental para o lançamento deste efluente. Considerando as características operacionais do processo de PC adotado, no entanto, a mesma pode ser considerada como um método de tratamento do LAS capaz de promover a remoção de compostos aromáticos e cor, contribuindo para a minimização dos impactos provocados pelo seu descarte em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU AMR, Salem S; AZIZ, Hamidi Abdul; ADLAN, Mohd Nordin. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1434-1441, 2013.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2775-2782, 1997.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19^a Ed. Washington – DC: APHA, 1992.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ATMACA, Eyüp. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109-114, 2009.
- AZIZ, Hamidi Abdul et al. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 218–220, 2007.
- AZIZ, Hamidi Abdul et al. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. **Waste Management & Research**, v. 22, n. 5, p.371–375, 2004.
- AZIZ, Hamidi Abdul; OTHMAN, Osama Mohammed; ABU AMR, Salem S. The performance of Electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate. **Waste Management**, v. 33, n. 2, p. 396–400, 2013.
- BEZERRA, Marcos A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 15, p. 965-977, 2008.
- BORBA, Fernando Henrique. **Aplicação dos processos foto-fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.
- BOUHEZILA, F. et al. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 347-353, 2011.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de 45 lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005.

BRASIL. Presidência da República, Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei nº 12.305, de 02 de Agosto 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências.

BRILLAS, Enric; SAULEDA, Roser; CASADO, Juan. Peroxi-coagulation of Aniline in Acidic Medium Using an Oxygen Diffusion Cathode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. 2374-2379, 1997.

BRILLAS, Enric; CASADO, Juan. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 47, n.3, p. 241–248, 2002.

BRILLAS, Enric et al. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p.199-209, 2007.

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

CASTILHOS JR, Armando Borges et al. Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos. In: CASTILHOS JR, Armando Borges (Org.). Alternativas de disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para pequenas comunidades. Rio de Janeiro: ABES, 2003. p. 19-50.

CETESB. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. 2009. 43 p.

CHOU, Wei-Lung Chou et al. Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 55–61, 2011.

CHRISTENSEN, Thomas H.; KJELDSEN, Peter. Basic Biochemical Processes in Landfills. In: CHRISTENSEN, Thomas H.; COSSU, Raffaello; STEGMANN, Rainer. **Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact**. London: Academic Press Limited, 1989. p. 29-49.

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

DAVARNEJAD, Reza; MOHAMMADI, Mohsen; ISMAIL, Ahmad Fauzi. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 18–25, 2014.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683 – 3694, 2006.

DONG, Sainan; SARTAJ, Majid. Statistical analysis and optimization of ammonia removal from landfill leachate by sequential microwave/aeration process using factorial design and

response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 100-108, 2016.

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

FRYDA, M. et al. Applications of DIACHEM® Electrodes in Electrolytic Water Treatment. **Electrochemical Society Interface**, v. 12, n. 1, p.40-44, 2003.

GARCIA-SEGURA, Sergi et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other Technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

GANIYU, Soliu O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 891-914, 2015.

GHANBARI, Farshid; MORADI, Mahsa. 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**, v. 3, n. 1, p. 499-506, 2015.

GHONEIM, Mohamed M.; EL-DESOKY, Hanaa S.; ZIDAN, Naglaa M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 22-30, 2011.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553–597, 2004.

HUANG, J.H. et al. Emissions of Inorganic and Organic Arsenic Compounds via the Leachate Pathway from Pretreated Municipal Waste Materials: A Landfill Reactor Study. **Environmental Science & Technology**, vol. 43, n. 18, p. 7092–7097, 2009.

ILHAN, Fatih et al. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p.381–389, 2008.

KJELDSEN, Peter et al. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, vol. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

LANGE, Liséte Celina; MIRIAM, Cristina Santos do Amaral. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, Luciana Paulo (Org.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26-59.

MAHMAD, Mohd Khairul Nizam et al. Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 681-686, 2016.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.

MAUS, Victor Wegner; COSTA, Adilson Ben da; RIGHES, Afranio Almir. Tratamento do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processo Fenton. **TECNO-LÓGICA**, v.13, n.1, p.52-59, 2009.

MILLER, Christopher M.; VALENTINE, Richard L. Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. **Water Research**, v. 33, n. 12, p. 2805-2816, 1999.

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**, v. 197, p. 1–9, 2012.

MOHAJERI, Soraya et al. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n.1-3, p. 749-758, 2010.

MOLLAH, M. Yousuf et al. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n.1, p. 29–41, 2001.

MORAIS, Josmaria Lopes; SITORI, Carla; ZAMORA, Patrício G. Peralta. Emprego de processos oxidativos avançados visando o aumento da biodegradabilidade de chorume de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 2004, Florianópolis. **Anais eletrônicos**. Florianópolis: ICTR, 2004. Disponível em: < <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ictr/2004/ARQUIVOS%20PDF/12/12-034.pdf> > Acesso em: 12 dez. 2017.

MORAVIA, Wagner Guadagnin. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da UFMG, Curso de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, 2010.

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

NIVYA, T.K.; MINIMOL, Pieus T. Comparison of Photo ElectroFenton Process(PEF) and combination of PEF Process and Membrane Bioreactor in the treatment of Landfill Leachate. **Procedia Technology**, v. 24, n.1, p. 224 – 231, 2016.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OLLER, L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment Journal**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PARK, Jae-Hong; CHO, Il-Hyoung; CHANG, Soon-Woong. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 41, n.2, p.109-120, 2006.

PEKEY, Hakan. Evaluation of electrochemical peroxidation (ECP) process variables for removal of co-complex dye using a central composite design. **Desalination and Water Treatment**, v.57, n.21, p. 1-14, 2015.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n.1, p.1-84, 2006.

POBLETE, Rodrigo et al. Cost estimation of COD and color removal from landfill leachate using combined coffee-waste based activated carbon with advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 114–121, 2017.

POVINELLI, Jurandy; SOBRINHO, Pedro Alem Sobrinho. Introdução. In: GOMES, Luciana Paulo (Org.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 19- 25.

REICHERT, Geraldo Antônio. **A vermicompostagem aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 1999. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, 1999.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RICORDEL, Catherine; DJELAL, Hayet. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n.3, p. 1551-1557, 2014.

RIGOBELLO, Eliane Sloboda et al. Identificação de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário municipal por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 794-800, 2015.

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

ROA-MORALES, G. et al. Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing, **Separation and Purification Technology**, v.54, n.1, p. 124–129, 2007.

SÁ, Lidiane Freire de; JUCÁ, José Fernando Thomé; SOBRINHO, Maurício A. da Motta. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, n. 1, p. 204-217, 2012.

SAMADDER, S.R. et al. Analysis of the contaminants released from municipal solid waste landfill site: A case study. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 593-601, 2017.

SEIBERT, Daiana et al. Avaliação da reação foto-fenton complexada com ácido oxálico e ácido cítrico como agentes quelantes para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. IN: 2º CONGRESSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DO SUL DO BRASIL. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://files.cong-eng-ambiental.com.br/200000104-a1ec6a2e4e/2CEA156%20-%20Daiana%20Seibert.pdf> > Acesso em: 12 dez. 2017.

SILVA, Evandro Alves da. O aterro sanitário de Timon-MA e sua importância para a conservação do meio ambiente. EMATER. Piauí, 21 dez. 2009. Disponível em < <http://www.emater.pi.gov.br/impresao.php?id=663> > Acesso em: 7 fev. 2017.

SILVA, Tânia F.C.V. et al. 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.

SIRÉS, Ignasi et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

SILVA, Leila Cristina Magalhães; BROTTTO, Maria Elizabeth. **Nitrato em água: ocorrência e consequências**. Disponível em: < <http://www.creasp.org.br/biblioteca/wp-content/uploads/2014/09/Nitrato-em-agua-1.doc> > Acesso em: 10 fev. 2017.

SOLVAY. Peroxidos Brasil. Disponível em: < <https://www.peroxidos.com.br/pt/index.html> > Acesso em: 4 dez. 2017.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, São Carlos, 2009.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito; POVINELLI, Jurandyr. Resíduos Sólidos. In: CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes (Org.). **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 565-588.

SOUZA, Gizele de. **Monitoramento de parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de Aterros Sanitários – Estudo em piloto experimental**. 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de pós-graduação em Engenharia, Florianópolis, 2005.

SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2014. Brasília: MCIDADES. SNSA, 2016. 154 p.

TATSI, A.A. et al. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 737–744, 2003.

USEPA. Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. 1999.

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

ZHANG, Hui; CHOIB, Heung Jin; HUANG, Chin-Pao. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n.1-3, p.166-174, 2005.

ZHANG, Hui; ZHANG, Daobin; ZHOU, Jiayong. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 106-111, 2006.