



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS

DAIANA SEIBERT

ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON MEDIADO POR COMPLEXOS DE
Fe(III) APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO CONCENTRADO DE
ATERRO SANITÁRIO

CERRO LARGO

2017
DAIANA SEIBERT

**ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON MEDIADO POR COMPLEXOS DE
Fe(III) APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO CONCENTRADO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação de mestrado apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis – linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO
2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Seibert, Daiana

Estudo do processo foto-Fenton mediado por complexos de Fe(III) aplicado na degradação de lixiviado concentrado de aterro sanitário/ Daiana Seibert. -- 2017.

92 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis - PPGATS, Cerro Largo, RS, 2017.

1. Tratamento de Efluentes. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Lixiviado de Aterro Sanitário. 4. Reação foto-Fenton. 5. Complexos Ferricarboxílicos. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

DAIANA SEIBERT

**ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON MEDIADO POR COMPLEXOS DE
Fe(III) APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO CONCENTRADO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação de mestrado apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.


Área de Concentração: Tratamento de Efluentes

Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

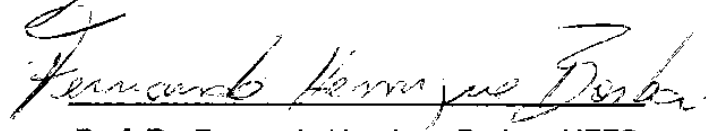
Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Esta dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 15/12/2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele - UFPR


Prof. Dr. Bruno München Wenzel - UFFS


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba - UFFS

Aos meus pais, irmão e companheiro pela
compreensão, dedicação, apoio e
investimento na busca de meus sonhos.

Dedico

AGRADECIMENTO

A Deus pelas oportunidades concedidas.

Ao meu pai Inácio Seibert pelo investimento e confiança depositados em mim.

À minha mãe Sirlei Rambo pelas palavras de incentivo e preocupação pelo melhor.

Ao meu companheiro Franciel Ames pela compreensão e atenção, amigo presente em todas as horas.

Ao meu irmão Dayrone Seibert pelo incentivo e apoio constantes.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Borba pela orientação, oportunidade e conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti (*in memoriam*) grande incentivador na busca de novos conhecimentos.

A todos os Professores do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pelos ensinamentos, atenção e formação profissional.

A todos os colegas do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pelo companheirismo.

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

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

À Universidade Federal da Fronteira Sul, sua direção, seus servidores, técnicos e docentes pela dedicação e auxílio prestados, e principalmente pela oportunidade de formação superior.

Aos amigos e a todos que se fizeram presente ao longo desta jornada, fazendo valer a pena cada passo desta caminhada.

RESUMO

A fim de proteger a saúde pública e ecossistemas e, devido às substâncias que lhe conferem elevado potencial poluidor, os lixiviados de aterro sanitário devem ser submetidos a processos de tratamento antes de serem devolvidos ao meio ambiente. Para isto, comumente são aplicados processos de tratamento biológico, entretanto, estes possuem eficiência limitada, já que na composição do lixiviado existem substâncias tóxicas aos micro-organismos, impossibilitando sua completa degradação. Frente a isso processos de oxidação química se mostram eficazes, sendo o processo foto-Fenton amplamente investigado para o tratamento de lixiviados. Entretanto este processo possui como principal fator limitante o ajuste de pH, visto que faz-se necessário um meio reacional ácido para que os íons catalíticos sejam mantidos em solução, a fim de formar os radicais hidroxila, precursores da oxidação da matéria orgânica. Com o intuito de obter um efluente tratado de qualidade e reduzir as etapas de ajuste de pH e inconvenientes relacionados a esta, propõe-se o estudo de agentes complexantes orgânicos, que são capazes de formar complexos fortes e estáveis com o catalisador, mantendo-o em solução e possibilitando favoráveis taxas de oxidação dos compostos orgânicos presentes em lixiviados de aterro sanitário. Para isto, EDTA, oxalato e citrato foram empregados à reação foto-Fenton que objetivou estudar a degradação de um lixiviado de aterro sanitário concentrado (sub-produto de osmose-reversa), cujas cinéticas foram realizadas em um reator de escala laboratorial, sendo encontrado que EDTA foi o ligante orgânico mais eficiente dentre os ligantes estudados, proporcionando favoráveis taxas de degradação do lixiviado estudado (total remoção de cor e remoções de 80%, 62%, 56% e 40% de compostos aromáticos (254 nm), DQO, COD e DBO₅, respectivamente). Para estas remoções o reator operou em pH da solução 6.0, 100 mg Fe(III):EDTA L⁻¹ 1:1 M; consumidos 275 mM H₂O₂ e requerendo 8 kJ_{UV} L⁻¹, melhorando a biodegradabilidade do efluente tratado (DBO₅/DQO). Este processo surge como uma alternativa de tratamento de lixiviado de aterro sanitário, possibilitando a minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado em corpos hídricos.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes. Lixiviado de Aterro Sanitário. Processos Oxidativos Avançados. Reação foto-Fenton. Complexos Ferricarboxílicos.

ABSTRACT

In order to protect the public health and ecosystems and, due to substances that confer high polluting potential, landfill leachates must be treated before being discharge in the environment. For this, usually biological techniques are applied, however these processes present a limited efficiency, because of landfill leachate toxic and recalcitrant substances, which difficult the micro-organisms' capacity to degrade this wastewater completely. In front of this, chemical oxidation process stands out as efficient method to treat these kind of effluent, especially the photo-Fenton process, which is widely studied. However, this process presents a drawback, that is related to pH adjustments, as long as acid solutions are required to the maintain iron in solution, aiming to form hydroxyl radicals, precursors of organic matter oxidation. In order to obtain a treated effluent with high quality and to reduce the pH adjustments drawbacks, the study of organic ligands is proposed, because these ligands are able to form strong and stable complexes with iron, avoiding its precipitation and providing favorable oxidation rates of the organic load present in landfill leachates. EDTA, oxalic and citrate were applied to the photo-Fenton reaction aiming to study the degradation rate of a concentrate landfill leachate (osmosis byproduct), which kinetics were carried out in lab-scale photo reactor. It was found that EDTA was the organic ligand which provided the best degradation rates between the chelating agents studied (leading to total color removal and removals of 80%, 62%, 56% and 40% of aromatic compounds, COD, DOC and BOD₅, respectively). To achieve these removal levels the reactor worked in pH solution 6.0; 100 mg Fe(III):EDTA L⁻¹ 1:1 M; consumed 275 mM H₂O₂ and requiring 8 kJ_{UV} L⁻¹, possibly improving the biodegradability conditions of the treated landfill leachate (DBO₅/DQO). This process arises as a potential alternative to treat landfill leachates, allowing the minimization of environmental impacts caused by wastewater improper disposal.

Keywords: Wastewater Treatment. Sanitary Landfill Leachate. Advanced Oxidation Process. photo-Fenton Reaction. Ferricarboxylate Complexes.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 - Coeficientes de absorção molar de espécies quelantes para: Fe(III):oxalato 1:12; pH 4,0 (círculo aberto) e Fe(III):oxalato 1:3 pH 4,0 (círculo fechado) (ZUO, 1992); FeOH²⁺ pH 4,0 (FAUST; HOIGNÉ, 1990); Fe(III):citrato 1:1 pH 6,1 (SERAGHNI et al., 2012).....</p>	34
<p>Figura 2 - Coeficientes de absorção molar de espécies quelantes para: Fe(III):EDTA 1:1 pH 6,0 e em pH 8,0 (KARI; HILGER; CANONICA, 1995); Fe(III):EDDS 1:1 pH 6,2 (HUANG et al., 2012); FeOH²⁺ em pH 4,0 (FAUST; HOIGNÉ, 1990); Fe(III):NTA 1:1 em pH entre 4 e 8 (ABIDA et al., 2006).....</p>	34
<p>Figura 3 - Diagrama de especiação de espécies hidróxidos férricas em função do pH da solução contendo 1,0x10⁻⁵ M de Fe(III) a 25 °C.....</p>	36
<p>Figura 4 - Diagrama de especiação de espécies hidróxidas férricas em função do pH da solução contendo 1,0x10⁻⁵ M de Fe(III) a 25 °C na presença de; (a) 1,0x10⁻⁵ M de EDTA; (b) 1,0x10⁻⁵ M de citrato; (c) 1,0x10⁻⁵ M de NTA; (d) 3,0x10⁻⁵ M de oxalato; (e) 1,0x10⁻⁵ M de tartarato; (f) 1,0x10⁻⁵ M de EDDS.....</p>	37
<p>Figure 5 - Color and 254 nm absorbance reduction profiles, employing Fenton, conventional photo-Fenton (pH 2.8; 100 mg Fe L⁻¹) and photo-Fenton mediated by EDTA, oxalic acid and citric acid reaction, conducted at pH 2.8; 120 mg Fe L⁻¹; as well the photolysis.</p>	53
<p>Figure 6 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L⁻¹</p>	54
<p>Figure 7 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the ferrioxalate reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L⁻¹.....</p>	56
<p>Figure 8 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the ferricitrate reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L⁻¹.</p>	57
<p>Figure 9 - Photo-Fenton mediated by EDTA, oxalic acid and citric acid in pH 6.0 and 100 mg Fe L⁻¹ assessed for the treatment of sanitary landfill leachate: (a) total dissolved iron concentration (TDI) (closed symbols) and consumption of H₂O₂ (closed symbols); (b) discoloration (closed symbols) and reduction of absorbance in 254 nm (closed symbols); (c) reduction of dissolved organic carbon (DOC) (closed symbols) and total dissolved nitrogen (TDN) (closed symbols) and (d) decrease of 5th day</p>	

biochemical oxygen demand (BOD ₅) (closed symbols) and chemical oxygen demand (COD) (closed symbols), as well the BOD ₅ /COD (semi-open symbols) ratio as a function of UV energy accumulated amounts.....	58
Figura 10 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação Fe(III)+EDTA em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	62
Figura 11 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferrioxalato em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	63
Figura 12 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferricitrato em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	64
Figura 13 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação Fe(III)+EDTA em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	65
Figura 14 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferrioxalato em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	66
Figura 15 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferricitrato em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80-120 mg Fe L ⁻¹).	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de contaminantes possivelmente presentes em LAS e sua relação com doenças em humanos.....	24
Table 2 - Physicochemical characterization of the treated (operational conditions for photo-Fenton mediated by: EDTA; oxalate and citrate: solution pH 6.0 and 100 mg Fe L ⁻¹) and untreated samples.	51

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CO ₂	dióxido de carbono
COD	carbono orgânico dissolvido
COT	carbono orgânico total
COXs	compostos orgânicos xenobióticos
CPC	coletor parabólico concentrado
CTR	Central de Tratamento de Resíduos
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias
DQO	demanda química de oxigênio
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
LAS	lixiviado de aterro sanitário
MOD	matéria orgânica dissolvida
·OH	Radical hidroxila
PFF	Processo foto-Fenton
POA	Processos Oxidativos Avançados
RSU	resíduos sólidos urbanos
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	12
SUMÁRIO	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA DISPOSIÇÃO EM ATERROS SANITÁRIOS	19
2.2 FASES DE DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS ATERROS SANITÁRIOS.....	20
2.3 CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	21
2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS APLICADOS AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	25
2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	28
2.5.1 Processo Fenton (PF)	29
2.5.2 Processo foto-Fenton (PFF)	31
2.5.3 Complexantes orgânicos no PFF	33
2.5.3.1 EDTA	38
2.5.3.2 Oxalato	39
2.5.3.3 Citrato	39
2.5.3.4 EDDS.....	40
3 PERFORMANCE OF PHOTO-FENTON PROCESS MEDIATED BY Fe (III)- CARBOXYLATE COMPLEXES APPLIED TO DEGRADATION OF LANDFILL LEACHATE	41
3.1 INTRODUCTION	44
3.2 MATERIAL AND METHODS	46
3.2.1 Samples, solvents and reactants	46
3.2.2 Analytical measurements	46
3.2.3 Photoreactor	48
3.2.4 Experimental procedure	48

3.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	50
3.3.1	Landfill leachate characterization	50
3.3.2	Treatment of landfill leachate using different AOPs.....	51
3.3.3	Study of different ferricarboxilics	53
3.3.3.1	EDTA	53
3.3.3.2	Oxalate	55
3.3.3.3	Citrate	57
3.3.4	Degradation of the landfill leachate treated by Fe(III)-carboxylate complexes	58
3.4	CONCLUSION	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES COMPLEMENTARES	61
4.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON FERRO.....	61
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Na sociedade atual, o aumento do consumo de produtos industrializados vem impulsionando o aumento na geração de resíduos sólidos. De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2015, elaborado pela ABRELPE (Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), em comparação com o ano anterior, houve um aumento de 1,7% da geração total de resíduos sólidos urbanos no país. Da mesma forma, a geração per capita de RSU cresceu de forma proporcional com o aumento populacional, apresentando um aumento de 0,8% entre os anos de 2014 e 2015.

Os municípios brasileiros estão em processo de adequação à Lei 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), por consequência disto, é crescente a disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. Apesar de países desenvolvidos buscarem soluções alternativas para a disposição e/ou tratamento de seus resíduos, aterros sanitários são apontados como a solução mais adequada para países em desenvolvimento. Como no caso do Brasil, que possui área territorial disponível para a construção de aterros.

Se por um lado os aterros sanitários são considerados uma solução segura e adequada, visando a proteção da saúde pública, com a minimização dos impactos ambientais, por outro lado tem-se a geração de lixiviados que exigem especial atenção para seu controle, e principalmente seu tratamento. Segundo a ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, (1992) NBR 8419/1992, os projetos de aterros sanitários devem contemplar sistema de impermeabilização, coleta e tratamento dos líquidos gerados, sendo que os efluentes devem obedecer aos padrões legais vigentes. Por sua vez, os padrões de lançamento de efluentes seguem as disposições da CONAMA 357 (2005) e CONAMA 430 (2011).

Dentre as características dos lixiviados de aterro sanitários (LAS), diversos autores tem reportado seu elevado potencial poluidor, podendo contaminar principalmente solo e mananciais de água, o que acarreta diretamente em problemas a saúde pública (ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, 2015; NAVEEN et al., 2017; YOUCAI; ZIYANG, 2017a). Visto que a composição dos LAS é muito variada, já que é função de diferentes fatores tais como: composição da massa de resíduos, condições socioeconômicas da população, geográficas e climáticas; é conveniente

estudar opções de tratamento possíveis de fornecer um efluente tratado que atenda aos padrões de lançamento.

A preocupação com a problemática dos LAS vem pressionando os Órgãos responsáveis por este setor a implementar legislações mais rigorosas quanto ao seu lançamento no meio ambiente, o que também se enquadra ao tratamento de efluentes. Diante desta problemática a procura por soluções mais eficientes tem impulsionado a comunidade científica a buscar e/ou melhorar os sistemas de tratamentos, que são compostos por uma variedade de opções, podendo-se destacar os Processos de Oxidação Avançada (POA). Os POAs possuem como principal objetivo, a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sendo estes os agentes capazes de oxidar e até mesmo mineralizar a mais variada composição de matérias orgânicas, considerando que estes possuem ataque não seletivo (MALATO et al., 2002, 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Dentre os POAs estudados, o processo foto-Fenton (PFF), vem destacando-se entre os pesquisadores, sendo que nos últimos três anos, podem ser encontrados mais de dois mil trabalhos relacionados a esse processo.

O principal fundamento para a geração de $\cdot\text{OH}$ no PFF é baseado em um ciclo fotocatalítico estabelecido entre um agente catalisador (íons de ferro), um agente oxidante (peróxido de hidrogênio), e irradiação UV. Neste processo, os íons de ferro são irradiados ocorrendo um ciclo de oxirredução do Fe(II) para Fe(III), que reage novamente com H_2O_2 formando os $\cdot\text{OH}$ (MALATO et al., 2009; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005; PIGNATELLO, 1992). A respeito dos parâmetros operacionais do PFF, vários autores tem apontado valores de pH da solução em torno de 2,8 como ideal, pois nesta faixa de pH possibilita-se manter os íons ferrosos em solução e ativos para os ciclos de oxirredução (PIGNATELLO, 1992; SAFARZADEH-AMIRI ALI; BOLTON JAMES R.; CATER STEPHEN R., 2017). Contudo este também é apontado por outros investigadores como o principal inconveniente deste processo, relacionado principalmente aos custos de ajuste do pH e fatores que interferem nas taxas de degradação (MANENTI et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Com vistas a suavizar e/ou evitar as etapas de ajuste do pH antes do processo de oxidação, pesquisas recentes tem estudado a adição de ligantes orgânicos ao PFF (CLARIZIA et al., 2017; HUANG et al., 2012; MANENTI et al.,

2015; MONTEAGUDO et al., 2012). O principal objetivo do emprego destes ligantes é a formação de um complexo entre o ligante e o catalisador, podendo assim operar sistemas em pH mais elevados, e com eficiência igual ou superior aos sistemas convencionais (MANENTI et al., 2015; PIGNATELLO, 1992; SERAGHNI et al., 2012). Além disso, a aplicação de agentes quelantes pode fornecer maior rendimento quântico, já que os complexos formados são mais fotoativos com maior produção de $\cdot\text{OH}$ e possibilitam a utilização de energia solar como fonte de irradiação (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; MALATO et al., 2009; SERAGHNI et al., 2012; SUN; PIGNATELLO, 1992).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi aplicar o PFF mediado por ligantes orgânicos (EDTA, oxálico e citrato) para degradação de um LAS concentrado de um processo de separação por membranas constituído basicamente por nanofiltração e osmose reversa, de uma Central de Triagem de Resíduos Sólidos localizada no Noroeste do Rio Grande do Sul – Brasil.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo geral**

Avaliar a performance PFF mediado pelos complexantes orgânicos EDTA, ácido oxálico e ácido cítrico para o tratamento de um lixiviado de aterro sanitário concentrado.

1.1.2 **Objetivos específicos**

- Caracterizar e avaliar as composições químicas e físicas do lixiviado de aterro sanitário concentrado (subproduto da osmose reversa) bem como do lixiviado de aterro sanitário bruto;
- Avaliar a eficiência de diferentes Processos de Oxidação Avançada, tais como: fotólise, Fenton, foto-Fenton convencional e foto-Fenton mediado por complexos de Fe(III) para descoloração e redução da absorvância em 254 nm do LAS concentrado;

- Realizar ensaios das reações mediadas pelos complexantes variando os valores do pH da solução;
- Realizar ensaios das reações mediadas pelos complexantes em diferentes concentrações de íon ferro em pH da solução 2,8 e 6,0;

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico abordará a situação atual dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, bem como a importância dos aterros sanitários, considerados como o meio mais eficiente para destinação de resíduos sólidos no Brasil. Também será apresentada a problemática dos lixiviados, sua composição, características e tratamentos comumente aplicados e alternativos, destacando-se dentre os POAs, o processo foto-Fenton e os sistemas mediados por ligantes orgânicos bem como uma breve contextualização dos principais agentes quelantes.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA DISPOSIÇÃO EM ATERROS SANITÁRIOS

Segundo a 11^a edição do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, publicado pela ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, a geração total de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil em 2013 foi superior à taxa de crescimento populacional no país no mesmo período, representando 76.387.200 toneladas de RSU (ABRELPE, 2013). Estes resíduos devem sofrer destinação correta, e segundo as proibições da Legislação Brasileira vigente, Lei Federal n. 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), os aterros sanitários emergem como uma técnica de destinação final ambientalmente adequada. Sendo estas técnicas de tratamento de resíduos empregadas em diversos municípios brasileiros.

Os aterros sanitários são obras de engenharia, destinados à disposição de rejeitos que visam à proteção da saúde pública e do meio ambiente. Estes apresentam uma forma viável de disposição final de resíduos sólidos urbanos podendo propiciar a recuperação de áreas abandonadas, principalmente porque em seus projetos são contemplados sistemas que evitam impactos ambientais (ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, 2015; MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995).

Contudo, outros impactos surgem da geração de gases e efluentes líquidos, se estes não forem bem controlados. Estes impactos incluem explosões, danos à

fauna e flora, odores desagradáveis, lixiviação de efluentes ocasionando a contaminação de aquíferos e poluição do ar (YOUCAI; ZIYANG, 2017b).

Como subproduto da degradação da matéria orgânica aterrada, bem como da umidade dos resíduos aterrados, é produzido o chorume, o qual é percolado pelas águas pluviais, originando assim o lixiviado de aterro sanitário (LAS), que é considerado o principal problema ambiental de aterros sanitários, já que este apresenta composição heterogênea e geração contínua e demasiada (CHEMLAL et al., 2014; GUPTA et al., 2014; KJELDSEN et al., 2002; RENOUE et al., 2008).

As características do LAS variam em função das condições socioeconômicas, geográficas e climáticas de determinado local, sendo que os tipos de resíduos aterrados e técnicas empregadas para a compactação são fatores determinantes nas cinéticas de degradação biológicas que ocorrem no aterro. Os micro-organismos precursores da degradação da matéria orgânica em aterros sanitários são em sua maioria anaeróbios, sendo o processo de biodegradação dividido em diferentes fases (KJELDSEN et al., 2002; MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995; RENOUE et al., 2008).

2.2 FASES DE DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS ATERROS SANITÁRIOS

As características e a composição dos resíduos sólidos são de grande importância para determinar o grau e a taxa em que os mesmos se decompõem, assim como os subprodutos que serão produzidos. Esta decomposição de caráter biológico ocorre em três fases distintas, cada qual com suas próprias características (MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995).

Para melhor entendimento das condições de determinado LAS, é pertinente estudar as fases pelas quais ele é gerado nos aterros, sendo estas descritas por: ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, (2015); KJELDSEN et al., (2002); MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., (1995); RENOUE et al., (2008):

- 1) Fase de decomposição aeróbia: ocorre nas fases iniciais quando ainda há presença de oxigênio. Nesta fase os micro-organismos aeróbios degradam a matéria orgânica a dióxido de carbono, água e resíduos orgânicos parcialmente degradados, produzindo calor. A elevada quantidade de CO₂

produzida nesta fase forma ácido carbônico o que resulta em uma solução com pH ácido.

- 2) Decomposição anaeróbia (fase anaeróbia): envolve micro-organismos facultativos, que se tornam dominantes quando esgota-se o oxigênio. Nesta fase também chamada de acetogênese são produzidas elevadas concentrações de ácidos orgânicos, amônia, hidrogênio e dióxido de carbono. A produção de CO_2 e grandes quantidades de ácidos orgânicos resulta na queda do pH (5,5-6,5) o que causa a dissolução de outros compostos orgânicos e inorgânicos, tornando o LAS agressivo e com elevada condutividade.
- 3) Decomposição anaeróbia (metanogênese): as bactérias metanogênicas trabalham lentamente para degradar o substrato, produzindo dióxido de carbono, metano e água. Estas utilizam os produtos da decomposição anaeróbia como hidrogênio e ácido acético, assim há uma elevação no pH (7,0-8,0), tornando o LAS menos agressivo. Os ácidos orgânicos que não são assimilados pelas bactérias são convertidos em metano por um processo intermediário. Ácidos graxos atuam como substrato, porém elevadas concentrações destes são tóxicos para as bactérias metanogênicas.

2.3 CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

A relação existente entre a idade do aterro sanitário e a composição da matéria orgânica, pode propiciar um critério útil para escolha de um processo de tratamento adequado, sendo a idade do aterro sanitário um fator de grande relevância a ser considerado quando se trata da qualidade do lixiviado.

Denomina-se lixiviado jovem o chorume produzido nos primeiros 4 anos de operação do aterro sanitário. LAS jovens apresentam fração DBO_5/DQO mais elevada, pois nestes a atividade biológica esta mais ativa e corresponde a fase ácida da degradação anaeróbia, no entanto, segundo estudos, estes são os mais poluídos em comparação com aterros mais antigos. pHs em torno de 6,0 indicam fase jovem de degradação do LAS (ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, 2015; GUPTA et al., 2014;

KJELDSEN et al., 2002; MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995; YOUCAI; ZIYANG, 2017b).

Após 4-5 anos, o lixiviado denominado maduro sofre um aumento no pH para cerca de 7-8. LAS maduros, apesar de apresentarem uma fração DBO_5/DQO menor, apresentando pouca biodegradabilidade, apresentam-se estabilizados. As mudanças ocorrem como resultado da oxidação dos compostos orgânicos biodegradáveis, tais como os ácidos orgânicos, e da produção de gases (MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995). Os compostos orgânicos de difícil biodegradação permanecem, relacionados principalmente a presença de ácidos húmicos e fúlvicos (SILVA et al., 2016). Nesta fase há um aumento na concentração de bactérias metanogênicas, que por sua vez produzem um líquido com características básicas. Além disto, estes micro-organismos convertem os ácidos orgânicos voláteis para biogás (CH_4 e CO_2), contendo espécies muito mais recalcitrantes do que as produzidas nas fases preliminares de decomposição (GUPTA et al., 2014; KJELDSEN et al., 2002; MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J., 1995; RENOUE et al., 2008).

O principal fator para determinar a idade do aterro é a concentração de nitrogênio, já que LAS maduros apresentam grandes quantidades de nitrogênio orgânico e amoniacal resultante da decomposição da matéria orgânica estável no ambiente anaeróbio (ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, 2015; GUPTA et al., 2014; KJELDSEN et al., 2002; YOUCAI; ZIYANG, 2017b). Em aterros maduros, amônia representa 70% do nitrogênio total. Possíveis zonas com presença de oxigênio podem causar nitrificação (conversão de amônia a nitrato). No entanto, condições de redução, podem causar conversão de nitrato a amônia e N_2 , o que resulta em um decréscimo da concentração de nitratos e aumento na concentração de amônia (ABD EL-SALAM; I. ABU-ZUID, 2015). Sendo a amônia reportada como uma das responsáveis pela toxicidade de LAS maduros (SILVA et al., 2013a-b).

Sendo assim, o LAS pode conter grandes quantidades de matéria orgânica (biodegradável ($DBO_5/DQO > 0,3$), mas também recalcitrante para a biodegradação), onde compostos húmicos constituem um importante grupo, bem como nitrogênio amoniacal, metais pesados e sais inorgânicos (RENOUE et al., 2008).

Conforme Vedrenne et al. (2012) os elevados valores de cor apresentados em LAS podem ser atribuídos a presença de substâncias húmicas que representam a

maior parte dos compostos orgânicos presentes. Estas substâncias húmicas contêm numerosos grupos funcionais tais como: hidróxidos carboxílicos, fenólicos, enólicos e agrupamentos amina, que possuem habilidade de formar complexos estáveis e móveis com íons metálicos (STEVENSON, F. J., 1995).

Segundo Christensen et al. (2001), o LAS pode apresentar ainda: (i) macro componentes inorgânicos tais como Ca, Mg, Na, K, NH₄, Fe, Mn, Cl, SO₄ e HCO₃; (ii) metais pesados tais como Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, em concentrações comumente baixas, sendo a presença de metais associada a despejos industriais; e (iii) compostos orgânicos xenofóbicos (COX) que apresentam-se geralmente em baixas concentrações no LAS, e incluem quantidades de uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e alifáticos clorados, refletindo as diferentes práticas de disposição, composição geral dos RSU, técnicas de aterramento e idade do lixo. Os COX mais comuns são os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e hidrocarbonetos halogenados (tetracloroetileno e tricloroetileno).

Estudos em que foram realizados monitoramentos da qualidade da água em lençóis de água subterrânea próximos a aterros sanitários demonstraram valores bem diferentes dos indicados como ideais. Conforme reportado por NAVEEN et al., (2017) a gestão incorreta de aterros proporcionou um aumento da concentração de sólidos totais dissolvidos nas águas subterrâneas, o que foi evidenciado pela elevada condutividade constatada nos poços, e concentrações de cloretos e sulfatos foram encontradas acima dos limites legais nos poços de monitoramento. Investigadores afirmam que elevadas concentrações de cloreto, nitrato, nitrito, amônia, ferro e chumbo em águas subterrâneas indicam que a qualidade desta água foi afetada pela migração de lixiviados de aterro sanitário (ERIC ACHANKENG, 2004; NAVEEN et al., 2017).

Além da contaminação de mananciais de água o LAS apresenta significativa influencia na mobilização e atenuação do solo, através da complexação de ligantes orgânicos e matéria coloidal no solo, o que vem a impactar a sua microbiota e seus processos de atenuação natural (ERIC ACHANKENG, 2004).

A presença de substâncias tóxicas no LAS gera uma grande preocupação visto que a exposição humana a um ambiente contaminado, ou sua ingestão através de água ou alimentos contaminados proporcionam graves riscos à saúde. Na Tabela

1 são apresentados alguns destes contaminantes e sua relação com doenças em humanos.

Tabela 1 - Relação de contaminantes possivelmente presentes em LAS e sua relação com doenças em humanos.

Contaminante	Grupo sensitivo	Impacto a saúde
Amônia	População geral	em Relacionada a edema pulmonar agudo, problemas/tóxica ao sistema nervoso central, perda de apetite, se ingerida em elevadas quantidades.
Alumínio	População geral	em Agente neurotóxico, a intoxicação está relacionada com sintomas: náuseas, úlceras, problemas de pele. Acelera Alzheimer.
Benzeno	População geral	em Depressão do sistema nervoso central, arritmia cardíaca, insuficiência respiratória e morte. Além de dores de cabeça, lesões e fraqueza.
Cloretos	População geral	em Irritação sensorial e mudanças na função pulmonar.
Cádmio	População geral	em Disfunção renal, enfisema, problemas ósseos. Quando ingestão é elevada, pode ser fatal.
Cobre	População geral	em Mudanças fisiológicas, que ocorrem em função da elevada ingestão de cobre, prevenindo a toxicidade em resposta a ingestão.
Etilbenzeno	População geral	em Depressão do sistema nervoso central e irritação das mucosas membranosas e olhos. Efeitos neurocomportamentais adversos quando associado a outros hidrocarbonetos.
Manganês	População geral	em Efeito no sistema nervoso central, pneumonia e efeitos respiratórios.
Nitrato e nitrito	Crianças	Metahemoglobinemia – redução da capacidade de transporte de oxigênio no sangue, pois há a redução dos níveis normais de hemoglobina.

Compostos N-nitroso (nitrito, aminas e amidas)	Animais, havendo pouca informação e quanto a comprovação em humanos	Cancerígeno, mutagênico e teratogênico
Níquel	População em geral	Dermatite, irritação de pele e olhos, cancerígeno, teratogênico e apresenta efeitos genotóxicos.
Tolueno	População em geral	Os sintomas vão desde tonturas e problemas de pele, até confusão mental e problemas no sistema nervoso central.
Xileno	População em geral	Congestão e edema pulmonar, amnésia, confusão mental, náuseas, irritação nos olhos, pele e nariz, comprometimento do sistema renal e funções hepáticas,
Zinco	População em geral	Em excesso esta relacionado com problemas gastrointestinais, vomito e diarreia. Citotóxico (nocivo às células).

Adaptado de WHO, WORDL HEALTH ORGANIZATION, [s.d.]

Frente a isso, a investigação de tratamentos que se mostrem eficientes para a degradação e mineralização do LAS faz-se adequada, pois a contaminação do ambiente por este efluente, acarreta diretamente em problemas para saúde pública.

2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS APLICADOS AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Os sistemas mais usuais empregados para o tratamento de LAS são baseados em processos físico-químicos e/ou biológicos. Alguns dos tratamentos físico-químicos mais aplicados são os biorreatores com membranas (SUI et al., 2017), separação por membranas (CHAUDHARI; MURTHY, 2010), coagulação seguida da floculação e decantação (LONG et al., 2017) e tratamentos de oxidação biológica (ROBINSON, 2017).

Processos de separação por membranas como o de microfiltração que objetiva a remoção de partículas coloidais e suspensas são indicados como etapa de polimento ou pré-tratamento a outro processo com membranas (ultrafiltração, nano-filtração ou osmose reversa), sendo seu emprego isoladamente omitido para o tratamento de LAS. Piatkiewicz et al. (2001) estudaram esta técnica como etapa de pré-filtração para o tratamento de um LAS, onde não encontraram significativas taxas de retenção de DQO, limitando a eficiência de remoção em cerca de 25-35%.

A ultrafiltração é considerada eficiente para eliminar macromoléculas e particulados, mas as taxas de retenção são fortemente dependentes do material pelo qual a membrana é confeccionada, apresentando remoção entre 10 a 75% (PENG, 2017).

Linde; Jönsson, (1995) estudaram o comportamento de membranas aplicadas a nanofiltração de LAS, e reportaram que a maior parte dos metais que são cátions multivalentes são repelidos enquanto que cátions monovalentes que são substâncias mais perigosas passam pela membrana, sendo a retenção de cádmio, zinco, chumbo e cromo em cerca de 70% enquanto que a retenção de potássio e sódio foi menor que 10%. Investigações realizadas por Vogel; Bilitewski; Nghiem, (2007) concluíram que o entupimento das membranas (*fouling*) é devido a combinação de cálcio e matéria orgânica. Portanto, o entupimento das membranas se torna um inconveniente relacionado a estes processos, sendo que resulta em diminuição das taxas de eficiência, visto que os LAS apresentam elevadas concentrações de sais e partículas coloidais orgânicas.

Processos de osmose reserva também vêm sendo estudados para o tratamento de LAS. Li; Wichmann; Heine, (2009) investigaram um sistema de filtração de LAS em módulo espiral. O estudo mostrou resultados satisfatórios para filtração direta do LAS pelo sistema de modulo em espiral. Contudo um concentrado era produzido, e uma grande atenção devia ser destinada para limpeza química das membranas, evitando *fouling*, sendo este um fator determinante no desempenho destes sistemas.

Dentre os processos físico-químicos o processo de coagulação e floculação é comumente empregado, sendo o cloreto férrico descrito como coagulante mais eficiente para a remoção de matéria orgânica do LAS (BAKRAOUY et al., 2017; NTAMPOU; ZOUBOULIS; SAMARAS, 2006; ZHOU et al., 2011).

Long et al. (2017) estudaram o processo de coagulação para o tratamento de um LAS concentrado e reportaram que a coagulação foi essencial para remoção de matéria orgânica suspensa, sólidos e cor, obtendo a maior remoção de COT (78%) em pH da solução 4,0 e empregando cloreto férrico como coagulante, no entanto não foi alcançada uma concentração ótima de coagulante, pois as taxas de remoção de COT aumentaram conforme a concentração de coagulante aumentou.

Bakraouy et al. (2017) também identificaram este fenômeno, sendo a remoção de COD linearmente relacionada com a concentração de coagulante (FeCl_3) e floculante. No entanto, a uma determinada concentração de reagentes adicionados, a eficiência não foi melhorada, o que foi relacionado à quebra de flocos devido ao excesso de reagentes adicionados. Estes autores reportaram que mesmo que uma dose de coagulante otimizada seja obtida (adição de cátions), os coloides tornam-se positivamente carregados, devido a absorção de cátions em sua superfície, e como resultado disto, os coloides recuperam seu estado estável sob ação de forças de repulsão elétrica (LI et al., 2010b). Baseados nisso, as eficiências de remoção limitaram-se a 20-96%.

Processos de oxidação biológica geralmente são aplicados para o tratamento de águas residuárias devido a sua simplicidade de instalação e operação. A biodegradação da matéria orgânica é realizada pelos micro-organismos que podem degradar compostos orgânicos a dióxido de carbono e lodo sob condições aeróbicas e biogás sob condições anaeróbicas (RENOU et al., 2008).

Processos biológicos tem se mostrado eficientes para remoção de matéria orgânica e nitrogenada de LAS jovens ($\text{DBO}_5/\text{COD} > 0,5$). Contudo conforme o LAS se torna maduro, as condições de recalcitrância se elevam devido à presença de ácidos húmicos e fúlvicos, o que limita a eficiência do processo (KARGI; PAMUKOGLU, 2003; VILAR et al., 2011).

Yahmed et al. (2009) investigaram a eficiência de um processo de oxidação biológica baseado em reatores de biofilme imersos e fixos em condições aeróbicas para o tratamento de LAS que apresentou condições de biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{COD} = 0,4$). Resultados obtidos demonstraram taxas de redução de COT entre 60 e 90%. Em outro estudo em que investigaram-se a degradação biológica através de digestão anóxica para o tratamento de um LAS realizado por Trabelsi et al. (2009), foi reportado que após um tempo de retenção de 90 dias, foi possível reduzir

91% de DBO₅; 46% DQO; 65% COT e 45% de anomia.

Robinson (2017) estudou a remoção de metais tóxicos durante o tratamento biológico de LAS, cujos resultados demonstraram que o cromo está associado à matéria orgânica coloidal, porém colóides como hidróxidos em LAS também foram identificados como importantes e às vezes como as formas dominantes de metais. A relação entre a remoção de compostos orgânicos e cromo indicou que baixas concentrações de cromo trivalente em amostras de lixiviados tratados são principalmente, e possivelmente presentes em formas complexadas com compostos orgânicos. O tratamento por adsorção de carbono ativado mostrou-se relativamente caro, especialmente para lixiviados tratados com valores elevados de DQO não degradável. No entanto, o seu uso controlado (possivelmente apenas o tratamento de uma proporção dos volumes de lixiviados tratados biologicamente, para atingir concentrações específicas de efluentes de metais específicos) pode ser uma opção em algumas circunstâncias.

Diante disto Peng, (2017) apresenta como os principais desafios e limitações dos tratamentos biológicos aplicados para degradação de LAS: i) investimento com a construção e operação de unidades de tratamento com controle de temperatura; ii) elevados tempos de retenção, e grande variabilidade das condições sazonais; iii) mesmo com sistemas integrados (aeróbicos-anaeróbicos) tem-se dificuldade em alcançar padrões de emissão de efluentes; iv) em virtude das características muito variadas e não estáveis do LAS, seu tratamento biológico é dificultado. Além disto, pode-se citar as condições de recalcitrância do LAS, que por muitas vezes limitam a eficiência de remoção dos processos de oxidação biológica.

2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Dentre as técnicas emergentes de tratamento de efluentes, os POA têm se destacado entre a comunidade científica apresentando potencial de aplicabilidade industrial. Estes proporcionam elevados índices de eficiência sendo capazes de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes, e não apenas os transferir de fase (MALATO et al., 2002).

Os POA consistem basicamente na combinação de uma série de reações químicas envolvendo a oxirredução (pela adição de um oxidante) de íons catalíticos

e/ou semicondutores com o objetivo principal de gerar *in situ* um poderoso agente oxidante, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Quando submetidos à irradiação UV, a excitação molecular dos compostos metálicos proporciona uma maior velocidade em seus ciclos de oxirredução e regeneração, aumentando significativamente a eficiência e a velocidade da reação (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; MALATO et al., 2009; MOREIRA et al., 2017; VENU et al., 2014).

Malato et al. (2009) relatam que a versatilidade dos POA é aprimorada pelo fato de que existem diferentes formas de produzir os $\cdot\text{OH}$, conforme o requisito de cada tratamento. Métodos baseados em UV-Vis (fotólise), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ usam a fotocatalise do H_2O_2 e O_3 para produzir os radicais. Já outros métodos como a fotocatalise heterogênea e homogênea, são baseados no uso de uma vasta gama de semicondutores (Fe, TiO_2 , ZnO entre outros) e adição de H_2O_2 e irradiação com luz UV-vis. A diferença entre sistemas homogêneos e heterogêneos se dá pela presença de catalisadores semicondutores em fase sólida, nos sistemas heterogêneos (TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., 2004).

2.5.1 Processo Fenton (PF)

O processo Fenton convencional envolve a adição de reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}). A reação Fenton foi observada pela primeira vez por FENTON, (1894) e é baseada na transferência de elétrons entre H_2O_2 e um íon metálico, neste caso íons ferrosos (Fe^{2+}), atuam como catalisador (Equação 1). As reações do tipo Fenton possuem grande potencial de gerar espécies oxidantes para a degradação de poluentes (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). A mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} produz radicais hidroxila que possuem elevado potencial de oxidação da matéria orgânica presente em efluentes (FENTON, 1894). Sendo a degradação dos compostos orgânicos depende da sua interação com os $\cdot\text{OH}$. Além disto, os reagentes empregados são de fácil obtenção, relativamente baratos e seguros (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os $\cdot\text{OH}$ atacam os poluentes orgânicos, podendo levar a sua completa transformação em CO_2 , água e íons inorgânicos como produto final da reação, ou seja, provocando sua mineralização (DENG; ENGLEHARDT, 2006; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A geração dos radicais hidroxila no processo Fenton é rápida, e pode ser definida como a dissociação de H_2O_2 na presença de ferro como catalisador. No entanto, a reação é completada em meio reacional ácido, ou seja, na presença de íons H^+ , possibilitando a decomposição de H_2O_2 (Equação 4), enquanto que o ferro desempenha o papel de catalisador da reação, alternando-se pelas formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010). Sendo assim, pH ácidos são reportados como os mais adequados para que a reação Fenton ocorra (DENG; ENGLEHARDT, 2006; GUPTA et al., 2014; VILAR et al., 2011).

Quando o processo Fenton é aplicado ao tratamento de LAS o processo de coagulação pode acontecer simultaneamente ao processo de oxidação (DENG; ENGLEHARDT, 2006). De acordo com Neyens; Baeyens, (2003) a razão entre H_2O_2/Fe^{2+} desempenha uma importante função, sendo reportado que a coagulação predomina em razões baixas H_2O_2/Fe^{2+} , enquanto que a oxidação química predomina em elevadas razões H_2O_2/Fe^{2+} .

Segundo Umar; Aziz; Yusoff, (2010) os $\cdot OH$ produzidos no início da reação Fenton reagem principalmente com Fe^{2+} , porque a reação entre Fe^{2+} e $\cdot OH$ é dez vezes mais rápida do que a reação entre $\cdot OH$ e H_2O_2 . Os compostos orgânicos presentes no LAS competem com Fe^{2+} para reação com $\cdot OH$, afetando assim o comportamento do Fe^{2+} .

Jung et al. (2017a) estudaram a oxidação química de um LAS através do processo Fenton, realizando variações no pH da solução e na razão H_2O_2/Fe^{2+} . Como resultado puderam concluir que um elevado pH inibe a decomposição de H_2O_2 para formação de $\cdot OH$, realçando o auto-decaimento de H_2O_2 , desativando o catalisador de Fe^{2+} através da formação de hidróxidos sólidos de ferro, favorecendo a presença de carbonatos e bicarbonatos, que sequestram $\cdot OH$, e reduzem o potencial dos $\cdot OH$, enquanto que pH mais baixos retardam a reação entre Fe^{2+} e Fe^{3+} com H_2O_2 e aumentam o efeito de H^+ nos $\cdot OH$. Quanto a razão H_2O_2/Fe^{2+} , os autores acima citados identificaram que H_2O_2 é mais importante para reação, porque sua concentração limita a produção teórica de $\cdot OH$, enquanto que o ferro serve apenas como catalisador. Em baixos valores da razão H_2O_2/Fe^{2+} , a redução de absorvância em 254 nm foi estabilizada em 78-80%, e conforme a razão foi aumentando a eficiência de remoção decresceu linearmente (56%). Um comportamento similar foi encontrado para as taxas de remoção de DQO.

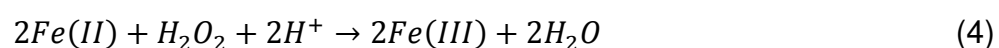
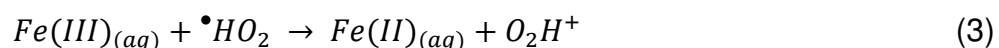
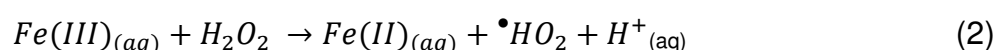
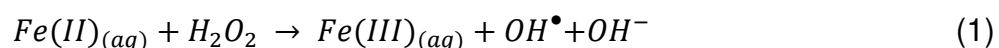
Concluindo que elevadas H_2O_2/Fe^{2+} favorecem o efeito de consumo de $\cdot OH$ pelo H_2O_2 , provocando menores taxas de remoção.

2.5.2 Processo foto-Fenton (PFF)

O processo foto-Fenton apresenta duas principais características: a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} para produzir mais radicais hidroxila via fotólise e a foto-descarboxilização de compostos férricos e (DENG; ENGLEHARDT, 2006; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; KIM; VOGELPOHL, 1998).

Os íons ferrosos foto-gerados participam da reação Fenton, gerando $\cdot OH$ adicionais, com isto aceleram o processo de oxidação, comparado com o Fenton (KAVITHA; PALANIVELU, 2004). Uma vez que na presença de luz os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (oxálico, acético e fórmico) são degradados via reação fotocatalítica com $Fe(III)$, já no processo Fenton não alcançam total degradação (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} é considerada como responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo. O Fe^{2+} reage com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) dando sequência a reação de Fenton (Equação 1). Na Equação 2 ocorre a reação de fotorredução do Fe^{3+} para o Fe^{2+} , que apresenta velocidade de reação maior do que na reação Fenton. O Fe^{3+} pode interagir com o excesso de H_2O_2 ou $\cdot HO_2$ restaurando o Fe^{2+} na reação (Equação 3). O Fe^{2+} reage com o H_2O_2 em meio ácido gerando Fe^{3+} e água. Ainda, a fotólise de H_2O_2 gera dois radicais hidroxila (Equação 5), podendo ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. Compostos de ferro absorvem energia em um comprimento de onda acima de 400 nm, permitindo o uso de energia solar, enquanto promove a foto-redução (Equação 6) (BAUTISTA et al., 2008; DENG; ENGLEHARDT, 2006; NOGUEIRA et al., 2007; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).





O PFF mostra-se ser o mais apto de todos os POAs para ser conduzido com luz solar, porque a solubilidade de hidróxidos de ferro e especialmente complexos de ácidos ferro-organicos absorvem parte do espectro de luz visível, não somente radiação ultravioleta. Como consequência há uma eficiente produção de radicais disponíveis para o processo de oxidação. A exposição de fótons pode ser realizada a luz solar este é o fator mais importante do ponto de vista econômico, podendo ser crucial para reduzir custos (MALATO et al., 2009).

Estudos realizados utilizando PFF para a remoção de contaminantes orgânicos costumam apresentar uma taxa de degradação ou uma taxa de conversão de poluentes como função de dois parâmetros equivalentes: a quantidade total de energia solar UVA recebida por unidade de volume de água tratada, Q_{UVA} , kJ L^{-1} ; ou o tempo de exposição normalizada calculada pelas condições padrões de irradiância UVA W m^{-2} , em determinado tempo de exposição (min.). Esses parâmetros são confiáveis para a avaliação da degradação da matéria orgânica na água para diferentes reatores solares, uma vez que a taxa de remoção de poluentes é proporcional à quantidade de fótons que entram no sistema, necessários para foto ativar o processo de foto-Fenton (MALATO et al., 2009). Sarria et al. (2003) reportaram que o PFF vem sendo aplicado para a remoção da toxicidade de efluentes de difícil tratamento, e que a perda de toxicidade após o tratamento vem acompanhada de uma melhora na biodegradabilidade das amostras tratadas.

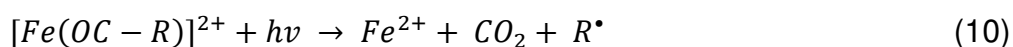
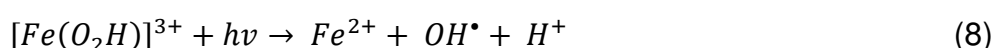
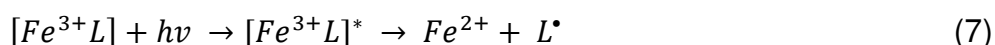
Outro fator que possui influencia no processo é a presença de fosfatos, devido a sua precipitação com íons férricos, além de outros íons como halogênios e sulfatos que formam complexos com o catalisador alterando sua atividade e/ou promovendo a formação de radicais menos reativos que os radicais hidroxila. A formação destes complexos é largamente dependente do pH e da concentração destes em solução, visto que a precipitação de íons de ferro é favorecida em pH elevados (neutro a básico) (DE LAAT; TRUONG LE; LEGUBE, 2004).

Uma das alternativas para evitar a necessidade de acidificação da solução para manter ferro solúvel e estável na solução é mediar a reação foto-Fenton na presença de agentes complexantes (SUN; PIGNATELLO, 1992). Estes complexos são foto-ativados na região espectral do visível, podendo beneficiar a cinética da

reação (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Sendo assim, a necessidade de um meio reacional ácido para manter os íons catalíticos solúveis é reportada como o principal inconveniente do PFF.

2.5.3 Complexantes orgânicos no PFF

Quando Fe^{3+} é empregado em vez de Fe^{2+} o reagente passa a chamar-se “Fenton-like” (MALATO et al., 2009). O mecanismo básico da fotorredução de íons férricos dissolvidos é uma reação de transferência de carga entre o ligante para o metal, onde o ligante doa um elétron para o metal, permitindo sua redução. O ligante pode ser qualquer base de Lewis capaz de formar um complexo com íons férricos, e dependendo do ligante o produto da reação pode ser radical hidroxila ou outro produto derivado do ligante, conforme apresentado nas Equações 7, 8 e 9. O mecanismo conta ainda com a participação de oxigênio para o processo de oxidação, levando a formação de ânion superóxido (HO_2^{\cdot}) e H_2O_2 . Sendo o radical ânion superóxido o responsável pela redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} em pH neutro (CLARIZIA et al., 2017; HUANG et al., 2012). A oxidação direta de um ligante orgânico é possível, conforme apresentado na Equação 10 (ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992).



Complexos férricos formados com diferentes ligantes, apresentam diferentes propriedades de reação e absorção de luz, apresentando assim diferentes rendimentos quânticos em diferentes comprimentos de onda (Equação 7). As Figuras 1 e 2 apresentadas por Clarizia et al. (2017) apresentam as propriedades de absorção ótica de diferentes sistemas contendo ligantes orgânicos, em variados pH da solução. Conseqüentemente o pH desempenha um papel crucial na eficiência da reação, pois interfere na formação dos complexos (Equações 7-10) (MALATO et al., 2009; ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992).

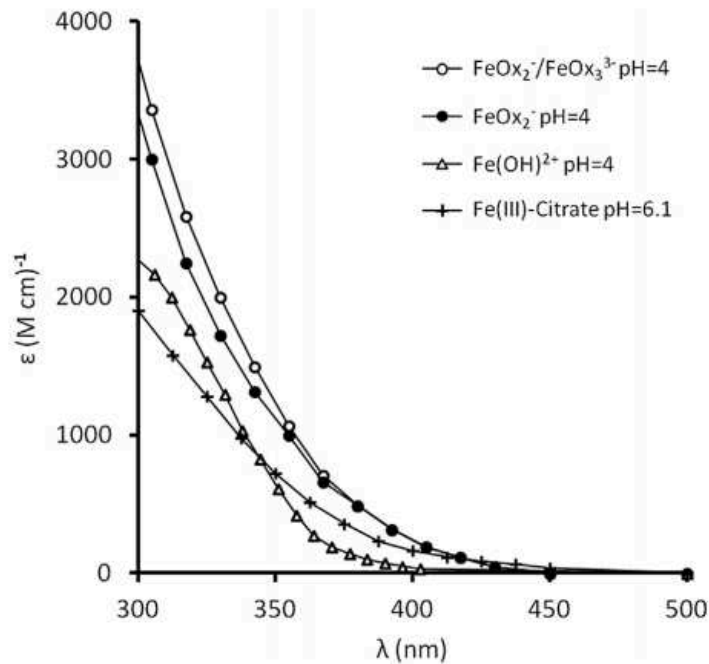


Figura 1 - Coeficientes de absorção molar de espécies quelantes para: Fe(III):oxalato 1:12; pH 4,0 (círculo aberto) e Fe(III):oxalato 1:3 pH 4,0 (círculo fechado) (ZUO, 1992); Fe(OH)^{2+} pH 4,0 (FAUST; HOIGNÉ, 1990); Fe(III):citrato 1:1 pH 6,1 (SERAGHNI et al., 2012). Fonte: CLARIZIA et al., (2017).

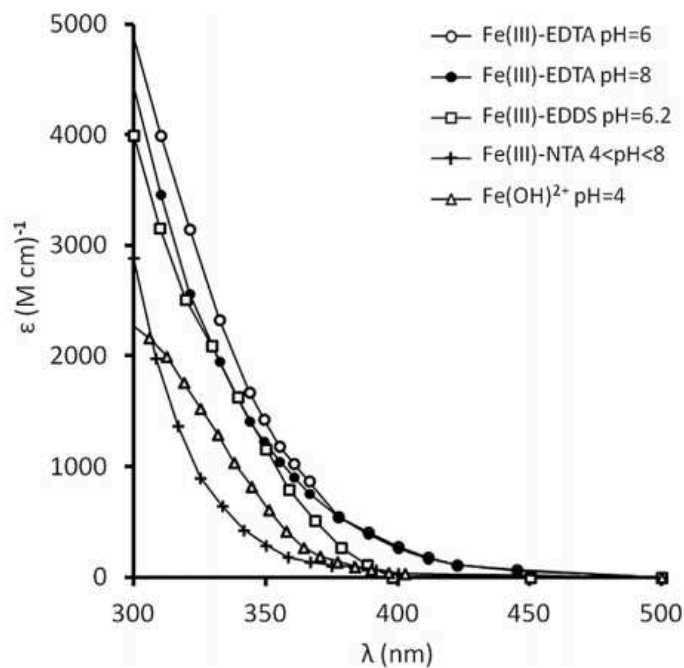


Figura 2 - Coeficientes de absorção molar de espécies quelantes para: Fe(III):EDTA 1:1 pH 6,0 e em pH 8,0 (KARI; HILGER; CANONICA, 1995); Fe(III):EDDS 1:1 pH 6,2

(HUANG et al., 2012); FeOH^{2+} em pH 4,0 (FAUST; HOIGNÉ, 1990); Fe(III):NTA 1:1 em pH entre 4 e 8 (ABIDA et al., 2006). Fonte: CLARIZIA et al., (2017).

Pesquisadores reportam que pH próximo de 2,8 são os mais eficientes para a reação foto-Fenton porque nestes valores de pH da solução não ocorre a precipitação de espécies de ferro e porque as espécies dominantes nesta faixa são $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$, considerados como os complexos de ferro mais foto-ativos (PIGNATELLO, 1992; SAFARZADEH-AMIRI ALI; BOLTON JAMES R.; CATER STEPHEN R., 2017). Na Equação 10, de uma forma geral, íons férricos podem formar complexos com muitas substâncias e sofrer foto-redução (MALATO et al., 2009).

Ácidos carboxílicos são de especial importância, porque estes frequentemente são produtos intermediários de tratamentos oxidativos. Complexos carboxílicos de Fe(III) podem ter rendimento quântico muito maior do que os complexos férricos em meio aquoso. Contudo, uma fase de atraso é observada nestas reações, o que é devido ao tempo requerido para a completa formação dos intermediários que podem regenerar íons ferrosos de íons férricos acelerando o processo. Isto pode acontecer através de meios fotoquímicos, térmicos ou a combinação dos dois (MALATO et al., 2009; ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992).

As cinéticas favoráveis das reações mediadas com ligantes orgânicos estão relacionadas com o fato de que os complexos de ferro absorvem radiação em comprimentos de onda maiores do que os contaminantes presentes nos efluentes, e possuem maior capacidade de absorção de fótons, possibilitando-se o aumentar do pH da solução (mesmo assim mantendo o catalisador em solução) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005; SUN; PIGNATELLO, 1992).

Diante disto a utilização de ligantes orgânicos é considerada como vantajosa, pois forma estáveis e solúveis complexos com o Fe(III) , os quais: evita a formação de complexos poluentes de ferro-orgânico e ferro-inorgânico, possui rendimentos quânticos mais elevados, permite a extensão da banda de absorção de luz para o visível de até 580 nanômetros, permite que a reação ocorra em uma faixa mais ampla de pH (muitas vezes elimina a necessidade de acidificação), além de proporcionar uma via mais rápida para a regeneração do Fe(III) , acelerando o

processo (HUANG et al., 2012; MANENTI et al., 2015; MONTEAGUDO et al., 2012; SERAGHNI et al., 2012).

Vem crescendo o número de pesquisadores que buscam eliminar e/ou amenizar as etapas de ajuste do pH para que o processo foto-Fenton ocorra sem perda da qualidade e eficiência das cinéticas de reação, possibilitando o tratamento de efluentes em pH próximos ao neutro (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; HUANG et al., 2012; MANENTI et al., 2015; MIRALLES-CUEVAS et al., 2014; MONTEAGUDO et al., 2012; SERAGHNI et al., 2012).

Clarizia et al. (2017) apresenta o diagrama de especiação de ferro em meio aquoso em função do pH da solução (veja Figura 3). Em torno de pH 1,0 as espécies livre de ferro se reduzem, aumentando a formação de complexos aquosos de FeOH^{2+} e Fe(OH)_2^+ . Para valores de pH entre 2,0 e 3,0 atinge-se a máxima porcentagem de FeOH^{2+} , garantindo a maior reatividade do sistema. A partir de pH 3,0, conforme o pH da solução aumenta, diminui-se a reatividade, em virtude do decréscimo das espécies de ferro foto-ativas FeOH^{2+} e ferro dissolvido. E, em pH da solução 4,0 o ferro dissolvido precipita em forma de hidróxidos férricos.

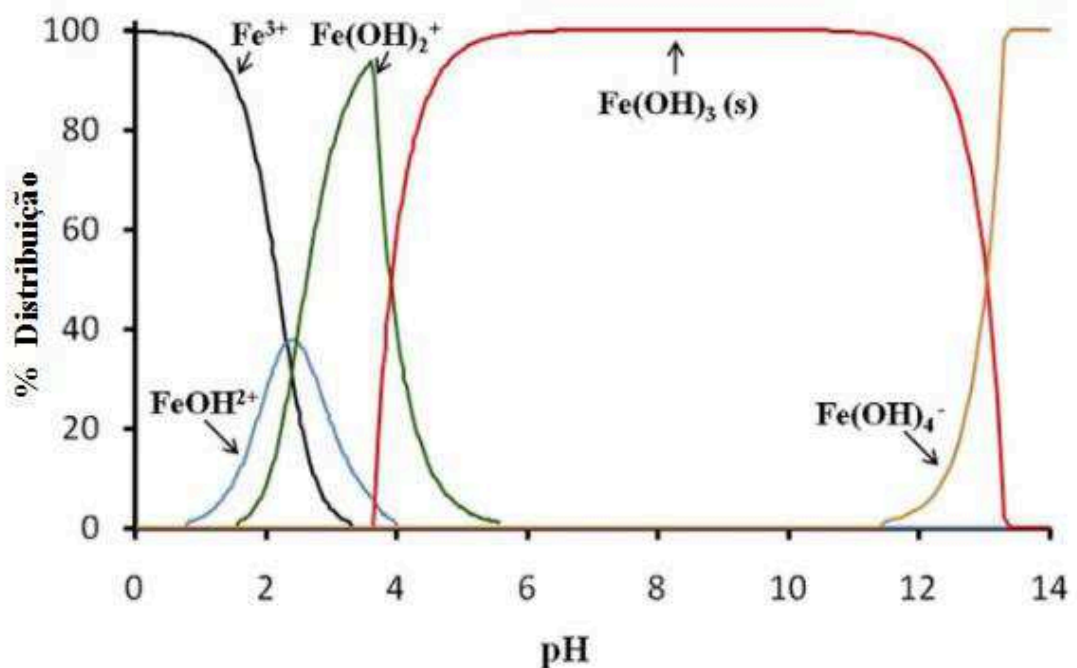


Figura 3 - Diagrama de especiação de espécies hidróxidos férricas em função do pH da solução contendo $1,0 \times 10^{-5}$ M de Fe(III) a 25 °C. Fonte: CLARIZIA et al., (2017).

Em contrapartida, o diagrama de especiação do Fe(III) na presença de diferentes ligantes orgânicos também foi apresentado (veja Figura 4 a-f). Quando Fe(III) é dissolvido em uma solução aquosa contendo agentes complexantes, tais como: EDTA, ácido cítrico, tartarato, EDDS (Ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico), ácido oxálico e NTA; compostos solúveis de Fe(III) são formados em pH maiores que 3,0. Na presença de EDTA a formação de complexos solúveis (Fe(III)+EDTA) permite substituir pHs ácidos para operação em pHs básicos sem a precipitação de Fe(III) (Figura 4a). Quanto ao uso de citrato, NTA, oxálico e EDDS, estes fizeram com que o ferro estivesse disponível em pH próximo ao neutro (Figura 4 b-f) (CLARIZIA et al., 2017).

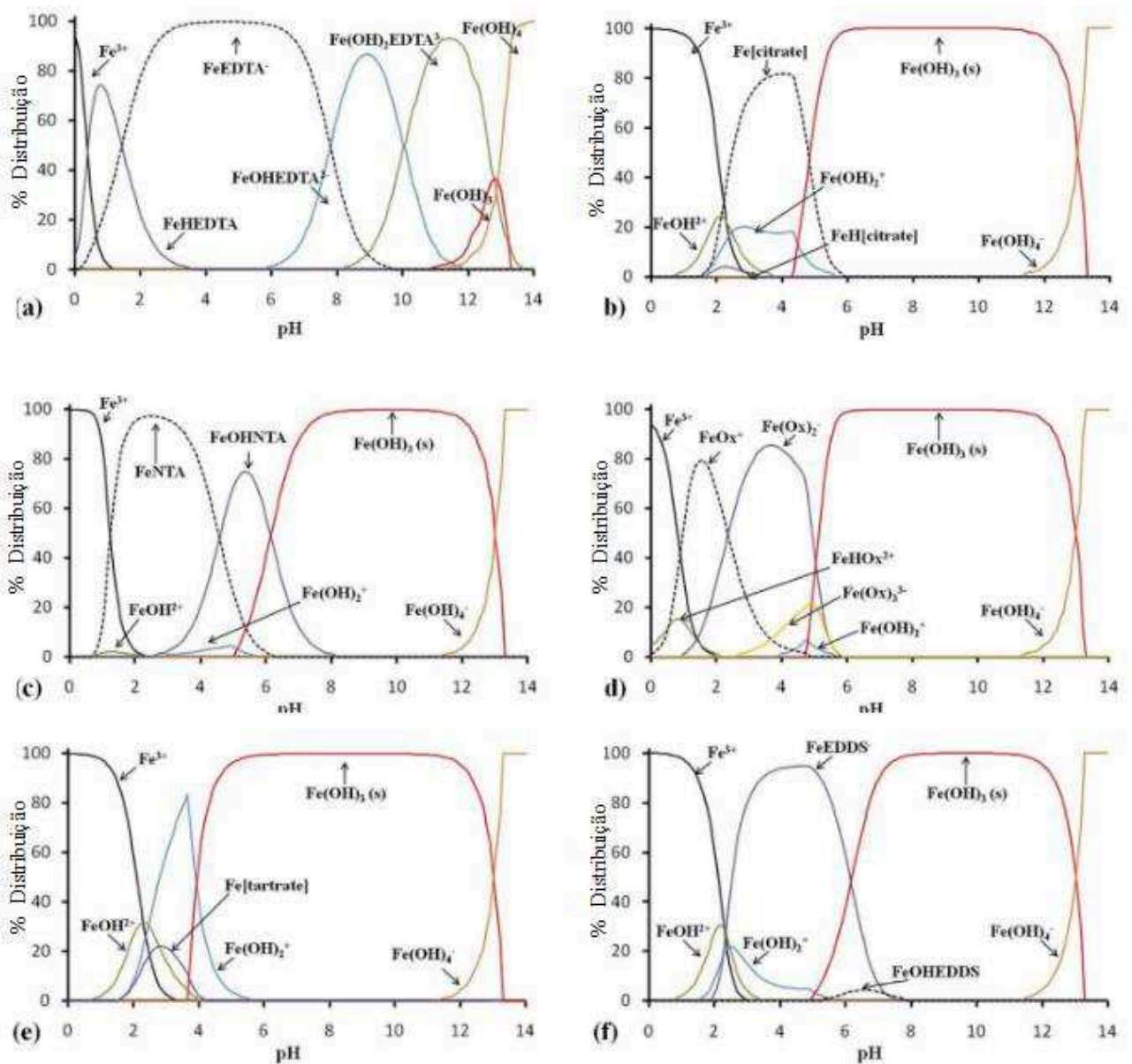


Figura 4 - Diagrama de especiação de espécies hidróxidas férricas em função do pH da solução contendo $1,0 \times 10^{-5}$ M de Fe(III) a 25 °C na presença de; (a) $1,0 \times 10^{-5}$ M de

EDTA; (b) $1,0 \times 10^{-5}$ M de citrato; (c) $1,0 \times 10^{-5}$ M de NTA; (d) $3,0 \times 10^{-5}$ M de oxalato; (e) $1,0 \times 10^{-5}$ M de tartarato; (f) $1,0 \times 10^{-5}$ M de EDDS. Fonte: CLARIZIA et al., (2017).

De Luca; Dantas; Esplugas, (2014) estudaram as frações entre Fe(III) e ligantes, encontrando que apenas para o complexo Fe(III)+EDTA em uma fração molar de 1:1 foi atingida uma quelação quase que completa de Fe(III), sendo que a concentração e/ou excesso de ligantes afetam a reatividade do sistema. Estes resultados estão relacionados com a habilidade de complexar com íons de ferro liberados em solução, devido à degradação fotoquímica e/ou ataque de radicais hidroxila. Os mesmos autores apontam que radicais hidroxila atacam os complexos entre Fe(III)+ligantes com conseqüente quebra dos complexos e liberação de ferro em solução. Sendo assim, o ferro liberado em solução precipita, reduzindo a atividade catalítica. Sugerindo que provavelmente os íons de ferro não estarão 100% em solução, conforme encontraram em seu estudo, onde em uma solução contendo uma relação quase que estequiométrica entre Fe(III) e EDTA, 26% do metal precipitou, obtendo a conversão de cerca de 70% do catalisador em solução.

A seguir são apresentados aspectos específicos dos principais ligantes aplicados na reação foto-Fenton, bem como seu emprego para o tratamento de diferentes matrizes ambientais.

2.5.3.1 EDTA

Kocot; Karocki; Stasicka, (2006) estudaram os mecanismos foto-químicos de complexos de Fe(III)+EDTA, e reportaram que o rendimento quântico depende do pH da solução, comprimento de onda da fonte de irradiação e presença de oxigênio dissolvido em solução. Os mesmos autores afirmam que depois da primeira transferência de elétrons do EDTA para Fe(III) o qual é reduzido a Fe(II), espécies contendo ambos Fe(II) e Fe(III) são formadas, e estas espécies podem sofrer uma simples decomposição acompanhada pela redução de Fe(III) e oxidação do EDTA sob condições desoxigenadas ou a reação com O_2 que leva a regeneração do íon férrico e degradação parcial do EDTA na presença de oxigênio dissolvido.

Quanto à biodegradabilidade do EDTA, este vem sendo referido como um composto pouco biodegradável e recalcitrante (SILLANPÄÄ; OIKARI, 1996; TANDY

et al., 2004). Contudo, os produtos da fotodegradação de complexos de Fe(III)+EDTA mostram uma biodegradabilidade relativamente elevada (NOWACK, 2002).

Devido ao seu elevado teor de nitrogênio (10%), há uma preocupação quanto a relação do EDTA com a eutrofização, sendo este vital para o crescimento de algumas algas (KONA et al., 2017; SILLANPÄÄ, 1997). Além disto, o EDTA é capaz de liberar íons férricos de seus complexos fosfatados dos sedimentos, remobilizando fosfato em mananciais de água, assim, contribuindo indiretamente com a eutrofização (SILLANPÄÄ, 1997).

2.5.3.2 Oxalato

Weller; Horn; Herrmann, (2013) estudaram o rendimento quântico de complexos formados entre Fe(III) e oxalato, reportando que há maior rendimento em comprimento de onda de 313 nm, identificando ainda a dependência do rendimento quântico em reações secundárias (reações entre radicais carboxílicos e complexos ferrioxalatos não fotolizados), que por sua vez afetam a concentração inicial de Fe(III) e a intensidade de luz.

O pH da solução também desempenha um importante papel na reação, sendo identificado por Doumic et al. (2015) que em pH acima de 4,8 há um decréscimo na reatividade do sistema, evidenciada pela perda de eficiência conforme o pH da solução aumenta.

2.5.3.3 Citrato

Em um estudo onde Ou et al. (2008) investigou a degradação de atrazina mediada por complexos de Fe(III)+citrato, empregando uma lâmpada de Xenon como fonte de irradiação, possibilitaram demonstrar que na presença de elevadas concentrações de citrato as taxas de fotodegradação de atrazina aumentaram devido a formação de complexos entre Fe(III) e citrato capazes de absorver energia e sofrer um processo fotolítico que reduz Fe(III).

Em outro estudo, a melhoria na reatividade de um sistema que empregou um complexo de Fe(III) e citrato para o tratamento de herbicida descrito por Silva; Trovó;

Nogueira, (2007) foi atribuída ao maior coeficiente de absorção molar em relação a espécies como FeOH^{2+} promovido pelo complexo em diferentes faixas de pH.

2.5.3.4 EDDS

Li et al. (2010a) identificaram que o rendimento quântico como a produção de radicais hidroxila é uma função do pH da solução em complexos formados entre Fe(III)+EDDS , observando que o rendimento quântico aumenta com o aumento do pH, sendo o oposto ao reportado em sistemas conduzidos ausência de ligantes. Em pH da solução maior que 4,8 houve o domínio de espécies reativas de oxigênio ($\text{HO}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$) e a formação de peróxido de hidrogênio aumentou. Os mesmos autores reportaram que o rendimento quântico também esteve relacionado com o comprimento de onda, sendo encontrados como eficientes de comprimentos de onda de 296, 313 e 365 nm, sendo o primeiro o que apresentou maior formação de radicais hidroxila. Contudo, na presença de H_2O_2 os complexos de Fe(III)+EDDS também podem se degradar em virtude da reação entre EDDS e os $\cdot\text{OH}$ (ZHANG et al., 2016).

Autores tem indicado o EDDS como um substituído sustentável para o EDTA em aplicações ambientais (SILLANPÄÄ; KURNIAWAN; LO, 2011). Zhang et al. (2016) apontaram a baixa toxicidade do EDDS e o complexo Fe(III)+EDDS relativo a estudos realizados com *Vibrio Fischeri* (inibição de bioluminescência). No entanto os autores acima citados encontraram que a toxicidade de solução com Fe(III)+EDDS aumenta durante a fotólise do complexo, sendo este efeito atribuído ao N-(2-amonioetil) formando ácido aspártico.

3 PERFORMANCE OF PHOTO-FENTON PROCESS MEDIATED BY Fe (III)-CARBOXYLATE COMPLEXES APPLIED TO DEGRADATION OF LANDFILL LEACHATE

Nota: Os resultados deste estudo estão apresentados sob a forma de um artigo científico. O referido artigo está apresentado na Seção 3 e identificado como Resultados e Discussão.

Este artigo, que versa sobre o estudo do tratamento de um LAS concentrado oriundo de um processo de separação por membranas através da aplicação do processo foto-Fenton mediado por ligantes orgânicos, tem como título “Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate” e foi publicado no periódico “Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, out. 2017”.

Daiana Seibert^{1,*}, Taís Diel¹, Júlia B. Welter³, Adriane L. de Souza⁴, Aparecido N. Módenes², Fernando R. Espinoza-Quiñones², Fernando H. Borba^{1,*}.

¹ *Postgraduate Program of Environment and Sustainable Technologies, Federal University of Fronteira Sul, Rua Jacob Reinaldo Haupenthal 1580, 97900-00, Cerro Largo, RS, Brazil.*

² *Postgraduate Program of Chemical Engineering, West Paraná State University, Rua da Faculdade 645, Jd. Santa Maria, 85903-000, Toledo, PR, Brazil*

* Corresponding author

Tel.: +55 (55) 3359 3950, 4204, E-mail: daiaseibert@hotmail.com (Daiana Seibert)

E-mail: fernando.borba@uffs.edu.br (Fernando H. Borba)

Permanent address: Universidade Federal da Fronteira Sul-UFFS, Rua Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, Sala 104, Bloco dos Professores. Bairro Industrial, 97900-00, Cerro Largo, RS, Brazil.

³ *Postgraduate Program of Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Campus do Vale Setor IV, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS, Brazil.*

⁴ *Postgraduate Program of Chemical Engineering Federal University of Rio Grande do Sul, Campus do Vale Setor IV, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS, Brazil.*

Abstract

The current study applied Fe(III)-carboxylates, like Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), oxalic acid and citric acid, in photo-Fenton reactions in the treatment of sanitary landfill leachate using simulated solar irradiation. The complex formation is justified by drawbacks identified in conventional Fenton and photo-Fenton reactions, such as the acidification step that precedes a decrease of the organic load before the initiation of the oxidation. By employing a lab-scale photo-reactor to treat osmosis concentrate landfill leachates, the main operational parameters, like solution pH, iron and chelating agent concentration, H₂O₂ consumption and required energy were evaluated as a function of decoloration and decrease of 254 nm absorbance in the sanitary landfill leachate. The best results were found with the photo-reactor operating at pH 6.0, 100 mg Fe(III):EDTA L⁻¹; consuming 275 mM H₂O₂ and demanding about 8 kJ_{UV} L⁻¹, providing the total decoloration and 80% reduction of the 254 nm absorbance in landfill leachates. Under such conditions the decrease of the organic load was satisfactory, including the reduction of dissolved organic carbon (DOC), total dissolved nitrogen (TDN), 5th day biochemical oxygen demand (BOD₅) and chemical oxygen demand (COD), and probably improving the treatment conditions in terms of biodegradability of the sanitary landfill leachate (BOD₅/COD ratio).

Keywords: Wastewater treatment; AOPs; Ferric-organic ligand complexes;

3.1 INTRODUCTION

Sanitary landfill is the most common way to dispose the solid waste generated in cities, and allows urban solid waste to decompose under controlled conditions until transformation into stabilized material (GUPTA et al., 2014; QI et al., 2013; RENOUEt al., 2008). The process of degradation of the solid waste can generate slurry, which is percolated by precipitation. Landfill leachate effluents were usually characterized by low biodegradability, high toxicity, and elevated levels of organic load, mainly due the presence of organic acids like humic and fulvic acids (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HAVUKAINEN et al., 2017; SILVA et al., 2016). As such, the process of biological oxidation treatment that was generally used was not completely efficient (HAVUKAINEN et al., 2017; ZOLFAGHARI et al., 2016). Thus, this kind of wastewater needs an appropriate treatment because it has a high potential for pollution and can compromise the quality of soil and water sources, which in turn directly affect public health.

In light of this, several studies have tested treatment techniques, such as membrane bioreactors (SUI et al., 2017), membrane separation (CHAUDHARI; MURTHY, 2010), adsorption (LEE; HUR, 2016) coagulation and flocculation (LONG et al., 2017), and electrochemical methods (LABIADH et al., 2016). Although these methods can represent a compact system, and be efficient, they cannot be used alone without transferring the pollutant phase to the residual sludge (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; RENOUEt al., 2008; TREBOUET et al., 2001; WISZNIOWSKI et al., 2006). Due to the high complexity, toxicity and low biodegradability of the sanitary landfill leachate, current studies proposed the integration of processes in order to attain high efficiency in toxic and recalcitrant compound mineralization, such as: sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes (ZOLFAGHARI et al., 2016) coupling biofiltration and electrocoagulation (OUMAR et al., 2016), multistage treatment (SILVA et al., 2017) and coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton (AMOR et al., 2015). On the other hand, advanced oxidation processes (AOPs) were proposed as promising techniques for the treatment of leachates because they were able to transform recalcitrant compounds into biodegradable load (CHEMLAL et al., 2014; DE TORRES-SOCÍAS et al., 2015; DIA et al., 2017; JUNG et al., 2017b; KATTEL; TRAPIDO; DULOVA, 2016; LI et al.,

2016; NIVYA; MINIMOL PIEUS, 2016; WANG et al., 2017, 2016, p. 16). These techniques have been effectively used to treat various environmental matrixes, in pharmaceutical (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; DIAS et al., 2014; GIANNAKIS et al., 2017; LÓPEZ et al., 2017; MIRZAEI et al., 2017); tannery (BORBA et al., 2013; MÓDENES et al., 2012); textile (MAHAMALLIK; PAL, 2017; MANENTI et al., 2015; SOARES et al., 2014) and winery applications (SOUZA et al., 2013). Among the AOPs, the photo-Fenton process, which is a reaction based on $\cdot\text{OH}$ generation by the reaction between an oxidizing agent (H_2O_2), iron salt (Fe(III)) and irradiation UV-Vis, stands out. Thus, the photo reduction of Fe(II) ion by H_2O_2 to Fe(III) ion can occur in the radiation range 280 to 550 nm (MALATO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).

However, drawbacks were associated to this process, such as the need for an acid solution to keep the iron ions dissolved, as in acid pH there was greater formation of highly photo-active ferric complexes, such as FeOH^{2+} species, thus avoiding iron precipitation as hydroxides (MANENTI et al., 2015; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SILVA et al., 2015; SOARES et al., 2014). Therefore, some techniques using carboxylic ferric complexes, like ferricitrate, ferrioxalate, Fe(III)+EDDS and Fe(III)+EDTA , were investigated in order to attain: (i) formation of strong and steady complexes between iron in solution; (ii) formation of more photo-active species with the largest production of $\cdot\text{OH}$, thus providing a higher quantum efficiency compared to the conventional photo-Fenton; (iii) reactions that can occur at near neutral pH (B.C. FAUST; R.G. ZEPP, 1993; HUANG et al., 2012; MONTEAGUDO et al., 2012; SERAGHNI et al., 2012; SILVA et al., 2015). One of these chelating agents which received more attention by the scientific community was the EDTA. Although many authors reported that EDTA could be a poorly biodegradable compound, the photodegradation products of Fe(III)+EDTA complexes showed relatively high biodegradability (NOWACK, 2002; TANDY et al., 2004).

The aim of this work was to compare the efficiency of the conventional photo-Fenton reaction with different complex-photo-Fenton systems on the treatment of a real landfill leachate wastewater, which was previously treated by nano-filtration and reverse osmosis, producing a concentrate byproduct that was an inconvenience to the enterprise. For this, we used a laboratory-scale photoreactor under controlled conditions of simulated solar radiation. The influence of the main induced-photo-

Fenton reaction variables, such as iron concentration and pH, were investigated, and the best conditions were found.

3.2 MATERIAL AND METHODS

3.2.1 Samples, solvents and reactants

The samples of real sanitary landfill leachate were collected from the Central Processing Waste, located in the northwestern region of the Brazilian State of Rio Grande do Sul. This wastewater was characterized by high coloring and turbidity, also high organic content expressed by elevated values of Chemical and Biochemical Oxygen Demand (COD and BOD₅), total organic carbon (TOC), and by total nitrogen and low biodegradability, represented by low ratio (BOD₅/COD). These features were produced from the breakdown of molecules of humic substances, microorganisms and their metabolites, and aromatic hydrocarbons, which could be represented by high absorbance in the 228, 254, 284 and 310 nm wavelengths. In addition, a fraction of inorganic material produced a slightly alkaline pH, high conductivity and hardness. Treated and untreated samples were preserved according to the Standard Methods (CLESCERI, L.S. et al., 2005). Analytical-grade chemical reagents were used. Deionized water was produced by a Millipore Direct-Ultrapure water system (MilliQ®). Sulfuric acid (Vetec, 1.5 M), and sodium hydroxide (ALPHATEC, 6 M) were used to adjust the wastewater pH, as required. Hydrogen peroxide (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm⁻³), iron(II) sulfate heptahydrate (FeSO₄·7H₂O, Vetec), and iron(III) chloride hexahydrate (FeCl₃·6H₂O, Merck) were used as Fenton reagents. Citric acid (C₆H₈O₇·H₂O, Synth), oxalic acid (H₂C₂O₄·2H₂O, Merck) and EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈, Dinâmica) were used as organic ligands. Ammonium metavanadate (Sigma–Aldrich) and acetic acid (Panreac, 99.5%), 1,10-phenanthroline (C₁₂H₈N₂ Fluka, 99%) and ascorbic acid (C₆H₈O₆, Synth, 176,13%) were used for H₂O₂ and total dissolved iron determinations, respectively. A catalase solution (2500 U mg⁻¹ from bovine liver) was added to eliminate the remaining H₂O₂.

3.2.2 Analytical measurements

The determinations of H_2O_2 concentration were performed by spectrophotometry using the metavanadate method (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). This method is based on the formation of a red-orange color when the H_2O_2 reacts with ammonium metavanadate, which has a maximum absorbance at 450 nm. The iron ion concentration was determined by the colorimetric method, with 1,10-phenantroline according to (ISO 6332, 1988). This method was based on the complexation of the cation Fe^{2+} with this compound, producing a colored complex that was detected by measuring the 510 nm wavelength. For the total iron determination, a reduction of cation Fe^{3+} to Fe^{2+} was applied, through addition of ascorbic acid. The BOD_5 was measured according the protocol OECD-301F using OxiTop system (respirometry gauge) and the COD was determined by colorimetric method of closed reflux, both as described in Standard Methods (CLESCERI, L.S. et al., 2005). In landfill leachates, toxic substances were expected to be present, leading to measure lower BOD_5 values than the actual ones and thus requiring to acclimate seed for the BOD_5 test (CONTRERA et al., 2013). After acclimation of sludge, the BOD_5/COD ratio in raw and treated leachate samples was estimated. The dissolved organic carbon (DOC), which is a subtraction of the dissolved total carbon (DTC) and of the dissolved inorganic carbon (DIC), as well as total nitrogen were measured using a total organic carbon (TOC) analyzer (Shimadzu, model TOC-VCPH). The color was determined using a method described in Standard Methods (CLESCERI, L.S. et al., 2005) expressed in color units (Pt-Co) and measured by a dilution of 1:50. The turbidity was ascertained using a turbidimeter (PoliControl, AP 2000 iR) and expressed in turbidity units (NTU). The pH and temperature of the solution were measured using a pHmeter/temperature probe (HANNA, HI 3221). The conductivity was determined using a conductivity meter (Digimed, DM-32). The total solids (TS), suspended (SS), volatile solids (VS), fixed solids (FS) were determined using gravimetric methods according to the Standard Methods (CLESCERI, L.S. et al., 2005). The absorbance of the wavelengths of maximum relative absorption of the simple aromatic compounds (254 nm) and conjugates (228, 284 and 310 nm) were evaluated using a UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific Evolution 201). Although UV absorbance method to follow molecular binding breaks or other molecular changes in whatever organic molecules within a complex medium (landfill leachate) could be regarded as a rudimentary approach, this method could be used for a quick and simple qualitative

analysis in order to exhibit a relatively drastic drop on typical absorbance band at characteristic wavelengths linked to well-toxic organic functional groups. The concentration of total polyphenols (mg caffeic acid L⁻¹) was determined by spectroscopy at 765 nm using the Folin-Ciocalteu reagent (FOLIN, O.; CIOCALTEAU, V., 1927). All samples were previously centrifuged at 3000 rpm for 3 min (CELM, Plus LS-3), except for the determinations of solids, COD and BOD₅.

3.2.3 Photoreactor

A laboratory-scale photoreactor was built for the experiments based on a commercial prototype (ATLAS, model SUNTEST XLS+) named SUNTEST, as described by Soares et al. (2014) and Manenti et al. (2015). The experimental module consisted of a box with an inner coating of stainless steel (80 cm × 80 cm × 50 cm) equipped with three mixed bulbs of high-pressure Hg (FLC-E40 500 W) installed at the top as a source of simulated solar radiation (UV-Vis) effectively illuminating an area 0.4 m². Artificial light was focused on a cylindrical tube of borosilicate (photo-reactor) (Schott Duran-3.3, German, cutoff 280 nm internal diameter 46.4 mm, length 180 mm, and thickness 1.8 mm) using a parabolic collector concentrator (CPC) that consisted of electropolished anodized aluminum covering a 0.023 m² area. As a sensor for UV irradiance, a broadband UV radiometer (Apogee, model UM-200) was used and placed at the same level as the photoreactor to measure the incident irradiance in watts per square meter ($W_{UV} m^{-2}$). For a good homogenization of the solution during the experiments, a glass vessel (1L) containing a magnetic stirrer (Centauro, CAMA model - 15) was used. A peristaltic pump (MS TECNOPON, DMC model 100) was used to maintain an appropriate solution recirculation. Tubing connections between all parts were made of Teflon. A pH and temperature meter (HANNA, HI 3221) was also installed.

3.2.4 Experimental procedure

For the study of the photo-Fenton reactions using the lab-scale photoreactor, the glass vessel was linked by tubing to the cylindrical photoreactor, which was positioned at the focal center of the CPC, and filled with 1 L of concentrated landfill leachate (a small aliquot of the original sample was collected). Afterwards, the

peristaltic pump was turned on, maintaining a flow rate of 0.63 L min⁻¹ in the closed system. The three bulbs were turned on providing 1500 W radiation, which corresponded to a light irradiation of UV-Vis about 9 m W_{UV} m⁻² measured by UV sensor in the center of the photoreactor. In the closed system, a fraction (27%) of the total leachate remained inside the photoreactor during 0.43 min. and was constantly irradiated by UV-Vis. Meanwhile, the remaining volume was kept in the dark for 1.16 min.

The amount of accumulated UV energy ($Q_{UV,n}$, J L⁻¹) per unit volume of water inside the reactor, during the time interval Δt , was estimated by Eq. 1 (MALATO et al., 2002):

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

where t_n (s) was the time corresponding to n -solution sample, V_t (L) was the total reactor volume, A_r (m²) was the illuminated collector surface area and $\overline{UV}_{G,n}$ (W m⁻²) was the average UV irradiance measured during the period Δt_n (s).

The pH of the solution was adjusted to the required values (2.8 to 6.0) and aliquots of it were collected. Before the start of the reaction, the organic ligands and the iron ions were added to the wastewater at pre-established concentrations: Fe:Oxalic acid (1:3 mol L⁻¹) (MONTEAGUDO et al., 2012); Fe: citric acid (1:1 mol L⁻¹) (SERAGHNI et al., 2012); Fe:EDTA (1:1 mol L⁻¹) (HUANG et al., 2012) and an aliquot was taken after each step (\approx 5 min) to evaluate the homogenization and final dissolved iron concentration (80–120 mg L⁻¹, discounting the concentration of iron ions existing in the sanitary landfill leachate solution). For Fenton reactions and conventional photo-Fenton, the organic ligands were not added and only the second was subjected to irradiation. The photolysis involved only the exposure to UV-Vis radiation, without any addition of reagents.

Finally, each reaction run was initiated when the first dose of H₂O₂ (500 mg L⁻¹) was added to the effluent. Periodically, aliquots of treated samples were collected to monitor the amount of residual H₂O₂. When determining a residual value with a concentration below 100 mg H₂O₂ L⁻¹, a replaced of H₂O₂ until the initial value (500 mg L⁻¹) was made. In order to determine the optimum performance of the treatment using a laboratory-scale reactor, the discoloration and reduction of aromatics compounds (254 nm) were chosen as response variables.

3.3 RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1 Landfill leachate characterization

Before being subjected to any form of treatment (raw landfill leachate), after membrane separation (concentrate landfill leachate) and after induced photo-Fenton application, the main characteristics of the landfill leachate were determined and summarized in Table 1. The landfill leachate, which raised from the decomposition of organic compounds of the solid waste, exhibited in a high organic load expressed by high values of DOC, COD, BOD₅, nitrogen, and colloidal inorganic content (DIC, TDN, TDI). Additionally, regarding the high absorbance values at λ_{max} relative to the simple and conjugated aromatic compounds, the presence of which were confirmed by the high polyphenol concentrations (aromatic rings bonded to hydroxyl groups). An intense dark-brown color of the leachate could be associated with the presence of humic substances (SILVA et al., 2016). Preliminary tests about reliable responses on colorimetric and spectrophotometric methods were performed in concentrated and diluted leachate samples, suggesting that there were not significant changes on color and absorbance (data not shown). The slightly alkaline pH and high conductivity could suggest the presence of inorganic pollutants fractions, like iron, as well as the presence of solids that could attenuate the light transfer capacity, producing a high turbidity. The low ratio (BOD₅/COD) could indicate the presence of recalcitrant organic compounds, justifying the application of chemical oxidation.

Table 2 - Physicochemical characterization of the treated (operational conditions for photo-Fenton mediated by: EDTA; oxalate and citrate: solution pH 6.0 and 100 mg Fe L⁻¹) and untreated samples.

Parameters (units)	Landfill Leachate Raw	Landfill Leachate Concentrate	Landfill Leachate Treat by Fe(III)+EDTA	Landfill Leachate Treat by Ferrioxalate	Landfill Leachate Treat by Ferricitrate
Chemical Oxygen Demand (COD) (mg O ₂ L ⁻¹)	2350	3450	1245	1520	2100
Biological Oxygen Demand (BOD ₅) (mg O ₂ L ⁻¹)	420	850	500	600	800
BOD ₅ /COD	0.18	0.25	0.43	0.39	0.38
Dissolved Organic Carbon (DOC) (mg C L ⁻¹)	774	1220	707	812	852
Total Dissolved Carbon (TDC) (mg C L ⁻¹)	933	1409			
Total Polyphenol (mg caffeic acid L ⁻¹)	197	273			
Total Solids (TS) (g L ⁻¹)	5	7.5			
Suspended Solids (SS) (mg L ⁻¹)	433	619			
Volatile Solids (VS) (mg L ⁻¹)	397	471			
Fixed Solid (FS) (mg L ⁻¹)	115	273			
Total Dissolved Nitrogen (TDN) (mg N L ⁻¹)	427	739	515	544	555
Dissolved Inorganic Carbon (DIC) (mg C L ⁻¹)	159	189			
Total Dissolved Iron (TDI) (mg Fe L ⁻¹)	9.2	15	20	69	53
Conductivity (μS cm ⁻¹)		22.0			
Color (dil. 1:50) (mg Pt-Co L ⁻¹)	203	301	0.01	0.44	0.33
Turbidity (NTU)	59	92			
Absorbance at 228 nm		0.795			
Absorbance at 254 nm	0.983	1.470	0.19	0.65	0.35
Absorbance at 284 nm		1.465			
Absorbance at 310 nm		4.289			
Solution pH (Sørensen scale)	7.86	8			
Temperature (°C)	20.8	18.4			

3.3.2 Treatment of landfill leachate using different AOPs

A Fenton and conventional photo-Fenton experiment were conducted at pH 2.8 with an iron ion concentration of 100 mg Fe²⁺ L⁻¹. This pH value was adopted following previous studies that identified that acidic pH produced good results due the formation of highly photo-active ferric complexes, such as FeOH²⁺ species, and prevention of the precipitation of iron ions in the form of hydroxides (MANENTI et al., 2015; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SILVA et al., 2015; SOARES et al., 2014). A photolysis reaction also was done, and for the photo-Fenton experiment

mediated by ferric-organic ligand complexes a pH of 2.8 was chosen for the solution and an iron ion concentration of $120 \text{ mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$. For each experiments the pH value was monitored during the kinetics, always being adjusted from 8.0 (concentrate landfill leachate) to the required values. The photolysis was not sufficient to degrade the landfill leached due to constant permanence of color values as shown in Fig. 5. However, a small decrease in absorbance at 254 nm is apparent, which could be attributed to reduction of the humic compounds. As reported by (B.C. FAUST; R.G. ZEPP, 1993; ZEPP; CLINE, 1977), the photolysis was able to produce radicals which will react with oxygen, if these compounds absorbed enough energy, so the photo-degradation reaction could occur on electronic excitation of the organic compounds also called an electron transfer from the excited-state to molecular oxygen (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). As for the Fenton reaction and its derivations in the acidification procedure, an abatement of the analyzed parameters was observed, resulting in low oxidation rates. This phenomenon may be related to the precipitation of humic acids, which could be responsible for expressing organic load and result in both a reduction in absorbance values at 254 nm and color reduction (SILVA et al., 2013a, 2013b; VILAR et al., 2012). In addition, the decay of iron ion concentrations in the solution produced a reaction medium devoid of catalysts, resulting in fewer cycles of redox and formation of $\cdot\text{OH}$, and therefore, low reaction kinetics that couldn't do feature oxidation of organic matter, but only its precipitation (MANENTI et al., 2015).

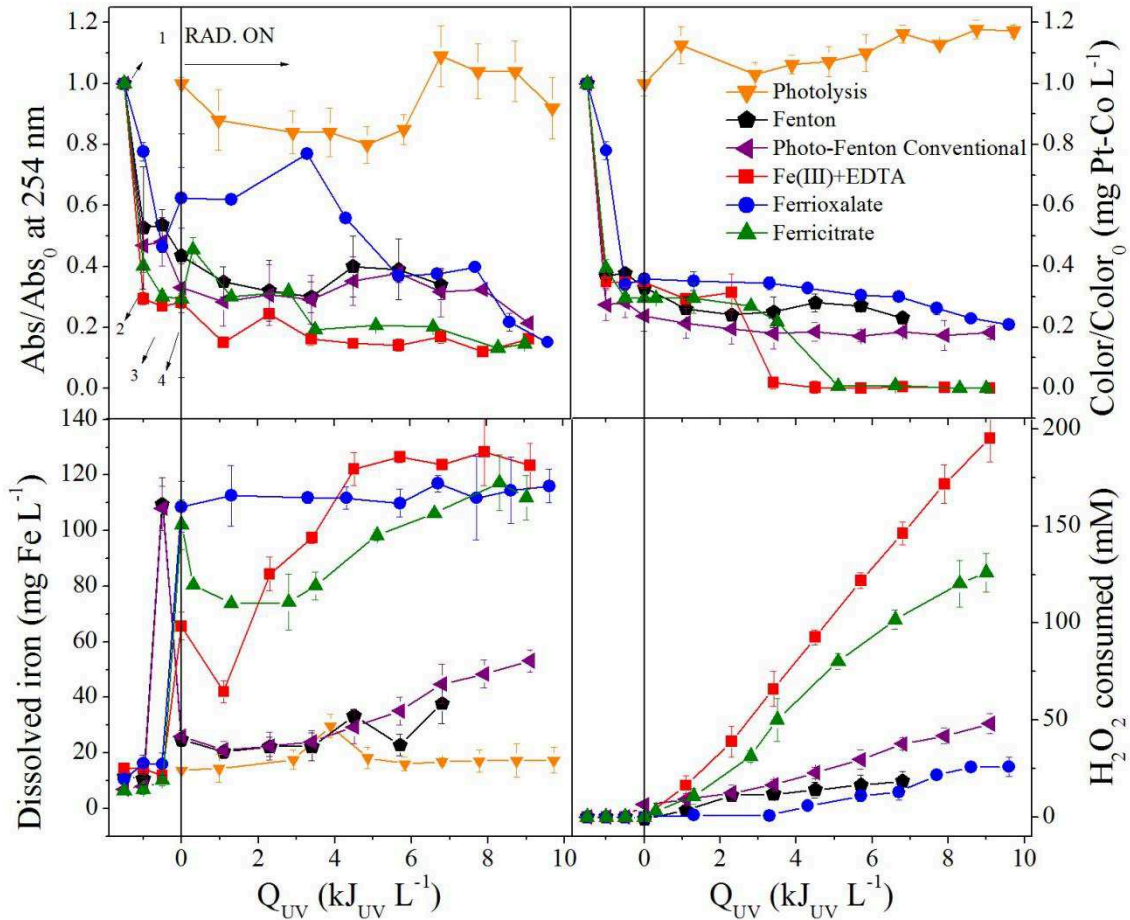


Figure 5 - Color and 254 nm absorbance reduction profiles, employing Fenton, conventional photo-Fenton (pH 2.8; 100 mg Fe L⁻¹) and photo-Fenton mediated by EDTA, oxalic acid and citric acid reaction, conducted at pH 2.8; 120 mg Fe L⁻¹; as well the photolysis.

In reactions mediated by organic ligands a significant decay of color and absorbance at 254 nm was evident at the time of acidification; even when iron ion contents in the solution were higher with the use of organic ligands, the drawback of acidification persisted. Therefore, it was appropriate to study the pH of the solution in which this phenomenon couldn't occur or could be reduced. Many authors have reported the use of organic acids to induce the photo-Fenton reaction, reaching oxidation of various pollutants the solution close to neutral (HUANG et al., 2012; MANENTI et al., 2015; MONTEAGUDO et al., 2012; SERAGHNI et al., 2012).

3.3.3 Study of different ferricarboxilics

3.3.3.1 EDTA

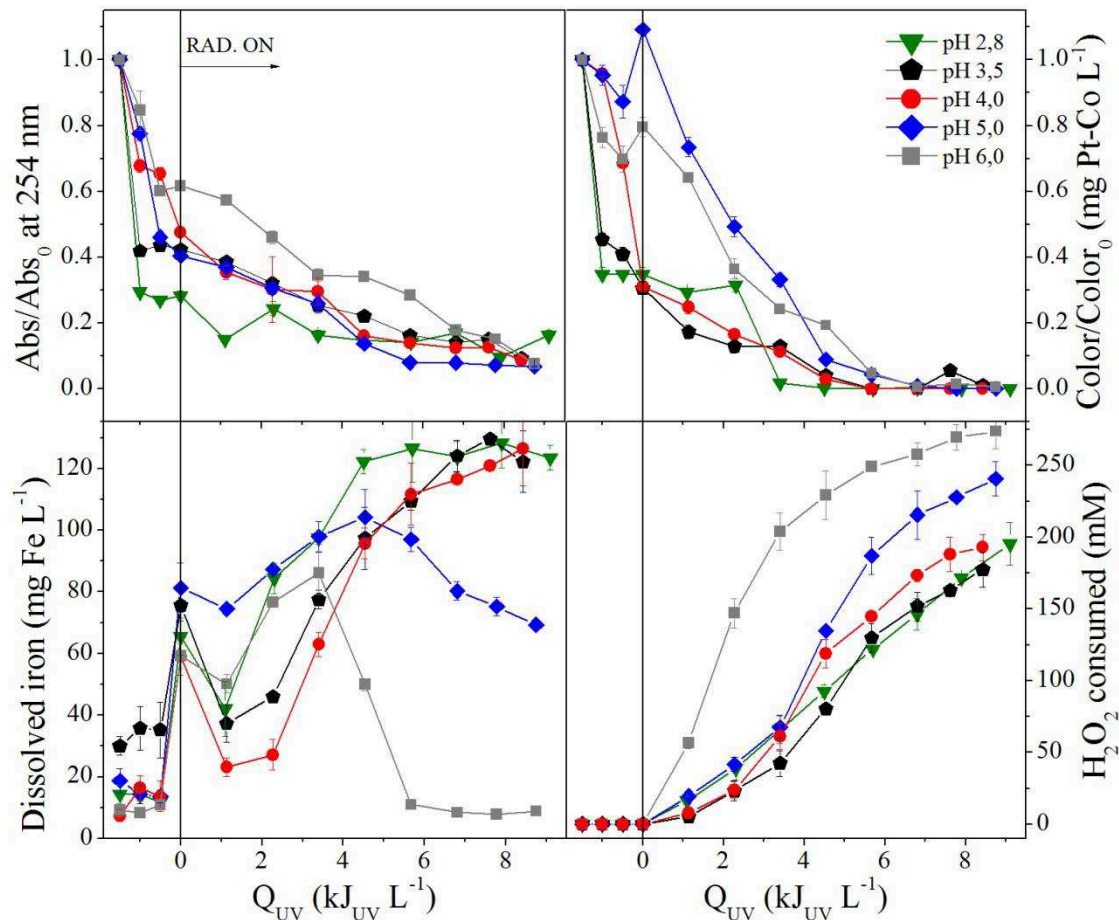


Figure 6 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L^{-1} .

For the tests in acid pH a reduction of compounds aromatic and color was observed during the acidification step (Fig. 6), and there was significant formation of foam and sludge that may be associated with the precipitation of humic compounds. According SILVA et al. (2013a, 2013b) if the precipitation of humic acids occurred during the process of acidification and if the oxidative treatment time was not long enough to degrade these molecules, after the final neutralization of wastewater, these compounds can be redissolved and be discharged into water bodies. The profiles in acid pH (2.8–4.0) showed lower reactions rates and achieved only 30% reduction, even with larger dissolved iron ion concentrations ($\approx 120 \text{ mg Fe L}^{-1}$). However, with smaller dissolved iron ion concentrations ($\approx 80 \text{ mg Fe L}^{-1}$), reactions with pH of 5.0 and 6.0 were effective in the oxidation of the leachate landfill, leading to a degradation rate of approximately 70%. The success of reactions carried out at pH 5.0 and 6.0 can be explained by the increase of the mole fraction of highly photo-

reactive iron species such as FeOH^{2+} . As shown by MANENTI et al. (2014) through diagrams of speciation, for some effluents the molar fraction of FeOH^{2+} was most favorable when pH was greater than 2.8. As a consequence of the best kinetics of reduction, oxidant consumption was higher for the high pH values, representing 275 $\text{mM H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ at pH 5.0–6.0. Thus, the pH of 6.0 was suitable to oxidize the leachate landfill, in which there was minimal precipitation of humic acid in the acidification step and little decay of iron ion concentration, leading to a 54% reduction of aromatic compounds and 78.5% discoloration, thus avoiding the need for neutralization before final disposal.

After setting the pH at its most suitable value for the reaction, experiments were carried out varying the concentration of iron, where the concentrations of 120–80 mg Fe L^{-1} were tested, and no meaningful variances were observed in each kinetic experiment. Even with the concentration of 120 mg Fe L^{-1} , this kinetic showed that the iron ion concentrations in solution were no more than 90 mg Fe L^{-1} , which can be attributed to the highest concentrations of organic compounds in solution, which were not reduced during the acidification step and which form complexes with the catalyst. After about 6 $\text{kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ a low reaction rate was identified. At this point, a loss of iron in solution and constant consumption of H_2O_2 were observed. This is due to the formation of iron complexes with carboxylic acids of low molecular weight that could be very stable and require high-energy doses for full mineralization (MANENTI et al., 2014; SOARES et al., 2014).

3.3.3.2 Oxalate

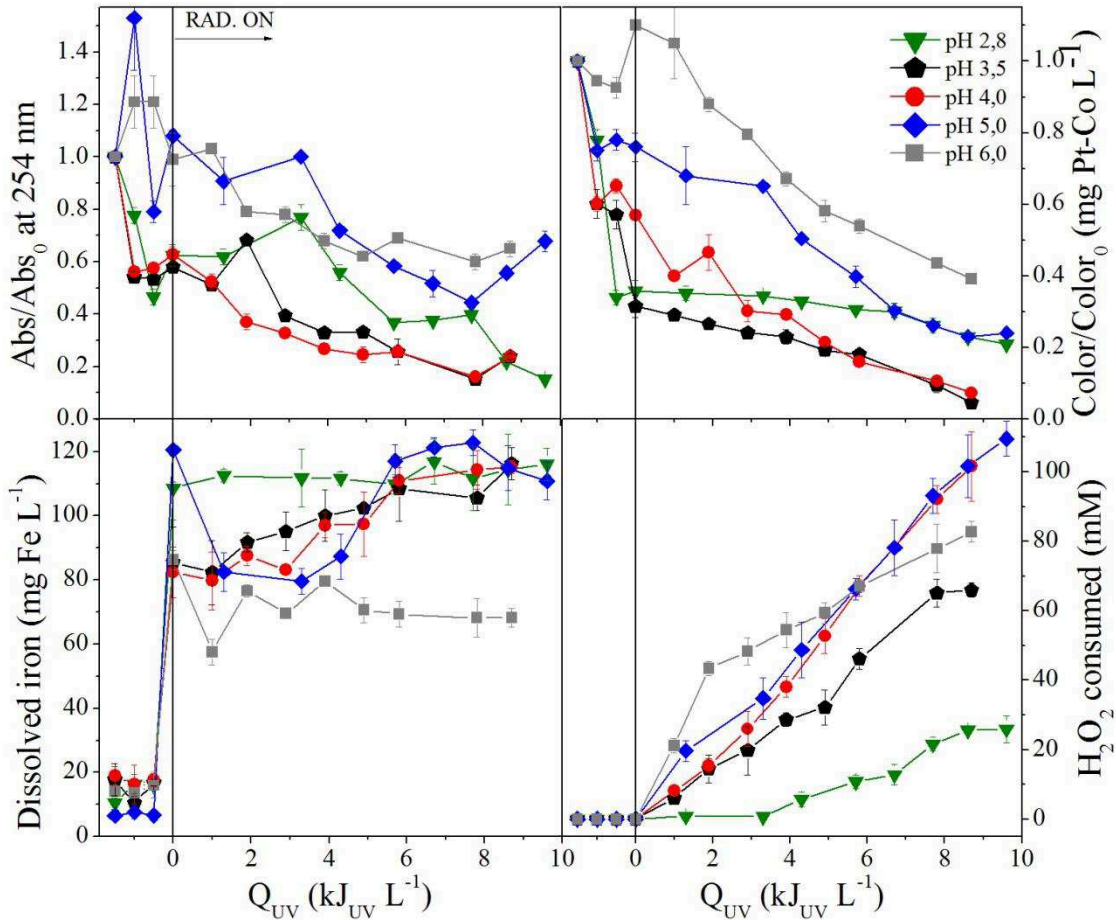


Figure 7 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the ferrioxalate reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L⁻¹.

As shown in Figure 7, the precipitation of the humic substances occurred in reactions carried out in acid pH, and because of this, low amounts of catalyst and low reaction rates occurred. By employing pH 5.0 and 6.0, lower iron amounts were measured than in acid solutions, however better profiles were identified because of the availability of Fenton's reagents and pollutants in solution, justified by the high H₂O₂ consumption; thus, reaching nearly 50% reduction efficiency of the analyzed parameters, with a H₂O₂ consumption of about 105 mM H₂O₂ L⁻¹ and 8.5 kJ_{UV} L⁻¹.

After the first redox cycles of Fe³⁺ to Fe²⁺, up to 2 kJ_{UV} L⁻¹, a decrease of iron in the solution was observed, which could be ascribed to the precipitation of ferric phosphates resulting from the complexation of ferrous ion with byproducts of the degradation rates and carboxylic acids of low molecular weight (MANENTI et al., 2014, 2015). Nevertheless, rates of 58% decoloration were found at 120 mg Fe L⁻¹ in pH 6.0. Under these conditions, the oxidation of ferrous ions by H₂O₂ could plead to

the formation of more reactive species, like $\text{Fe}(\text{OH}^{2+})$, raising OH yield, justified by the high consumption of H_2O_2 ($\approx 100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$).

3.3.3.3 Citrate

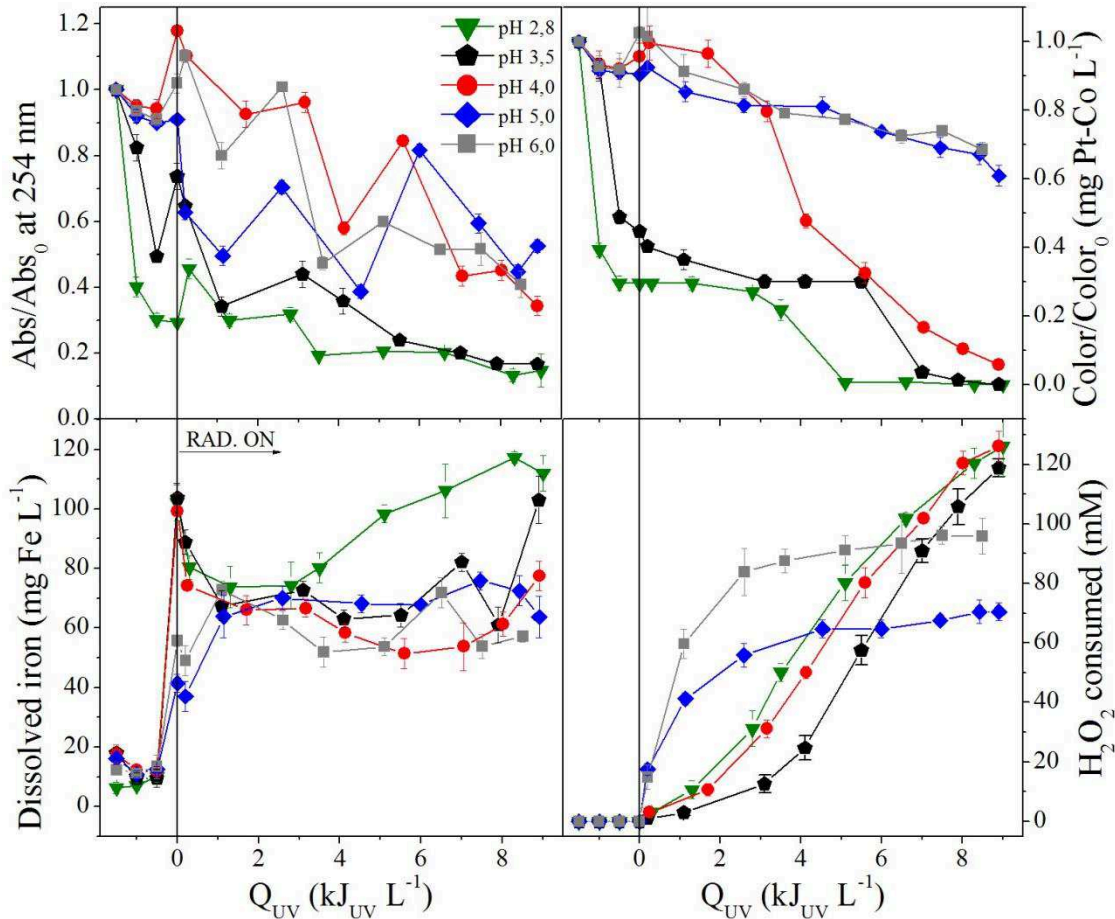


Figure 8 - Decoloration and 254 nm absorbance reduction profiles, employing the ferricitrate reaction conducted at different pH (2.8–6.0) and 120 mg Fe L^{-1} .

Profiles carried out in acid pH showed about a 70% reduction of organic load during the acidification step (See Figure 8). In slightly alkaline pH this effect was minimized, providing up to 70% decoloration and 65% reduction of aromatic compounds, which represents high oxidant consumption. At about $6 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, there was a stabilization trend in the kinetic rate due the transformation of by-products and their complexation with carboxylic acids of low molecular weight (MANENTI et al., 2015; SILVA et al., 2015). Regarding the minimization of the pH adjustment, and in order to avoid the increase of salts in the solution that form less reactive radicals and organic carcinogenic intermediates, pH 6.0 was regarded as suitable.

The study of iron concentration, whereby presented very similar results due the larger amount of iron in the solution, providing 68% of decoloration. After 2 $\text{kJ}_{\text{UV}} \text{L}^{-1}$, a decrease in the reaction rate was verified, which was ascribed to the photo-degradation of citric acid, which could make the free iron species complex with by-products of the reaction, like carboxylic acids of low molecular weight.

3.3.4 Degradation of the landfill leachate treated by Fe(III)-carboxylate complexes

According to the best operational conditions, new experiments were carried out to evaluate the degradation of the landfill leachate by the photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes. The degradation profiles for the landfill leachate applying EDTA, oxalic acid and citric acid as chelating agents in the photo-Fenton reaction for: (a) TDI and consumption of H_2O_2 ; (b) discoloration and reduction of absorbance at 254 nm; (c) reduction of DOC and TDN; and (d) decrease of BOD_5 and COD, as well as the BOD_5/COD ratio in the function of accumulated UV energy amounts are shown in Figure 9.

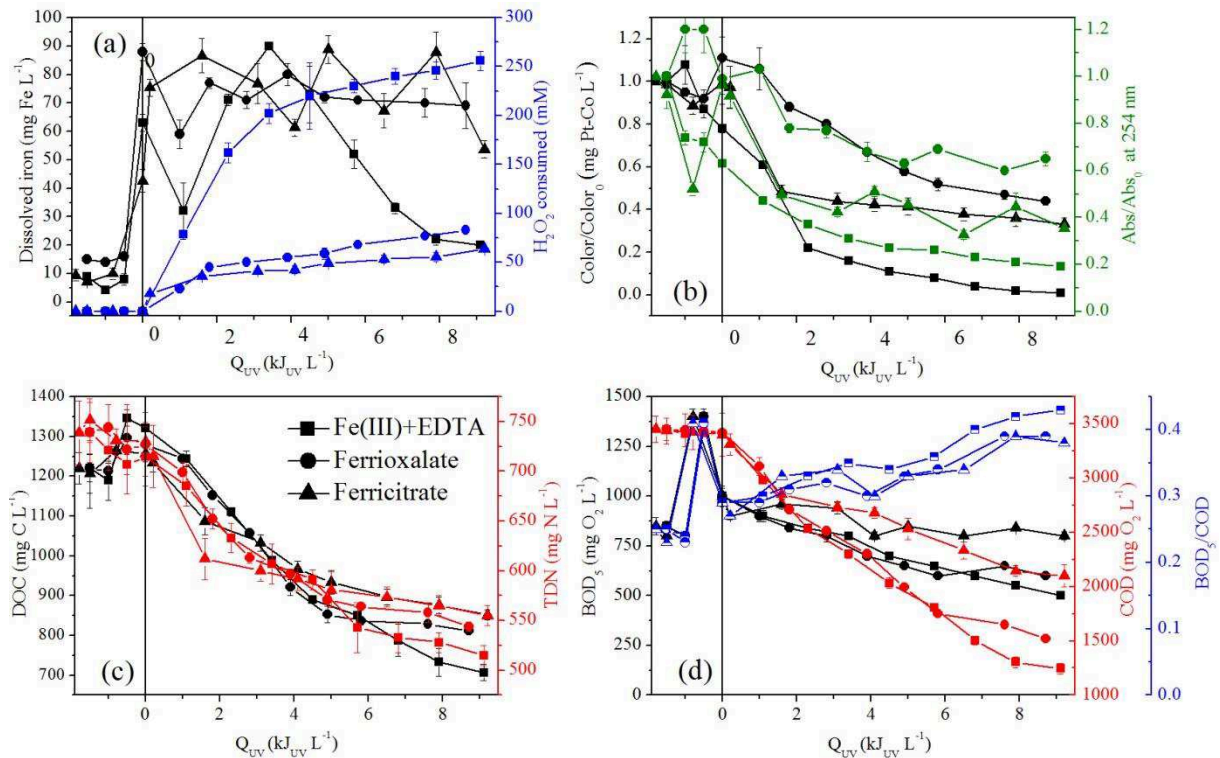


Figure 9 - Photo-Fenton mediated by EDTA, oxalic acid and citric acid in pH 6.0 and 100 mg Fe L^{-1} assessed for the treatment of sanitary landfill leachate: (a) total

dissolved iron concentration (TDI) (closed symbols) and consumption of H_2O_2 (closed symbols); (b) discoloration (closed symbols) and reduction of absorbance in 254 nm (closed symbols); (c) reduction of dissolved organic carbon (DOC) (closed symbols) and total dissolved nitrogen (TDN) (closed symbols) and (d) decrease of 5th day biochemical oxygen demand (BOD_5) (closed symbols) and chemical oxygen demand (COD) (closed symbols), as well the BOD_5/COD (semi-open symbols) ratio as a function of UV energy accumulated amounts.

Although the initial iron concentration added couldn't be entirely in solution, significant reactions rates were achieved that decreased the analyzed parameters. Thereby, the efficiency could be confirmed by the high consumption of H_2O_2 , which could be required to yield hydroxyl radicals. In the first moments of both reactions, only part of the added iron ions were in solution, producing variations in iron concentration, possibly due to the complexation process occurred between iron and the chelating agent and between iron and some organic landfill leachate pollutants. However, at the start of the oxidation reactions (until $4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$) as the iron reacts with H_2O_2 , the $\cdot\text{OH}$ yield was intensified, as assessed by the H_2O_2 consumption and favorable degradation rates. While oxidation reactions could attack the organic pollutants, some of the iron ions could be released and dissolved into the solution (see Figure 9); this could contribute to the high efficiency detected. As the concentration of pollutants was actually reduced, as well the complexing efficiency, and they were photodegradable, the iron concentration could tend to either reduce or remain constant. Recent researches reported that the free iron species could complex with oxidation by-products, like humic organic compounds, called carboxylic acids of low molecular weight, which demanded high energy doses for complete oxidation (MANENTI et al., 2015; SILVA et al., 2015; SOARES et al., 2014).

High reaction rates were observed at the end of the experiments, producing complete decoloration, a 60% decrease of aromatic compounds, a 30% decrease in nitrogen and 56% DOC, as well as a 40% and 62% reduction of BOD_5 and COD, respectively, thus improving the wastewater initial BOD_5/COD ratio (from 0.25 to 0.43). The better biodegradability conditions of the treated landfill leachate for the complex Fe(III)+EDTA was found. By applying the ferrioxalate reaction, the reductions were 56% decoloration, 35% aromatic compounds, whereas 26%, 33%, 30% and 56% decreases were found for nitrogen, DOC, BOD_5 and COD,

respectively. As the wastewater initial BOD₅/COD ratio increased from 0.25 to 0.39, it suggested that the biodegradability conditions were improved. Decoloration of 60% and reduction 50% in the aromatic compounds was achieved by employing the ferrictrate reaction, along with a 25% and 30% decrease in initial nitrogen and DOC concentrations, respectively. Keeping the BOD₅ 39% from COD, thereby the ratio BOD₅/COD was improved by 0.38 compared with the initial ratio (0.25), indicating that the final treated landfill leachate had better biodegradability conditions.

3.4 CONCLUSION

Conventional photo-Fenton reactions conducted in acid pH showed a very high decrease of the organic load during the acidification step, which was considered the major disadvantage of the process, and which can increase costs related to acidification and neutralization of the treated wastewater. The decrease in the organic load may be associated with the precipitation and/or volatilization of humic compounds, which was due to the production of foam and sludge. Employing Fe (III)-carboxylates like EDTA, oxalic acid and citric acid in photo-Fenton reactions, it was possible to provide sufficient amounts of catalytic ions in solution, and soften the solution pH to avoid precipitation and/or volatilization of the organic load, making oxidation possible. The best operational conditions were found to be pH 6.0 and 100 mg Fe L⁻¹, mediated by the EDTA as chelating agent. These conditions lead to the total decoloration and partial reduction of organic pollutants, which possibly improved the biodegradability conditions of the treated landfill leachate.

Acknowledgments

Diego R. Manenti (Manenti, D. R. 10-02-2017) *in memoriam*. The authors wish to thank the Araucaria Foundation, FAPERGS, CNPq (429116/2016-0) for financial support of this study.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES COMPLEMENTARES

Nota: Os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos resultados desta seção são os mesmos utilizados na seção 3.

4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON FERRO

Efluentes que apresentam elevada coloração absorvem irradiação em maior intensidade que outros de menor coloração, diminuindo o número de fótons transferidos para a solução e disponibilizados para ativar o catalisador, sendo necessário adicionar maiores quantidades de ferro para atingir as taxas de reações pretendidas (MALATO et al., 2009). Diante disto é conveniente investigar uma concentração de catalisador para efluentes com diferentes características de compostos que lhe conferem cor. Para isto, foram realizados testes variando a concentração do íon ferro (80; 100; 120 mg Fe L⁻¹) em cinéticas com pH da solução de 2,8 e 6,0, mediadas pelos diferentes complexantes de Fe(III), conforme é apresentado nas Figuras 10, 11 e 12.

Nos experimentos mediados em pH 2,8 não houve significativa redução de cor e absorbância em 254 nm imediatamente após a adição de ferro, entretanto confirma novamente um decaimento de cerca de 60% destes após a etapa de acidificação, devido a precipitação de alguns compostos orgânicos, como ácidos húmicos.

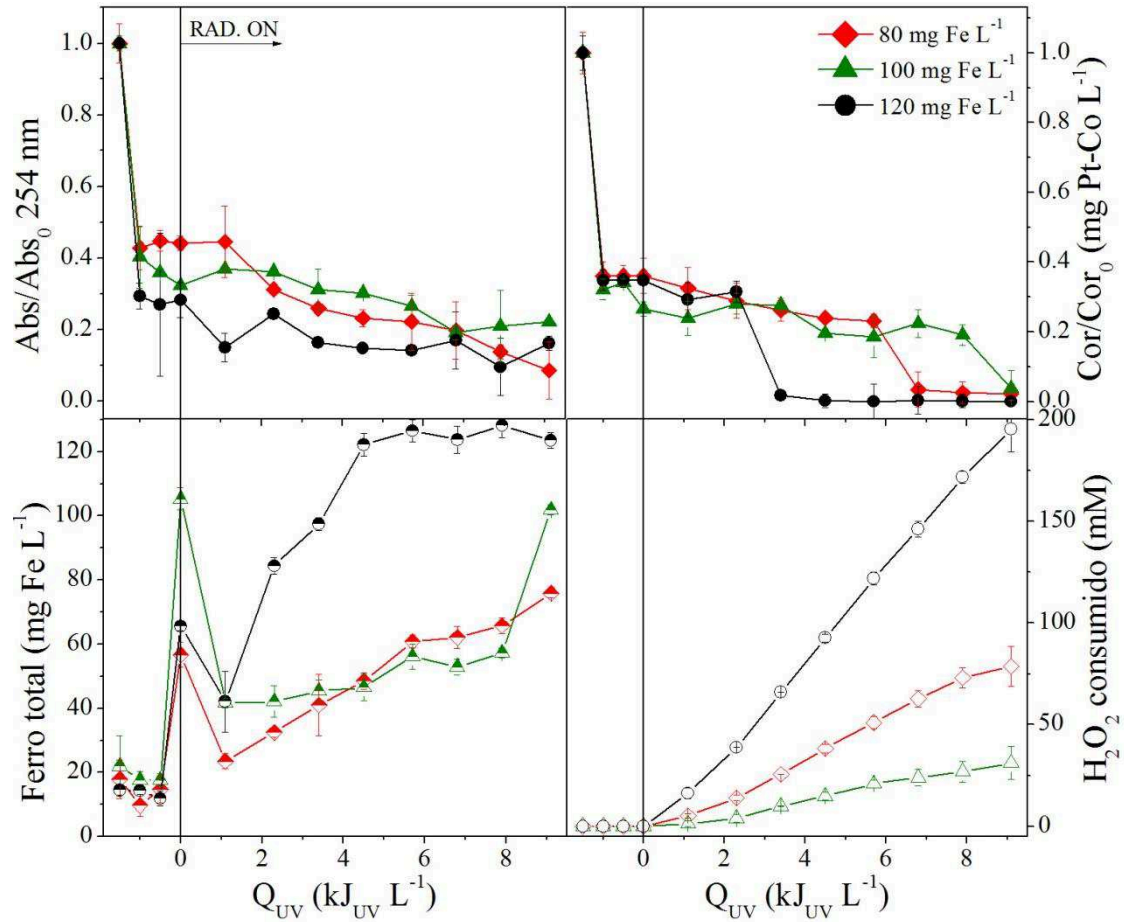


Figura 10 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação Fe(III)+EDTA em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L^{-1}).

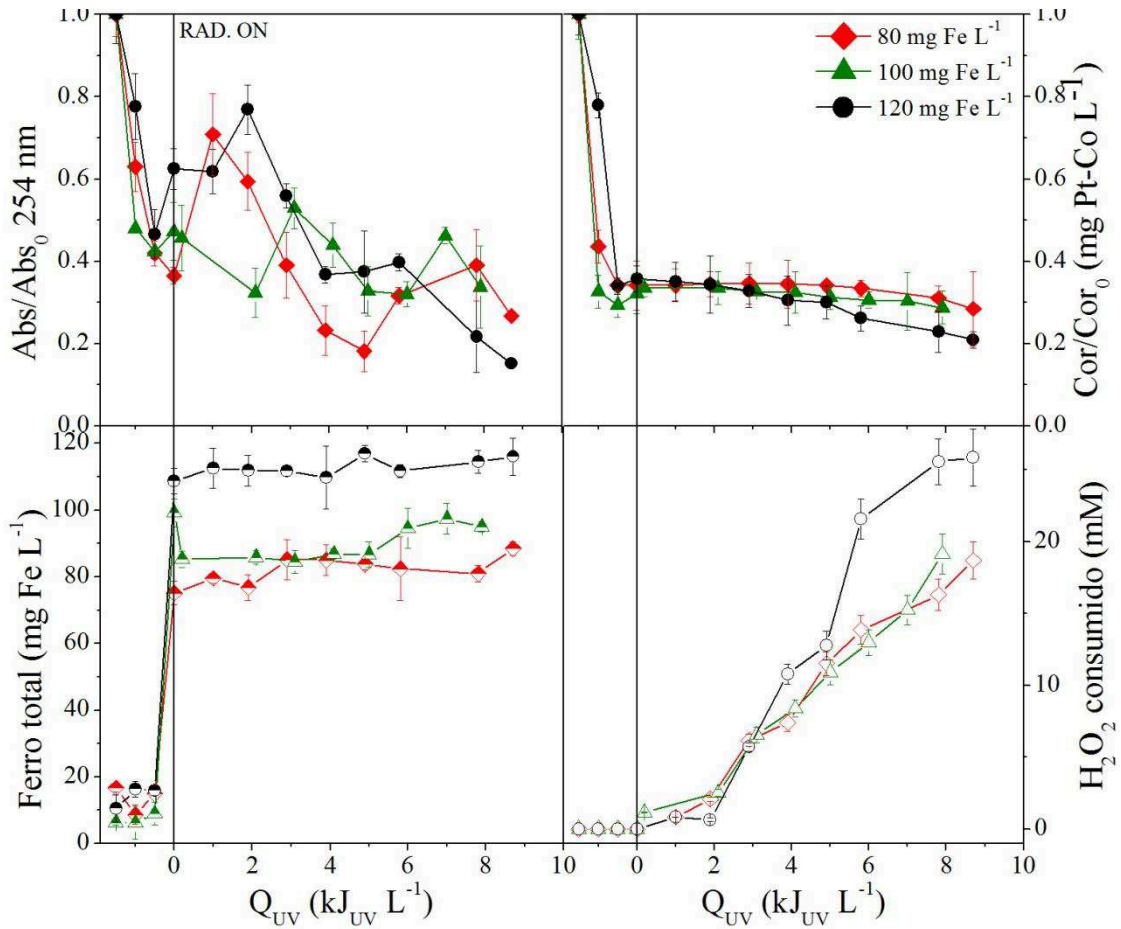


Figura 11 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferrioxalato em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L⁻¹).

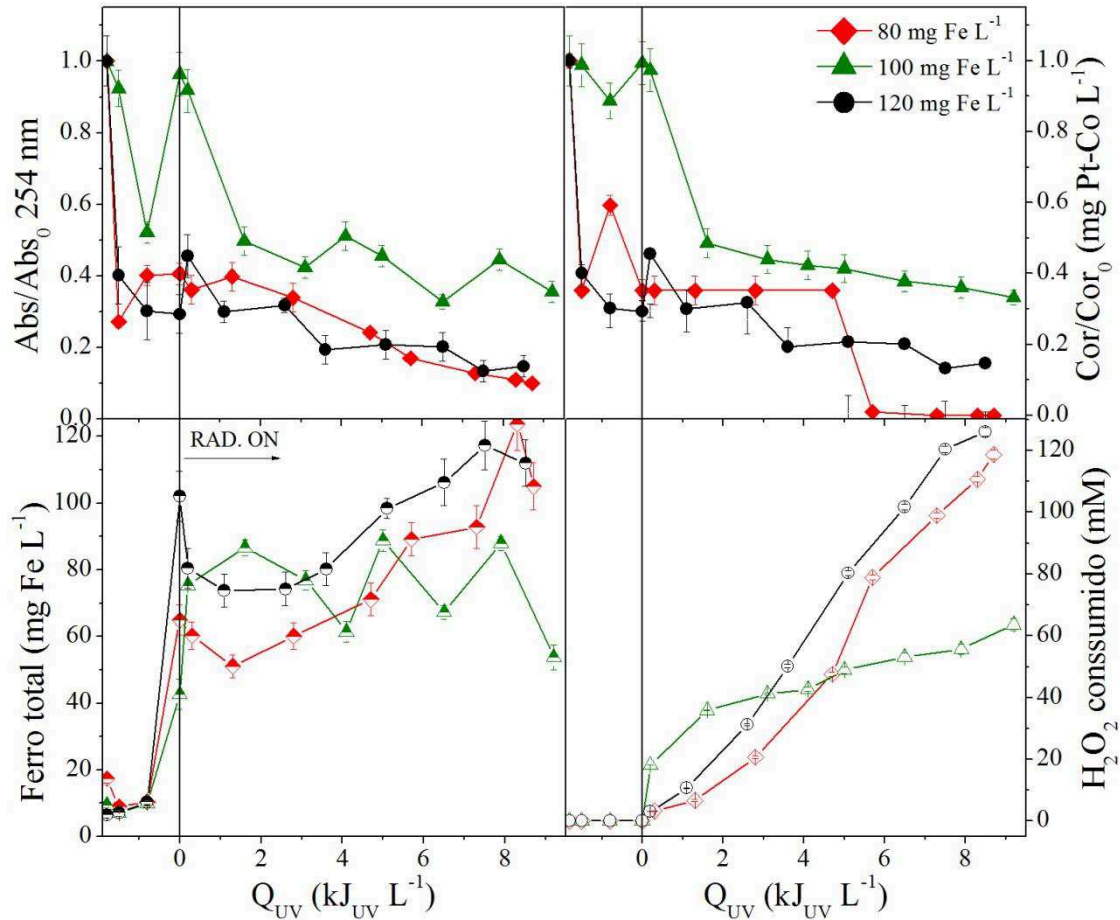


Figura 12 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferricitrato em pH da solução 2,8 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L⁻¹).

Como pode ser observado nas Figuras 10, 11 e 12, embora boa parte dos poluentes tenham sido removidos durante a acidificação, e diferentes concentrações de íon ferro não apresentaram efeitos relevantes de oxidação quando aplicado pH da solução 2,8, verificou-se que após cerca de 3 kJ_{UV} L⁻¹ uma parcela do restante dos poluentes sofre oxidação. Antes da intensificação das taxas de reação, é identificado um período de indução. Neste período de constância o íon ferro vai sendo solubilizado gradativamente. Durante a reação, este período caracteriza-se por um baixo consumo de H₂O₂ e baixas taxas de oxidação, seguido de elevada velocidade de reação logo que o catalisador é liberado (SOARES et al., 2014). Após um determinado período de reação, devido ao ataque oxidativo aos complexos formados com os poluentes e a fotodegradação do agente quelante, ocorre um decréscimo na concentração de catalisador. Contudo, ambas as reações alcançaram resultados similares, reduzindo cerca de 19% dos compostos que

absorvem em 254 nm e 30% de descoloração para EDTA; 30% de redução de Abs₂₅₄ nm e 10% de remoção da cor para ferrioxalato e 35% de redução de Abs₂₅₄ nm e 20% de remoção da cor para ácido cítrico.

As cinéticas mediadas em diferentes concentrações de catalisador, e pH da solução fixo em 6,0 estão apresentadas nas Figuras 13, 14 e 15.

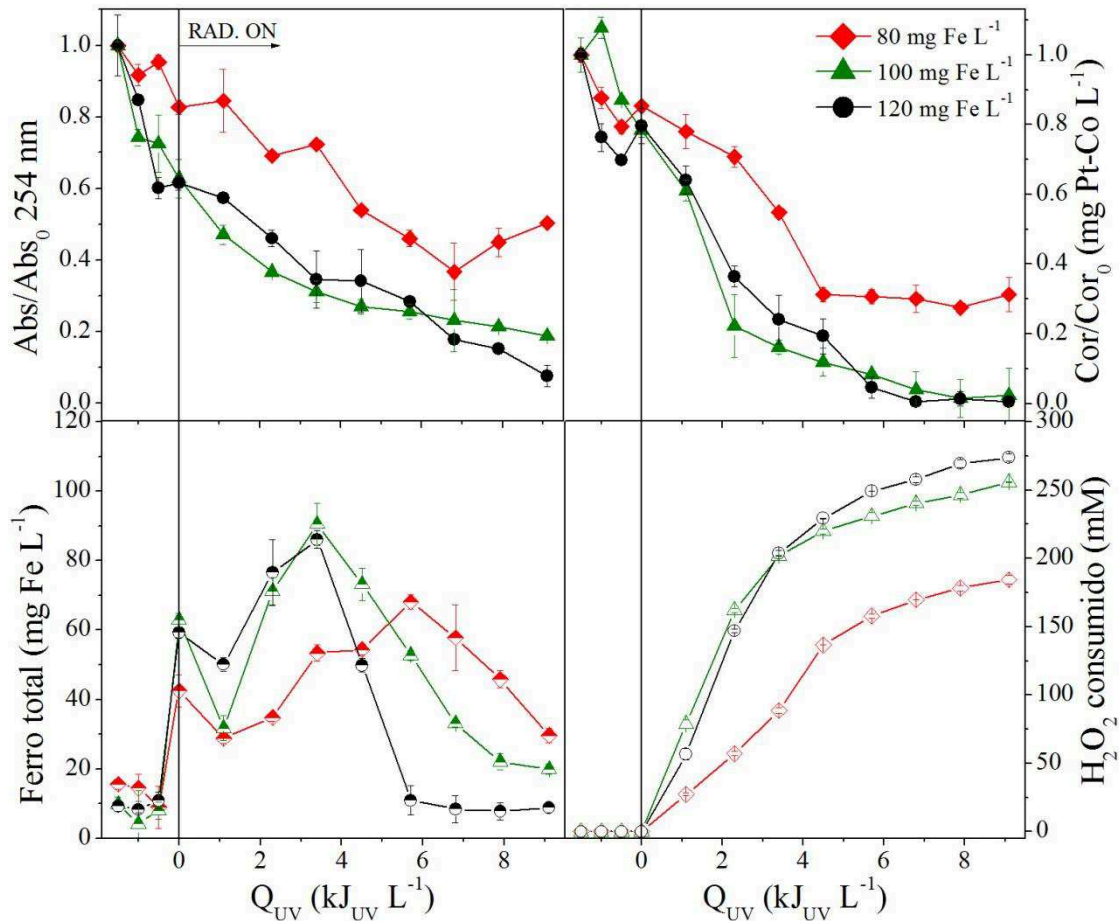


Figura 13 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação Fe(III)+EDTA em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L⁻¹).

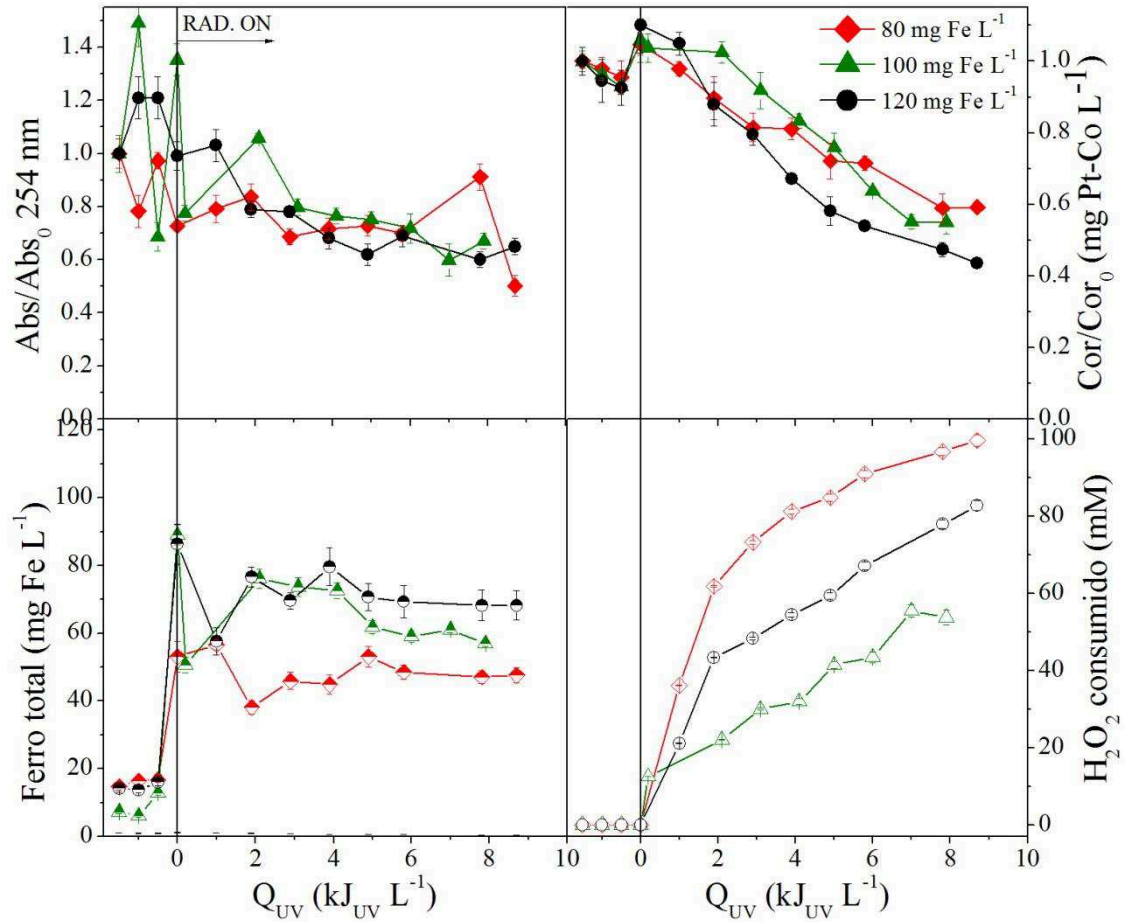


Figura 14 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferrioxalato em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L⁻¹).

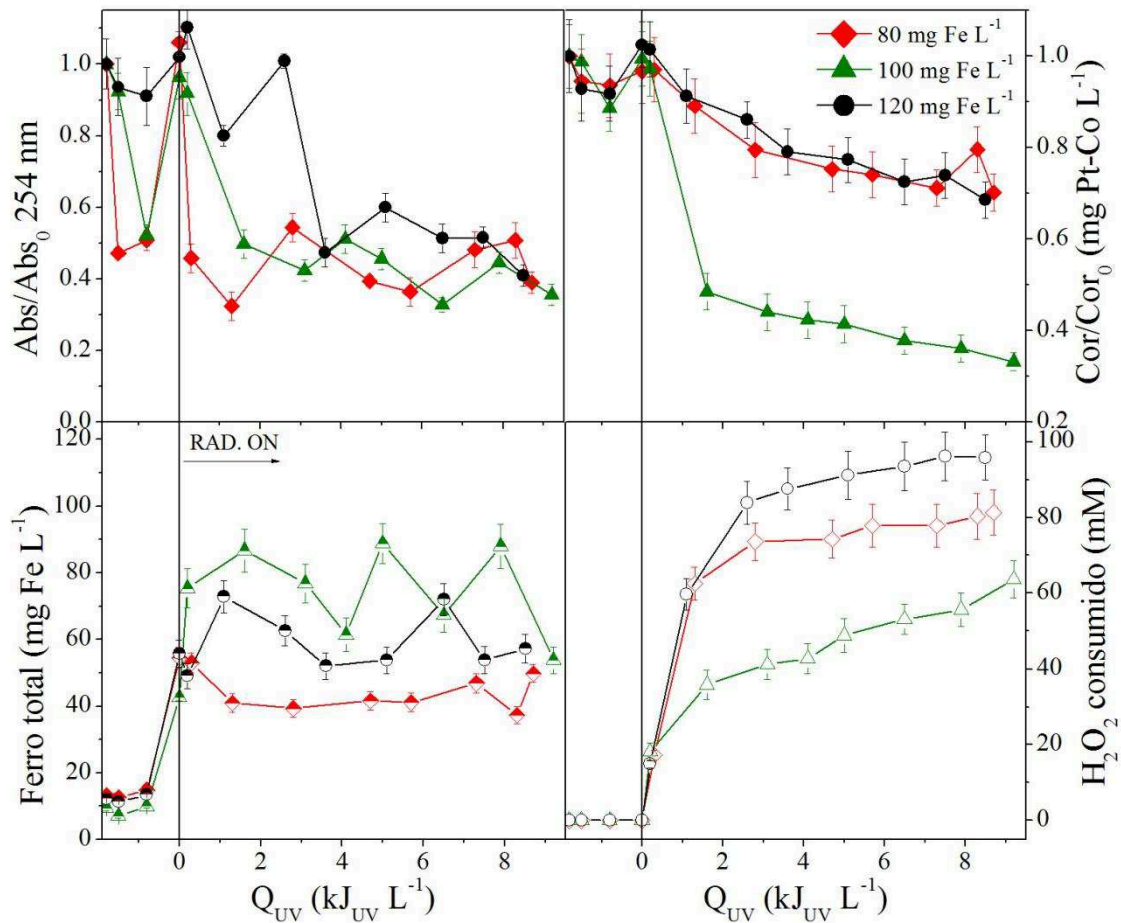


Figura 15 - Redução dos perfis de Abs 254 nm e cor empregando a reação ferricitrato em pH da solução 6,0 e diferentes concentrações de íons catalíticos de ferro (80; 100; 120 mg Fe L^{-1}).

Para as cinéticas em que foi empregado pH da solução 6,0, como pode ser observado nas Figuras 13, 14 e 15, concentrações de íon ferro em solução não foram superiores a 90 mg Fe L^{-1} , mesmo nas maiores concentrações adicionadas, o que pode ser atribuído a maior quantidade de compostos orgânicos presentes em solução que não foram abatidos durante a acidificação, e que formam complexos com o catalisador. Resultados similares foram encontrados por De Luca; Dantas; Esplugas, (2014), onde cerca de 70% de Fe(III) foi mantido em solução, enquanto que o restante precipitou. Mesmo sendo inferiores às concentrações encontradas em pH 2,8, esta quantidade de ferro dissolvido foi suficiente para que as taxas de oxidação favoráveis fossem alcançadas. Após determinado período de tempo de reação, que variou para cada ligante, as concentrações de ferro em solução tornaram a decrescer, principalmente para a reação que foi mediada com EDTA (Figura 15), isto pode estar relacionado a degradação dos ligantes, sendo que a

medida que estes são fotodegradados, ferro vai sendo liberado em solução vindo a complexar com subprodutos da reação. Ainda, com aumento de 20 mg Fe L⁻¹ em pH da solução 6,0, melhorou-se o potencial de oxidação em cerca de 30% sendo as concentrações de 100 e 120 mg Fe L⁻¹ de ferro as mais eficientes, proporcionando descoloração de 77% e remoção de 54% dos compostos aromáticos (Abs. 254 nm) para as reações mediadas com EDTA. Para as cinéticas mediadas com ácido oxálico possibilitou-se a remoção de 60% de cor e 50% de Abs 254 nm e para reações conduzidas com ácido cítrico, as taxas de redução foram de 60% de descoloração e 55% de redução de compostos aromáticos.

Após aproximadamente 6 kJ_{UV} L⁻¹ constantes e/ou pequenas taxas de reação são identificadas, neste ponto observa-se reduções de ferro em solução e consumo praticamente constante de H₂O₂, isso é devido a formação de complexos de ferro com ácidos carboxílicos de baixo peso molecular que são muito estáveis e demandam elevadas doses de energia para sua completa mineralização (MANENTI et al., 2014; SOARES et al., 2014).

Além disto, em virtude da maior quantidade de poluentes em solução em condições favoráveis para a reação, houve uma maior demanda de [•]OH, que por sua vez aumentaram o consumo de H₂O₂ estimados em aproximadamente 275 mM de H₂O₂ L⁻¹ para as concentrações de 100 e 120 mg Fe L⁻¹ e 185 mM de H₂O₂ L⁻¹ para 80 mg Fe L⁻¹ para complexos formados com EDTA. 100 mM de H₂O₂ L⁻¹; 50 mM de H₂O₂ L⁻¹ e 85 mM de H₂O₂ L⁻¹ para as concentrações de 80, 100 e 120 mg Fe L⁻¹ respectivamente, para complexos formados com ácido oxálico. E consumo de 80 mM de H₂O₂ L⁻¹; 65 mM de H₂O₂ L⁻¹ e 100 mM de H₂O₂ L⁻¹ para as concentrações de 80, 100 e 120 mg Fe L⁻¹ para complexos formados com ácido cítrico.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Lixiviados gerados em aterros sanitários devem receber tratamento adequado antes de serem dispostos no meio ambiente. Diante desta premissa, este trabalho investigou técnicas de tratamento passíveis de serem empregados ao tratamento destes efluentes. Dentre as técnicas de Processos de Oxidação Avançada estudadas em um reator em escala laboratorial para o tratamento de um LAS concentrado, o processo foto-Fenton mediado com agentes complexantes foi o que se mostrou mais adequado nas condições investigadas. Sendo que apenas a fotólise não foi capaz de reduzir a absorvância em 254 nm e a cor do LAS, bem como os processos empregados em pH ácidos (Fenton e foto-Fenton convencional) proporcionaram elevado abatimento da matéria orgânica nas etapas que antecederam o início da reação. Este abatimento pode ser atribuído à precipitação e volatilização de substâncias húmicas e fúlvicas.

Cinéticas foto-Fenton mediadas com ligantes orgânicos em pH da solução ácido também apresentaram essas características de precipitação e volatilização nas etapas que antecederam o início da reação, apresentando baixas cinéticas de degradação. Nas reações foto-Fenton em que houveram a formação dos complexos amenizou-se e/ou evitou-se este inconveniente da acidificação, possibilitando-se assim, favoráveis taxas de reação, o que melhorou a eficiência na degradação do LAS.

Em condições de pH neutro, independente da concentração de íons de ferro adicionados à reação, estes não foram convertidos totalmente em solução. Contudo, as cinéticas em pH neutro ou próximo operaram de forma a manter o catalisador em solução em quantidades suficientes para estabelecer os ciclos catalíticos da reação Fenton. Dentre os agentes complexantes estudados (EDTA, oxálico e citrato), o EDTA foi o que apresentou as melhores cinéticas de degradação, o que possivelmente melhorou as condições do LAS tratado. A formação do complexo Fe(III)+EDTA forneceu descoloração total da solução, decréscimo de 56% de carbono orgânico dissolvido e 62% de DQO. Possibilitando ainda melhorar as condições de biodegradabilidade mensuradas pela fração DBO_5/DQO .

Sendo assim, o processo foto-Fenton mediado com complexos de Fe(III) se mostrou eficiente para redução da carga orgânica do concentrado de lixiviado de

aterro sanitário, apresentando ainda potencial de integração com outras técnicas de tratamento que podem vir a ser aplicadas como etapa de polimento, como por exemplo, a integração com sistemas de tratamento biológico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-SALAM, M. M.; I. ABU-ZUID, G. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 579–586, jul. 2015.

ABIDA, O. et al. Impact of iron-complex (Fe(iii)-NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 5, n. 4, p. 395–402, 2006.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**, 2013. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2017

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, mar. 2015.

AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, abr. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8419**, 1992.

BAKRAOUY, H. et al. Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 621–630, jul. 2017.

BAUTISTA, P. et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, 2008.

B.C. FAUST; R.G. ZEPP. Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes-roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. p. 2517–2522, 1993.

BORBA, F. H. et al. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5, p. 653–661, mar. 2013.

BRASIL. 12305. Lei Federal n. 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos. . 2 ago. 2010.

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, 9 dez. 2009.

CHAUDHARI, L. B.; MURTHY, Z. V. P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 5, p. 1209–1217, maio 2010.

CHEMLAL, R. et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281–289, dez. 2014.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. v. 16, p. 659–718, 2001.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, jul. 2017.

CLESCERI, L.S. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC: [s.n.].

CONAMA 357. 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. 17 mar. 2005.

CONAMA 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasil. 13 maio 2011.

CONTRERA, R. C. et al. Ethanol addition as a strategy for start-up and acclimation of an AnSBBR for the treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 11, p. 1767–1777, nov. 2013.

DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715–723, maio 2004.

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

DE TORRES-SOCÍAS, E. et al. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 60–66, fev. 2015.

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

DIA, O. et al. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. **Chemosphere**, v. 168, p. 1136–1141, fev. 2017.

DIAS, I. N. et al. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and

sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302–313, jul. 2014.

DOUMIC, L. I. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86–96, out. 2015.

ERIC ACHANKENG. **Sustainability in Municipal Solid Waste Management in Bamenda and Yaounde, Cameroon**. Adelaide: University of Adelaide, 2004.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24A, p. 79–89, 1990.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. v. 65, p. 899–910, 1894.

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

GIANNAKIS, S. et al. Modeling and treatment optimization of pharmaceutically active compounds by the photo-Fenton process: The case of the antidepressant Venlafaxine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 818–828, fev. 2017.

GUPTA, A. et al. Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilisation stages. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 12, p. 1192–1199, 2014.

HAVUKAINEN, J. et al. Environmental impact assessment of municipal solid waste management incorporating mechanical treatment of waste and incineration in Hangzhou, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 453–461, jan. 2017.

HUANG, W. et al. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17–23, jul. 2012.

Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.). **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 4, p. A93, 1 abr. 1995.

ISO 6332. **Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.**, 1988.

JUNG, C. et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, jan. 2017a.

JUNG, C. et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, jan. 2017b.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, Y. **Aerobic Biological Treatment of Pre-Treated Landfill Leachate by Fed-Batch Operation**. [s.l: s.n.]. v. 33

KARI, F. G.; HILGER, S.; CANONICA, S. Determination of the Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 1008–1017, 1 abr. 1995.

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 646–654, nov. 2016.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235–1243, jun. 2004.

KIM, S.-M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, 1998.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KOCOT, P.; KAROCKI, A.; STASICKA, Z. Photochemistry of the Fe(III)–EDTA complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1–2, p. 176–183, abr. 2006.

KONA, R. et al. Regulatory effect of Fe-EDTA on mixotrophic cultivation of *Chlorella* sp. towards biomass growth and metabolite production. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1227–1234, nov. 2017.

KURNIAWAN, T.; LO, W.; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 28 fev. 2006.

LABIADH, L. et al. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 515–521, out. 2016.

LEE, S.; HUR, J. Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). **Chemosphere**, v. 149, p. 41–48, abr. 2016.

LEFEBVRE, E.; LEGUBE, B. Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse. **Water Research**, v. 27, n. 3, p. 433–447, 1 mar. 1993.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, mar. 1993.

LI, F.; WICHMANN, K.; HEINE, W. Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 960–964, fev. 2009.

LI, J. et al. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 1, p. 1–7, abr. 2010a.

LI, J. et al. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. **Chemosphere**, v. 146, p. 442–449, mar. 2016.

LI, W. et al. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 56–62, dez. 2010b.

LINDE, K.; JÖNSSON, A.-S. Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate. **Desalination**, v. 103, n. 3, p. 223–232, 1 dez. 1995.

LONG, Y. et al. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. **Chemosphere**, v. 167, p. 512–519, jan. 2017.

LÓPEZ, N. et al. Treatment of Diphenhydramine with different AOPs including photo-Fenton at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 112–120, jun. 2017.

MAHAMALLIK, P.; PAL, A. Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co(II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2886–2893, jun. 2017.

MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, set. 2009.

MANENTI, D. R. et al. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120–130, set. 2014.

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**, v. 266, p. 203–212, abr. 2015.

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

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, nov. 2014.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, maio 2017.

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, jul. 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 281–288, fev. 2012.

MOREIRA, F. C. 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, mar. 2017.

NAVEEN, B. P. et al. Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1–12, jan. 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 33–50, 17 mar. 2003.

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, p. 224–231, 2016.

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

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005.

NOWACK, B. Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 19, p. 4009–4016, 1 out. 2002.

NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 722–730, fev. 2006.

ORTEGA-GÓMEZ, E. et al. Principal parameters affecting virus inactivation by the solar photo-Fenton process at neutral pH and μ M concentrations of H₂O₂ and Fe^{2+/3+}. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 395–402, set. 2015.

OU, X. et al. Photocatalytic reaction by Fe(III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2–3, p. 382–388, jun. 2008.

OUMAR, D. et al. Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 477–483, out. 2016.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, maio 2017.

PIATKIEWICZ, W.; BIEMACKA, E.; SUCHECKA, T. A polish study: treating landfill leachate with membranes. **Filtration & separation**, v. 38, n. 6, p. 22–26, 2001.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

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

QI, G. et al. Impact assessment of intermediate soil cover on landfill stabilization by characterizing landfilled municipal solid waste. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 259–265, out. 2013.

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

ROBINSON, T. Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates. **Waste Management**, v. 63, p. 299–309, maio 2017.

SAFARZADEH-AMIRI ALI; BOLTON JAMES R.; CATER STEPHEN R. The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 1, n. 1, p. 18, 2017.

SARRIA, V. et al. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted–biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 3, p. 231–246, 2003.

SCIENCEDIRECT. **ScienceDirect**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 12 out. 2017

SERAGHNI, N. et al. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

SILLANPÄÄ, M. Environmental Fate of EDTA and DTPA. In: WARE, G. W. (Ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews**. New York, NY: Springer New York, 1997. p. 85–111.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1443–1460, jun. 2011.

SILLANPÄÄ, M.; OIKARI, A. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay. **Chemosphere**, v. 32, n. 8, p. 1485–1497, 1 abr. 1996.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2–3, p. 187–192, set. 2007.

SILVA, T. F. C. V. et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, jul. 2013a.

SILVA, T. F. C. V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification–denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial – Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6167–6186, out. 2013b.

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**, v. 164, p. 32–40, dez. 2015.

SILVA, T. F. C. V. et al. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, jan. 2016.

SILVA, T. 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, jan. 2017.

SOARES, P. A. et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932–945, jan. 2014.

SOUZA, B. S. et al. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalysis Today**, v. 209, p. 201–208, jun. 2013.

SUI, Q. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 99–108, fev. 2017.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron (III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322–327, 1992.

TANDY, S. et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 937–944, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. v. 3, 2004.

TRABELSI, I. et al. Coupling of anoxic and aerobic biological treatment of landfill leachate. **Desalination**, v. 246, n. 1–3, p. 506–513, set. 2009.

TREBOUET, D. et al. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2935–2942, 2001.

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

VEDRENNE, M. et al. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205–206, p. 208–215, fev. 2012.

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

VILAR, V. J. P. et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2647–2658, abr. 2011.

VILAR, V. J. P. et al. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**, v. 86, n. 11, p. 3301–3315, nov. 2012.

VOGEL, D.; BILITEWSKI, B.; NGHIEM, L. D. Membrane fouling in the nanofiltration of landfill leachate and its impact on trace contaminant removal. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 1, n. 4, p. 338–350, 2007.

WANG, H. et al. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV). **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 244–251, abr. 2017.

WANG, L. et al. Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis- Fenton process: Process optimization and column experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 460–467, nov. 2016.

WELLER, C.; HORN, S.; HERRMANN, H. **Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis**. [s.l: s.n.]. v. 255

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Alphabetical list of EHCs - International Programme on Chemical Safety**, [s.d.]. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_alphabetical/en/>. Acesso em: 7 jun. 2017

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, abr. 2006.

YAHMED, A. B. et al. Microbial characterization during aerobic biological treatment of landfill leachate (Tunisia). **Desalination**, v. 246, n. 1–3, p. 378–388, set. 2009.

YOUCAI, Z.; ZIYANG, L. Leachate Pollution Control Technology at Sanitary Landfill. In: **Pollution Control and Resource Recovery**. [s.l.] Elsevier, 2017a. p. 147–226.

YOUCAI, Z.; ZIYANG, L. Leachate Pollution Control Technology at Sanitary Landfill. In: **Pollution Control and Resource Recovery**. [s.l.] Elsevier, 2017b. p. 147–226.

ZEPP, R. G.; CLINE, D. M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 359–366, 1977.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 313–319, 1992.

ZHANG, Y. et al. Comparison of Nitrilotriacetic Acid and [S,S]-Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid in UV-Fenton for the Treatment of Oil Sands Process-Affected Water at Natural pH. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 19, p. 10535–10544, 4 out. 2016.

ZHOU, T. et al. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 932–939, fev. 2011.

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

ZUO, Y. **Photochemistry of iron(III)/iron(II) complexes in atmospheric liquid phases and its environmental significance. formation of hydrogen peroxide and oxidation of oxalic acid and other atmospheric pollutants**. [s.l.] ETH Zurich, 1992.

ABD EL-SALAM, M. M.; I. ABU-ZUID, G. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 579–586, jul. 2015.

ABIDA, O. et al. Impact of iron-complex (Fe(III)-NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 5, n. 4, p. 395–402, 2006.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**, 2013. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2017

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, mar. 2015.

AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, abr. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8419**, 1992.

BAKRAOUY, H. et al. Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 621–630, jul. 2017.

BAUTISTA, P. et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, 2008.

B.C. FAUST; R.G. ZEPP. Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes-roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. p. 2517–2522, 1993.

BORBA, F. H. et al. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5, p. 653–661, mar. 2013.

BRASIL. 12305. Lei Federal n. 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos. . 2 ago. 2010.

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, 9 dez. 2009.

CHAUDHARI, L. B.; MURTHY, Z. V. P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 5, p. 1209–1217, maio 2010.

CHEMLAL, R. et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281–289, dez. 2014.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. v. 16, p. 659–718, 2001.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, jul. 2017.

CLESCERI, L.S. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC: [s.n.].

CONAMA 357. 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. 17 mar. 2005.

CONAMA 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasil. 13 maio 2011.

CONTRERA, R. C. et al. Ethanol addition as a strategy for start-up and acclimation of an AnSBBR for the treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 11, p. 1767–1777, nov. 2013.

DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715–723, maio 2004.

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

DE TORRES-SOCÍAS, E. et al. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 60–66, fev. 2015.

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

DIA, O. et al. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. **Chemosphere**, v. 168, p. 1136–1141, fev. 2017.

DIAS, I. N. et al. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302–313, jul. 2014.

DOUMIC, L. I. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86–96, out. 2015.

ERIC ACHANKENG. **Sustainability in Municipal Solid Waste Management in Bamenda and Yaounde, Cameroon**. Adelaide: University of Adelaide, 2004.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24A, p. 79–89, 1990.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. v. 65, p. 899–910, 1894.

FOLIN, O.; CIOCALTEAU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteíns. v. 73, p. 627–650, 1927.

GIANNAKIS, S. et al. Modeling and treatment optimization of pharmaceutically active compounds by the photo-Fenton process: The case of the antidepressant Venlafaxine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 818–828, fev. 2017.

GUPTA, A. et al. Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilisation stages. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 12, p. 1192–1199, 2014.

HAVUKAINEN, J. et al. Environmental impact assessment of municipal solid waste management incorporating mechanical treatment of waste and incineration in Hangzhou, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 453–461, jan. 2017.

HUANG, W. et al. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17–23, jul. 2012.

Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.). **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 4, p. A93, 1 abr. 1995.

ISO 6332. **Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.**, 1988.

JUNG, C. et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, jan. 2017a.

JUNG, C. et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, jan. 2017b.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, Y. **Aerobic Biological Treatment of Pre-Treated Landfill Leachate by Fed-Batch Operation.** [s.l: s.n.]. v. 33

KARI, F. G.; HILGER, S.; CANONICA, S. Determination of the Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 1008–1017, 1 abr. 1995.

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 646–654, nov. 2016.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235–1243, jun. 2004.

KIM, S.-M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, 1998.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KOCOT, P.; KAROCKI, A.; STASICKA, Z. Photochemistry of the Fe(III)–EDTA complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1–2, p. 176–183, abr. 2006.

KONA, R. et al. Regulatory effect of Fe-EDTA on mixotrophic cultivation of *Chlorella* sp. towards biomass growth and metabolite production. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1227–1234, nov. 2017.

KURNIAWAN, T.; LO, W.; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 28 fev. 2006.

LABIADH, L. et al. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 515–521, out. 2016.

LEE, S.; HUR, J. Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). **Chemosphere**, v. 149, p. 41–48, abr. 2016.

LEFEBVRE, E.; LEGUBE, B. Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse. **Water Research**, v. 27, n. 3, p. 433–447, 1 mar. 1993.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, mar. 1993.

LI, F.; WICHMANN, K.; HEINE, W. Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 960–964, fev. 2009.

LI, J. et al. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 1, p. 1–7, abr. 2010a.

LI, J. et al. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. **Chemosphere**, v. 146, p. 442–449, mar. 2016.

LI, W. et al. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 56–62, dez. 2010b.

LINDE, K.; JÖNSSON, A.-S. Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate. **Desalination**, v. 103, n. 3, p. 223–232, 1 dez. 1995.

LONG, Y. et al. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. **Chemosphere**, v. 167, p. 512–519, jan. 2017.

LÓPEZ, N. et al. Treatment of Diphenhydramine with different AOPs including photo-Fenton at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 112–120, jun. 2017.

MAHAMALLIK, P.; PAL, A. Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co(II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2886–2893, jun. 2017.

MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, set. 2009.

MANENTI, D. R. et al. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120–130, set. 2014.

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**, v. 266, p. 203–212, abr. 2015.

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

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, nov. 2014.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, maio 2017.

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, jul. 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 281–288, fev. 2012.

MOREIRA, F. C. 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, mar. 2017.

NAVEEN, B. P. et al. Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1–12, jan. 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 33–50, 17 mar. 2003.

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, p. 224–231, 2016.

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

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 31 mar. 2005.

NOWACK, B. Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 19, p. 4009–4016, 1 out. 2002.

NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 722–730, fev. 2006.

ORTEGA-GÓMEZ, E. et al. Principal parameters affecting virus inactivation by the solar photo-Fenton process at neutral pH and μ M concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺/3⁺. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 395–402, set. 2015.

OU, X. et al. Photocatalytic reaction by Fe(III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2–3, p. 382–388, jun. 2008.

OUMAR, D. et al. Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 477–483, out. 2016.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, maio 2017.

PIATKIEWICZ, W.; BIEMACKA, E.; SUCHECKA, T. A polish study: treating landfill leachate with membranes. **Filtration & separation**, v. 38, n. 6, p. 22–26, 2001.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3⁺)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

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

QI, G. et al. Impact assessment of intermediate soil cover on landfill stabilization by characterizing landfilled municipal solid waste. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 259–265, out. 2013.

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

ROBINSON, T. Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates. **Waste Management**, v. 63, p. 299–309, maio 2017.

SAFARZADEH-AMIRI ALI; BOLTON JAMES R.; CATER STEPHEN R. The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 1, n. 1, p. 18, 2017.

SARRIA, V. et al. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted–biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 3, p. 231–246, 2003.

SCIENCEDIRECT. **ScienceDirect**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 12 out. 2017

SERAGHNI, N. et al. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

SILLANPÄÄ, M. Environmental Fate of EDTA and DTPA. In: WARE, G. W. (Ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews**. New York, NY: Springer New York, 1997. p. 85–111.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1443–1460, jun. 2011.

SILLANPÄÄ, M.; OIKARI, A. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay. **Chemosphere**, v. 32, n. 8, p. 1485–1497, 1 abr. 1996.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2–3, p. 187–192, set. 2007.

SILVA, T. F. C. V. et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, jul. 2013a.

SILVA, T. F. C. V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification–denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial – Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6167–6186, out. 2013b.

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**, v. 164, p. 32–40, dez. 2015.

SILVA, T. F. C. V. et al. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, jan. 2016.

SILVA, T. 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, jan. 2017.

SOARES, P. A. et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932–945, jan. 2014.

SOUZA, B. S. et al. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalysis Today**, v. 209, p. 201–208, jun. 2013.

SUI, Q. et al. Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 99–108, fev. 2017.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron (III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322–327, 1992.

TANDY, S. et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 937–944, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. v. 3, 2004.

TRABELSI, I. et al. Coupling of anoxic and aerobic biological treatment of landfill leachate. **Desalination**, v. 246, n. 1–3, p. 506–513, set. 2009.

TREBOUET, D. et al. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2935–2942, 2001.

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

VEDRENNE, M. et al. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205–206, p. 208–215, fev. 2012.

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

VILAR, V. J. P. et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2647–2658, abr. 2011.

VILAR, V. J. P. et al. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**, v. 86, n. 11, p. 3301–3315, nov. 2012.

VOGEL, D.; BILITEWSKI, B.; NGHIEM, L. D. Membrane fouling in the nanofiltration of landfill leachate and its impact on trace contaminant removal. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 1, n. 4, p. 338–350, 2007.

WANG, H. et al. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV). **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 244–251, abr. 2017.

WANG, L. et al. Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis- Fenton process: Process optimization and column experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 460–467, nov. 2016.

WELLER, C.; HORN, S.; HERRMANN, H. **Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis**. [s.l: s.n.]. v. 255

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Alphabetical list of EHCs - International Programme on Chemical Safety**, [s.d.]. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_alphabetical/en/>. Acesso em: 7 jun. 2017

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, abr. 2006.

YAHMED, A. B. et al. Microbial characterization during aerobic biological treatment of landfill leachate (Tunisia). **Desalination**, v. 246, n. 1–3, p. 378–388, set. 2009.

YOUCAI, Z.; ZIYANG, L. Leachate Pollution Control Technology at Sanitary Landfill. In: **Pollution Control and Resource Recovery**. [s.l.] Elsevier, 2017a. p. 147–226.

YOUCAI, Z.; ZIYANG, L. Leachate Pollution Control Technology at Sanitary Landfill. In: **Pollution Control and Resource Recovery**. [s.l.] Elsevier, 2017b. p. 147–226.

ZEPP, R. G.; CLINE, D. M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 359–366, 1977.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 313–319, 1992.

ZHANG, Y. et al. Comparison of Nitrilotriacetic Acid and [S,S]-Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid in UV-Fenton for the Treatment of Oil Sands Process-Affected Water at Natural pH. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 19, p. 10535–10544, 4 out. 2016.

ZHOU, T. et al. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 932–939, fev. 2011.

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

ZUO, Y. **Photochemistry of iron(III)/iron(II) complexes in atmospheric liquid phases and its environmental significance. formation of hydrogen peroxide and oxidation of oxalic acid and other atmospheric pollutants.** [s.l.] ETH Zurich, 1992.