

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA
POR COMPLEXOS FERRICITRATO PARA O
TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TAÍS REGINA DIEL

CERRO LARGO – RS

2015

TAÍS REGINA DIEL

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA
POR COMPLEXOS FERRICITRATO PARA O
TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

CERRO LARGO - RS

2015

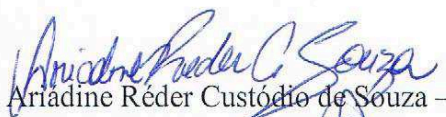
**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA POR COMPLEXOS
FERRICITRATO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

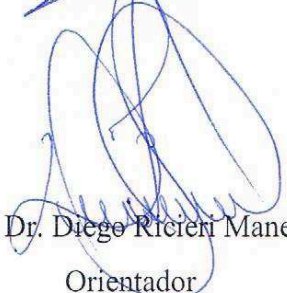
Aprovado em 03 de dezembro de 2015



Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS/Campus Cerro Largo-RS



Prof(a). Msc(a). Ariadine Réder Custódio de Souza – UNIOESTE/Campus Toledo - PR



Prof. Dr. Diego Riciem Manenti
Orientador

CERRO LARGO – RS

2015

*Aos meus pais Claudio José Diel e Mari
Marques dos Santos Diel por sempre
terem acreditado e incentivado meus
ideais.*

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais Claudio José Diel e Mari Marques dos Santos Diel pelo incentivo e incansável auxílio sob todas as formas e em todos os momentos, além de serem os principais responsáveis por esta conquista.

Ao meu companheiro Maikel Habitzreuter pelo amor, força, amizade, incentivo, compreensão e palavras de carinho.

Aos meus avós e familiares que se fizeram presente nessa importante fase da minha vida.

Ao prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela oportunidade, orientação, incentivo, ensinamento, confiança e dedicação incondicional para a realização deste trabalho.

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

À colega e amiga Jandira Leichtweis, pelo auxílio, dedicação, amizade e disponibilidade.

As colegas Adriane Lys de Souza, Édina Jaíne Fernandes, Carolina Becker da Silva e Francine Bueno por contribuírem na realização das análises e experimentos.

Aos amigos e colegas do curso de Engenharia Ambiental, pelas alegrias, incentivo e apoio constante.

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

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

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, campus de Toledo/PR, por disponibilizar a Central analítica.

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

SUMÁRIO

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Equações	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1. Introdução	1
2. Objetivos.....	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. Referencial Teórico.....	4
3.1. Resíduos Sólidos Urbanos	4
3.2. Aterro Sanitário	6
3.3. Lixiviado de Aterro Sanitário	7
3.4. Tratamento do Lixiviado de Aterro Sanitário.....	10
3.4.1. Processos Biológicos	10
3.4.2. Processos físico-químicos	11
3.4.3. Processos integrados.....	14
3.4.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	14
3.4.5. Processo foto-Fenton	16
3.4.6. Reação foto-Fenton mediada com complexos ferricarboxílicos	18
4. Materiais e Métodos	21
4.1. Amostras de lixiviado.....	21

4.2. Reagentes e solventes	22
4.3. Foto-reator	23
4.4. Procedimento experimental	24
4.5. Determinações analíticas	25
5. Resultados e Discussões.....	27
5.1. Caracterização do lixiviado concentrado.....	27
5.2. Tratamento do LAS utilizando diferentes POAs	28
5.3. Estudo da reação foto-Fenton com ferricitrato	30
5.3.1. Influência do pH da solução na reação ferricitrato	30
5.3.2. Influência da concentração do íon ferro na reação ferricitrato	32
5.4. Tratamento do lixiviado pré tratado utilizando a reação ferricitrato	34
5.5. Análises dos custos com reagentes	36
6. Conclusões	38
7. Referências Bibliográficas.....	39
8. Sítios Acessados.....	51
Anexo	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Esquema dos sistema foto-catalítico	23
Figura 5.1. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações Fenton , foto-Fenton, fotólise e ferricitrato com pH 2,8 e 6,0. Condições operacionais: 100 mg Fe L^{-1} , pH 2,8 e 15-45 °C.....	29
Figura 5.2. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato com pH 2,8, 3,5, 4,0, 5,0 e 6,0. Condições operacionais: 100 mg Fe L^{-1} , pH 2,8, 3,5, 4,0, 5,0 e 6,0 e 15-45 °C.....	31
Figura 5.3. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato com pH 6,0. Condições operacionais: 80, 100 e 120 mg Fe L^{-1} , pH 6,0 e 15-45 °C.....	32
Figura 5.4. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato com pH 2,8. Condições operacionais: 80, 100 e 120 mg Fe L^{-1} , pH 2,8 e 15-45 °C.....	34
Figura 5.5. Perfis de degradação do LAS utilizando a reação ferricitrato mediada em pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L^{-1} , sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H_2O_2 consumido; (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm; (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) concentrações de DBO_5 , DQO e a relação DBO_5/DQO , em função da quantidade de energia UV requerida.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos resíduos sólidos urbanos quanto à periculosidade	5
Tabela 3.2. Eficácia dos tratamentos de lixiviado de aterro sanitário	12
Tabela 4.1. Caracterização do lixiviado bruto	22
Tabela 5.1. Caracterização do LAS pré-tratado pela osmose reversa	27
Tabela 5.2. Preços dos reagentes utilizados na reação ferricitrato	36
Tabela 5.3. Consumo de reagentes associados aos custos da reação para cada pH da solução estudado	37
Tabela 5.4. Custos associados a diferentes concentrações de íon ferro.....	37

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1. Mecanismo da reação foto-Fenton.....	17
Equação 3.2. Mecanismo da reação foto-Fenton.....	17
Equação 3.3. Mecanismo da reação foto-Fenton.....	17
Equação 3.4. Mecanismo da reação foto-Fenton.....	17
Equação 3.5. Mecanismo da reação ferricitrato	20
Equação 3.6. Mecanismo da reação ferricitrato	20
Equação 3.7. Mecanismo da reação ferricitrato	20
Equação 3.8. Mecanismo da reação ferricitrato	20
Equação 4.1. Quantidade de energia UV acumulada	24

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnica
<i>ABRELPE</i>	Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
<i>COD</i>	Carbono Orgânico Dissolvido
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>CONSEMA</i>	Conselho Estadual do Meio Ambiente
<i>COT</i>	Carbono Orgânico Total
<i>CPC</i>	Coletor Parabólico Concentrador
<i>DBO₅</i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>FeCl₃. 6H₂O</i>	Cloreto de Ferro hexa-hidratado
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de Hidrogênio
<i>LAS</i>	Lixiviado de Aterro Sanitário
<i>NTD</i>	Nitrogênio Total Dissolvido
<i>OD</i>	Oxigênio Dissolvido
<i>•OH</i>	Radical Hidroxila
<i>•O₂H</i>	Radical Hidroperoxila
<i>PERS</i>	Plano Estadual de Resíduos Sólidos
<i>PF</i>	Processo Fenton
<i>PPF</i>	Processo foto-Fenton
<i>PNRS</i>	Política Nacional de Resíduos Sólidos
<i>POA</i>	Processo Oxidativo Avançado
<i>Q_{UV}</i>	Quantidade de energia UV acumulada por litro de efluente tratado
<i>RS</i>	Resíduos Sólidos
<i>RSU</i>	Resíduos Sólidos Urbanos
<i>SF</i>	Sólidos Fixos
<i>SST</i>	Sólidos Suspensos Totais
<i>SSD</i>	Sólidos Suspensos Dissolvidos
<i>SSV</i>	Sólidos Suspensos Voláteis
<i>λ_{máx}</i>	Comprimento de Onda de Máxima Absorção

RESUMO

Taís Regina Diel. Estudo da reação foto-Fenton induzida por complexos ferricitrato para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a reação foto-Fenton induzida por complexos de ferricitrato para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (LAS), bem como, avaliar a eficiência de diferentes reações foto-Fenton e suas derivações (fotólise, Fenton, foto-Fenton e ferricitrato) na remoção dos compostos aromáticos e descoloração. Os principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução (2,8 – 6,0), as concentrações dos reagentes íon de ferro (80, 100 e 120 mg Fe L⁻¹) e ácido cítrico, consumo de H₂O₂ e quantidade de energia UV requerida foram avaliadas utilizando um foto-reator de escala laboratorial operando em sistema batelada, beneficiado com irradiação UV Vis artificial. Todas as reações testadas, exceto a fotólise, foram eficientes na remoção da absorvância a 254 nm e descoloração. No entanto, as reações utilizando pH da solução 2,8 foram limitadas devido à alguns inconvenientes tais como: precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos na etapa de acidificação e a formação de complexos de ferro com poluentes orgânicos presentes no LAS. Com isto, verifica-se que estes resultados não foram referentes a foto-oxidação, e sim à fase inicial de acidificação seguida por uma simples transferência de fases. Contudo, utilizando o complexo ferricitrato, foi possível obter elevadas eficiências de degradação com o pH da solução neutro e próximos, eliminando as etapas de acidificação. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o pH da solução 6,0, pois este, possibilita a permanência dos poluentes na solução e disponíveis para oxidação, além de manter os íons ferrosos dissolvidos. Nestas condições, foram obtidos cerca de 70% e 65% de descoloração e redução dos compostos aromáticos, respectivamente, consumindo aproximadamente 64 mM de H₂O₂ e requerendo cerca de 9 kJ_{UV} L⁻¹. Além disto, as reduções do conteúdo orgânico tais como a DQO (≈ 39%), o carbono orgânico dissolvido (COD) (≈ 30%) e o nitrogênio total dissolvido (NTD) (≈ 25%) foram satisfatórias; mantendo-se a DBO₅, o que provavelmente melhora as condições tratadas em termos de biodegradabilidade do LAS (DBO₅/DQO).

Palavras-Chave: Lixiviados de aterro sanitário, Processos de Oxidação Avançada (POA), Reação foto-Fenton, Complexos ferricarboxílicos.

ABSTRACT

Taís Regina Diel. Study of the photo-Fenton reaction induced by ferrictrate complex to the treatment of sanitary landfill leachate.

Photo-Fenton reactions induced by ferrictrate complex applied to the treatment of sanitary landfill leachate (SLL), was studied. Using a lab-scale photo-reactor with artificial UV-light source, photo-Fenton reactions and derivations (photolysis, Fenton, photo-Fenton and ferrictrate), on the decolourisation and aromatic compounds removal were evaluated. Such reactions mediated at a pH of the solution 2.8, present some limitations such as: (i) precipitation and/or volatilization of humic acids in acidification steps, (ii) a partial precipitation of ferric ions complex with the organic pollutants present in SLL; resulting in absorbance removal at 254 nm as well as decolourisation, not represented effective oxidations. However, using ferrictrate reaction mediated by pH of the solution 6, was possible eliminated the acidification step, keeping the pollutants and iron ion soluble resulting in best oxidations rate. Probably due the stability and solubility associated to ferricarboxylates such as ferrictrate, as well as the increase of photo-sensibility. After, the main operating parameters of ferrictrate reaction such as pH of the solution, iron(III):citric acid concentrations, H_2O_2 consumed and amount of energy UV required were investigated. The best results were obtained using: pH of the solution 6.0, 100 mg Fe(III):citric acid, consuming approximately 64 mM of H_2O_2 and $\approx 9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ required; leading a $\approx 70\%$ and 65% decolourisation and aromatic compounds removal, respectively. In such conditions, the efficiencies of organic contents reduction as: COD ($\approx 39\%$), dissolved organic carbon (DOC) ($\approx 30\%$) and total dissolved nitrogen (TDN) ($\approx 25\%$) were satisfactory, and maintaining BOD_5 ($\approx 30\%$) probably improving the treated in terms of SLL-biodegradability (BOD_5/COD ratio).

Keywords: Sanitary landfill leachate, Advanced Oxidation Processes (AOP), Photo-Fenton process, Ferricarboxylates complex.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional exagerado nas últimas décadas aliado ao crescente desenvolvimento das atividades humanas, tem sido um dos grandes responsáveis pelo problemas ambientais do século. Como consequência, tem-se gerado um quadro de contínua aceleração da produção de resíduos. A grande quantidade e variabilidade da composição destes resíduos, que incluem uma variedade de substâncias químicas tóxicas e de micro-organismos patogênicos, estão diretamente relacionadas com o modo de vida da população, condição sócio-econômica e a facilidade de acesso aos bens de consumo.

Devido às características da composição dos resíduos serem altamente poluidoras, e se não tratados de maneira correta, podem representar um sério risco à saúde humana e ao meio ambiente e, por essa razão, é um imperativo o crescimento da preocupação a respeito dos riscos potenciais da destinação final de resíduos sólidos. Diante deste fato, houve um aumento na deliberação e no desenvolvimento de políticas e tecnologias em relação à gestão e ao gerenciamento dos resíduos sólidos gerados, com o objetivo de minimizar os impactos ocasionados pelos mesmos.

Em função do problema associado ao tratamento e à disposição final de resíduos sólidos, diversas alternativas sustentáveis têm sido propostas. Entre as soluções sanitária e ambientalmente adequadas, disponíveis para a realização da disposição e tratamento de resíduos, estão os aterros sanitários, uma vez que esse método apresenta como vantagem o baixo custo econômico.

Embora o aterro sanitário seja considerado uma solução segura para o tratamento de resíduos, esta técnica gera subprodutos como o chorume ou lixiviado que causam impactos ambientais significativos. O lixiviado de aterro sanitário (LAS) caracteriza-se pelo alto potencial de contaminação. Em geral, apresenta como características altas concentrações de N-amoniaco, DBO, conteúdo orgânico e de substâncias recalcitrantes que são de difícil degradação. O lixiviado oferece riscos ao solo, as águas superficiais e subterrâneas, e também, oferece riscos à saúde pública, precisando ser devidamente tratado antes de qualquer forma de despejo.

Outra característica do lixiviado é a sua variabilidade e complexidade química, ambas dificultam o seu tratamento por técnicas convencionais. Por esta razão, é necessário desenvolver tecnologias alternativas e sistemas eficientes para o tratamento

baseados em processos como: processos biológicos, tratamentos físico-químicos e filtração por membranas ou a combinação entre ambos, afim de degradar os poluentes e seus diversos produtos intermediários. Os métodos de oxidação biológica são as técnicas mais comuns utilizadas para o tratamento de LAS, no entanto, eles são ineficazes na degradação dos poluentes recalcitrantes presentes nos LAS, o que constitui uma fração significativa do teor de matéria orgânica, e muitas vezes o efluente não se enquadra nos padrões estabelecidos pela legislação (Trebouet *et al.*, 2001; Metcalf e Eddy, 2003; Zouboulis *et al.*, 2004; Morais, 2005; Cavalcanti, 2009).

Com isto, os Processos de Oxidação Avançadas (POA) surgem como alternativa para a degradação dos poluentes recalcitrantes dos LAS. Este processo baseia-se na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), podendo levar a completa mineralização dos poluentes orgânicos persistentes (Malato *et al.*, 2002; Kunz *et al.*, 2002; Metcalf e Eddy, 2003). Dentre os POA's, destaca-se o processo foto-Fenton, que é baseado na combinação de um agente oxidante e um catalizador, tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um sal ferroso, respectivamente, combinados com a radiação ultravioleta (UV). Porém, quando aplicado a efluentes com elevada carga de orgânicos suspensos, pode ocorrer a redução da eficiência e da taxa da reação devido a formação de complexos entre íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico e pela precipitação do íon de ferro como fosfatos. Como alternativa para aumentar a eficiência do processo foto-Fenton, diferentes tipos de ligantes orgânicos têm sido estudados tais como os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínio), EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) e outros (Malato *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2010).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi aplicar e avaliar a eficiência do processo foto-Fenton utilizando o ligante orgânico ferricitrato como indutor da reação para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência da reação foto-Fenton utilizando o ligante orgânico ferricitrato como indutor da reação para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar a caracterização física, química e biológica do LAS;
- Avaliar as eficiências de diferentes POA's tais como fotólise, Fenton, foto-Fenton e ferricitrato, na descoloração e na redução dos compostos aromáticos.
- Realizar ensaios com a reação ferricitrato variando diferentes valores do pH da solução do LAS;
- Realizar ensaios com a reação ferricitrato variando a concentração dos reagentes Fe(III):ácido cítrico;
- Encontrar as condições ótimas operacionais da reação ferricitrato para o tratamento do LAS;
- Realizar uma análise dos custos operacionais relacionados aos reagentes, e
- Avaliar a eficiência da reação na degradação do LAS.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda a problemática ambiental dos lixiviados de aterro sanitário, conceituando inicialmente temas tais como: resíduos sólidos urbanos; tratamento de resíduos; disposição em aterro sanitário; origem, características e impactos dos lixiviados; bem como a legislação ambiental nacional e estadual pertinente; e aborda principalmente as formas, técnicas e processos de tratamento convencionais e avançados para os LAS.

3.1. Resíduos Sólidos Urbanos

A Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR/ABNT nº 10.004 (ABNT, 2004) define os resíduos sólidos (RS) como resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que derivam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Inserem-se nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou que requerem soluções técnica e economicamente inviável em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos apresentam grande diversidade e complexidade. As suas características físicas, químicas e biológicas variam de acordo com a sua fonte ou atividade geradora. A geração de RS depende de fatores culturais, nível e hábitos de consumo, renda e padrão de vida das populações, fatores climáticos e das características de sexo e idade dos grupos populacionais (Campos, 2011). Em certos casos, a maneira como o resíduo é manejado, tratado e destinado pode alterar suas características de tal forma, que os riscos à saúde e ao meio ambiente são agravados (Castilhos Junior *et al.*, 2006). A geração de resíduos sólidos acontece em todos os setores da sociedade e não pode ser eliminada completamente. Seja no setor produtivo, no de serviços ou consumo, em todos os lugares e situações, resíduos são gerados. A NBR 10.004 (ABNT, 2004) apresenta as formas de classificar os resíduos sólidos urbanos (RSU) quanto a sua periculosidade conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação dos resíduos sólidos urbanos quanto à periculosidade.

Categoria		Especificação dos resíduos
Classe I - Perigosos		São os resíduos que podem representar risco à saúde pública e ao meio ambiente, ou apresentam uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
	II A - Não Inertes	São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos de classe I ou de resíduos de classe II B. Os resíduos de classe II A podem apresentar as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Classe II - Não Perigosos		São os resíduos que ao sofrerem contato dinâmico e estático com água estilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR nº 10.006, não tiverem nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.
	II B - Inertes	

No Brasil, segundo dados do Panorama dos Resíduos Sólidos divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), a cada dia são gerados cerca de 210 mil toneladas de RSU. Destes, cerca de 22 mil toneladas são gerados apenas no estado do Rio Grande do Sul, o que corresponde à média de 0,761 Kg de RSU gerado por cada habitante por dia (ABRELPE, 2013). Estes altos valores, podem estar associados a uma grande concentração populacional e forte industrialização que permitiram uma maior disponibilidade e acessibilidade aos itens de consumo.

Contudo, com o aumento descontrolado da geração de resíduos sólidos e consequentemente o aumento de níveis de poluição, se fez necessário a implantação de políticas de RS. A não geração de resíduos tem prioridade absoluta no Brasil para a gestão e gerenciamento de RS, segundo a Lei Federal nº 12.305 de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Brasil, 2010). Além disto, os geradores devem seguir exigências dos órgãos ambientais competentes quanto à segregação, coleta, transporte e disposição final.

Neste contexto, alguns instrumentos da PNRS estão sendo implantados no Brasil, bem como, os Planos Estaduais de Resíduos Sólidos (PERS), os quais permitem aos estados o conhecimento do panorama atual e o planejamento e execução de ações buscando atender as metas imediatas e de curto, médio e longo prazo. Com isto espera-se garantir uma gestão adequada e multidisciplinar incluindo-se a educação ambiental, coleta seletiva, estímulo à comercialização de materiais recicláveis, compostagem, inclusão de catadores e adoção de sistemas ambientalmente adequados.

Um dos principais problemas da atualidade é a disposição final inadequada dos resíduos sólidos e seu correto tratamento, uma vez que, são de suma importância na preservação do meio ambiente e na segurança à saúde pública. Com isto, cabe às iniciativas públicas e privadas implantar novos modelos de disposição dos seus resíduos de acordo com as políticas vigentes.

De acordo com Ragasson (2013), as opções para o tratamento de resíduos sólidos buscam reduzir seu volume, sua carga orgânica ou toxicidade. Tais tratamentos abrangem processos físicos, químicos, biológicos e térmicos, porém, mesmo com muitas tecnologias disponíveis, é fundamental ressaltar que a redução da geração de resíduos na origem, a máxima reutilização e a reciclagem são, de fato, as ações mais importantes para solucionar os problemas relacionados ao gerenciamento dos resíduos sólidos. Além disto, um dos meios de tratamento e destinação final dos RSU mais adequado, quando corretamente operado, é o aterro sanitário. Aterros sanitários contam com sistemas de coleta, tratamento dos líquidos e gases produzidos durante a decomposição e atuam de modo a minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública causada pela disposição inadequada de tais resíduos (Moravia, 2010).

3.2. Aterro Sanitário

A Norma Brasileira NBR nº 8419 de 1992 (ABNT, 1992), define aterro sanitário de RSU como sendo a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem ocasionar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. É um método que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, sendo recobertos com uma camada de solo na conclusão de cada jornada de trabalho, ou intervalos menores, se necessário.

Recentes mudanças nas exigências da gestão e do gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil foram realizadas em agosto de 2010 através da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Neste documento, ressalta-se a obrigatoriedade da disposição final ambientalmente adequada e da sua execução em um prazo de até quatro anos após a publicação da lei (MMA, 2015). Em concordância com essa política, dados recentes da ABRELPE apontam a evolução da disposição final de resíduos sólidos urbanos no Brasil, cuja pesquisa revelou que 58,3% seguiram para aterro sanitário em 2013. Entretanto, é importante ressaltar que os 41,7% restantes correspondem a 79 mil toneladas diárias, que

são encaminhadas para lixões ou aterros controlados, os quais pouco se diferenciam dos lixões, uma vez que ambos não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2013).

O aterro sanitário é o método mais simples e barato de disposição de resíduos sólidos. Porém, a grande dificuldade reside nos custos de operação, devido apresentar uma grande rotina operacional que envolve: controle da entrada de resíduos, disposição, espalhamento, compactação e recobrimento dos resíduos, drenagem das águas pluviais, drenagem e tratamento do chorume, drenagem e controle dos gases e monitoramento do aterro (Marques, 2010).

Ainda que os aterros sanitários sejam o método sanitário mais simples para destinação de resíduos, esta técnica gera rejeitos que causam impactos ambientais significativos. O líquido produzido durante o processo de decomposição de todo o volume de resíduos armazenados nos aterros recebe o nome chorume. Este líquido pode ser lixiviado ou percolado em junção com a água da chuva, que incidem nas células de disposição dos aterros, gerando um grande volume de efluente. O lixiviado apresenta um alto potencial de contaminação, por essa razão é considerado um problema ambiental (Ragasson, 2013; CETESB, 2015).

3.3. Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado de aterro sanitário (LAS) é um líquido escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em aterros. Este líquido é carregado pela água de chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, se transformando em uma matriz aquosa de extrema complexidade, a qual apresenta altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos e/ou coloidal. Devido à alta concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, o lixiviado apresenta viscosidade, densidade e condutividade elétrica comparativamente superior à da água (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002, Pacheco, 2004).

A composição física, química e microbiológica do lixiviado formado em um aterro sanitário é bastante complexa e podem ser variáveis, dependendo de vários fatores que vão desde o tipo de resíduo depositado, condições ambientais locais que envolvem temperatura, regime pluviométrico, umidade relativa e geologia; tempo de disposição, idade do aterro, forma de operação do aterro e até características do próprio despejo (Serafim *et al.*, 2003). Dentre estes, a idade do aterro tem influência significativa na

composição química do lixiviado e consequentemente na sua tratabilidade.

O lixiviado pode ser subdividido em dois grupos: lixiviado jovem e lixiviado maduro. O chorume produzido nos primeiros 4 anos de operação do aterro sanitário é denominado lixiviado jovem, caracterizado por possuir uma grande quantidade de matéria orgânica biodegradável, pois nesta fase, ocorre uma fermentação anaeróbia dos RSU tendo como subprodutos ácidos orgânicos voláteis de característica ácida, além de ser, derivado de processos como a complexa biodegradação de compostos orgânicos e de compostos orgânicos dissolvidos simples. Este lixiviado, possui elevada DQO, pH ácido, relação $DBO/DQO > 0,3$, alta concentração de ácidos graxos e de compostos nitrogenados os quais podem ser tratados por oxidações biológicas. Já, o lixiviado denominado maduro (4 – 5 anos de idade) possui pH alcalino, menor concentração de matéria orgânica biodegradável, elevada concentração de matéria orgânica refratária de difícil biodegradação (ácidos húmicos e fúlvicos), relação $DBO/DQO < 0,1$ e elevado teor de nitrogênio amoniacal, este lixiviado possui menor biodegradabilidade, o que indica pouca eficiência no seu tratamento por meio de processos biológicos. (Mcbean *et al.*, 1995; Renou *et al.*, 2008; Othman *et al.*, 2010; Ghazi *et al.*, 2014).

Segundo Rodrigues (2004), o processo de decomposição dos resíduos sólidos em um aterro sanitário ocorre em três fases: aeróbia, acetogênica e metanogênica. Na fase aeróbia os microrganismos utilizam o oxigênio ainda disponível juntamente com os resíduos. Essa fase tem curta duração devido ao rápido consumo do oxigênio. Na segunda fase, acetogênica, os microrganismos predominantes são aeróbios facultativos, ou seja, preferencialmente não utilizam oxigênio, porém são tolerantes a ele. Ainda nessa fase dá-se o processo fermentativo. Na terceira e última fase, metanogênica, os compostos orgânicos começam a ser consumidos estritamente por organismos anaeróbios.

O LAS é caracterizado como um líquido com potencial poluidor que pode contaminar o solo e águas subterrâneas e superficiais, devido apresentar elevados valores de cor (devido a presença de substâncias húmicas), turbidez, sólidos suspensos totais, dissolvidos e voláteis (SST, SSD e SSV, respectivamente), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) em função da constante concentração de material orgânico em decomposição, o que pode também ser apresentado através do teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito, compostos fenólicos e aromáticos e fosfatos (Christensen *et al.*, 2001). Além disso, a composição dos lixiviados pode sofrer variações espaciais e temporais e podem ser caracterizados como uma solução aquosa com altas concentrações de substâncias recalcitrantes tais

como: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas) (Zouboulis *et al.*, 2009).

Devido ao seu alto potencial poluidor, decorrente de altas concentrações de matéria orgânica e muitas vezes à presença de substâncias tóxicas, o lixiviado deve ser tratado adequadamente para satisfazer os padrões de lançamento em cursos d'água exigidos pela Resolução CONAMA nº 430 de 2011, a qual dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores complementando. Esta, revoga a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Com isto, cabe aos órgãos ambientais federais, estaduais e municipais, no âmbito de sua competência, o dever, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, de modo a não comprometer as metas estabelecidas pelo enquadramento para o corpo de água.

As legislações referentes ao Estado do Rio Grande do Sul são: a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 129 de 2006, que dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Rio Grande do Sul; e a Resolução CONSEMA nº 128 de 2006 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente, desde que obedeçam as condições apresentadas no Quadro 1, em Anexo.

Quando lançado diretamente no ambiente o lixiviado de aterro sanitário que apresenta substâncias altamente solúveis, pode causar danos e contaminar os recursos hídricos e o solo. Em corpos hídricos o lixiviado pode reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido, alterando as condições do ambiente aquático de aeróbio para anaeróbio. Este tipo de efluente pode causar também a eutrofização de corpos hídricos pelo aporte de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Algumas substâncias presentes no efluente podem

ser tóxicas ou bio-acumulativas, agredindo alguns grupos de organismos aquáticos e até mesmo o ser humano (Serafim *et al.*, 2003; Maus *et al.*, 2009).

O impacto produzido pelo chorume no meio ambiente é bastante acentuado. Estudos recentes demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100 m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (Christensen *et al.*, 2001; Baun *et al.*, 2004). Estas características fazem com que o lixiviado de aterro seja reconhecido como um dos maiores problemas ambientais da atualidade em termos de poluição dos solos e das águas, por esse motivo, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população.

3.4. Tratamento do Lixiviado de Aterro Sanitário

Um dos principais desafios no tratamento do lixiviado é a variabilidade da composição deste efluente. As principais dificuldades encontradas estão relacionadas com a sua alta concentração de matéria orgânica (que pode ser expressa em DQO e DBO₅), alta concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal, além de componentes tóxicos como os íons metálicos e substâncias húmicas, além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos (Kargi e Pamukoglu, 2003; Ozturk *et al.*, 2003). Em geral, um dos fatores responsáveis pela redução considerável da biodegradabilidade do lixiviado (determinada pela relação DBO/DQO) ao longo do tempo é a permanência de compostos de alta massa molecular no efluente. Dentre as técnicas convencionais mais utilizadas para o tratamento de LAS se destacam os processos biológicos e/ou físico-químicos e os processos integrados.

3.4.1. Processos Biológicos

Atualmente, os métodos de oxidação biológica são as técnicas mais comuns utilizadas para o tratamento de LAS e para efluentes em geral. Os processos biológicos são métodos de tratamento nos quais a remoção dos poluentes orgânicos ocorre por meio da atividade biológica (Metcalf e Eddy, 2003; Zouboulis *et al.*, 2004; Von Sperling, 2005). Além disto, são atrativos pela semelhança aos processos de autodepuração que ocorrem naturalmente nos sistemas aquáticos, pois são fundamentados na utilização de

microrganismos que se proliferam na presença de poluentes, que servem como fonte de carbono e nitrogênio.

Segundo Martins (2011), os processos biológicos mais utilizados são: (i) os aeróbicos, processo em que os microrganismos degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como alimento e fonte de energia, são representados pelos sistemas de lodos ativados, filtros biológicos, e lagoas de estabilização; e (ii) os anaeróbios, utilizados normalmente na depuração de despejos com alta carga orgânica, como o despejo de indústrias alimentícias, destacam-se os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA) e leito fluidizado (RALF); e os facultativos (predominância de bactérias facultativas) representados pelas lagoas facultativas.

Os processos biológicos são caracterizados pela redução da matéria orgânica (DBO_5 , DQO e COT), por consequência esta técnica possui um caráter biodegradável de parte dos LAS e também um baixo custo quando comparado com outros métodos de tratamento. A aplicação dos processos biológicos é muito eficiente na remoção de compostos orgânicos e nitrogenados em lixiviados de aterros novos, quando a relação DBO_5/DQO apresenta valores maiores que 0,5 (Serafim *et al.*, 2003; Renou *et al.*, 2008).

Entretanto, a capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é muito limitada. Quaisquer variações de pH ou cargas tóxicas, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD) podem influenciar no desenvolvimento dos microrganismos e também, podem paralisar o metabolismo dos mesmos. Além destas, outras dificuldades também são comumente encontradas, entre os principais destacam-se: (i) a dificuldade no controle da população de microrganismos; (ii) o decréscimo da relação DBO_5/DQO , devido a oxidação dos compostos orgânicos com a permanência dos recalcitrantes; (iii) a necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões aceitáveis; e (iv) e a presença de inúmeras moléculas não-biodegradáveis no efluente já tratado. Estes fatores fazem com que esta tecnologia nem sempre seja a mais recomendada (Serafim *et al.*, 2003; Fleck, 2003; Renou *et al.*, 2008; Manenti, 2013).

3.4.2. Processos físico-químicos

O tratamento por processos físicos e químicos tem como finalidade reduzir os sólidos suspensos, colóides, matéria flutuante, cor e compostos tóxicos (Cavalcanti,

2009).

No Brasil, os processos de tratamento físico-químicos mais empregados são: a coagulação/floculação, a precipitação química, a adsorção, a evaporação e a remoção por arraste (Jucá, 2002). Além desses processos, já existem vários estudos no Brasil que utilizam processos de separação por membranas no tratamento de lixiviado (Moravia, 2010; Dacanal e Beal, 2010; Brito, 2013). Esses métodos de tratamento são selecionados com base na caracterização do lixiviado, investimento e custo operacional (Renou *et al.*, 2008; Hasar *et al.*, 2009). Na Tabela 3.2 são apresentadas os dados associados as eficácias dos tratamentos de lixiviados de aterro sanitário.

Tabela 3.2. Eficácia dos tratamentos de lixiviado de aterro sanitário

Processo	Recente	Idade do aterro Intermediário	Antigo	Remoção	Comentário
Coagulação/Floculação	Ruim	Regular	Regular	Metais pesados e Sólidos suspensos	Elevada produção de lodo
Precipitação Química	Ruim	Regular	Ruim	Metais pesados e $\text{NH}_3\text{-N}$	Elevada produção de lodo
Adsorção por Carvão Ativado	Ruim	Regular	Bom	Compostos Orgânicos	Custo elevado
Oxidação Química	Ruim	Regular	Regular	Compostos Orgânicos	Resíduo de O_3
Dessorção de Amônia	Ruim	Regular	Regular	$\text{NH}_3\text{-N}$	Requer outros equipamentos para controle da poluição atmosférica, visando à captação da amônia liberada
Troca Iônica	Bom	Bom	Bom	Compostos dissolvidos, cátions/ânions	Elevado custo, sendo utilizado como etapa de polimento no pós-tratamento biológico.

Fonte: Abbas *et al.*, (2009).

Processos tais como coagulação/floculação/decantação/precipitação, têm por objetivo agregar partículas em suspensão contidas em águas residuárias mediante a adição de coagulantes ou floculantes, de modo a promover a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes prioritários da fase líquida, transferindo-as para a fase sólida formada (Cavalcanti, 2009).

A tecnologia separação por membranas é uma alternativa atrativa no tratamento do lixiviado, tem como principal objetivo a remoção de contaminantes que não são removidos pelos processos de tratamento convencionais. Suas principais vantagens são: a economia de energia pelo fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação, não necessitam de adição de reagentes químicos e possibilitam o processamento de soluções que contêm compostos termolábeis, pois operam a temperatura ambiente. Os processos de separação por membranas (PSM) mais utilizados industrialmente são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) (Pertile, 2013). Neste processo de filtração, todas as membranas requerem a aplicação de uma força à água a passar através dos poros da membrana. O tamanho dos poros das membranas e a pressão de operação determinam o grau de retenção (separação) das impurezas coloidais ou dissolvidas, ou seja, o grau de tratamento. Porém, segundo estudos o processo de separação de membranas é apenas tecnicamente viável para o polimento de águas residuais após uma etapa de tratamento biológico (Rocha, 2003; Trebouet *et al.*, 2001).

Usualmente, para elevar a eficiência do sistema, os processos físico-químicos são utilizados em conjunto com os processos biológicos. Isto ocorre, principalmente, para possibilitar a oxidação biológica, dificultada pela inibição ocasionada pela matéria refratária (ácidos húmicos e fúlvicos) e compostos indesejáveis (metais pesados, compostos organohalogenados, bifenilpoliclorados, entre outros) que são removidos ou transportados pelos processos físico-químicos. Com isso, a carga orgânica, química e particulada pode ser reduzida ou até eliminada (Wiszniewski, *et al.*, 2006).

Os tratamentos físico-químicos são mais adequados para o tratamento de lixiviados antigos, devido à baixa biodegradabilidade do efluente necessitando de tratamento químico mais agressivo para a eliminação de poluentes recalcitrantes e redução do teor de matéria orgânica.

É difícil obter desempenho satisfatório no tratamento do lixiviado quando apenas um processo é aplicado, devido este efluente apresentar compostos refratários e recalcitrantes e também, elevada carga orgânica. Por essa razão, é ideal que se faça a combinação de processos biológicos e físico-químicos, considerando a variação da

composição, aplicabilidade de cada processo e viabilidade econômica, reduzindo assim, os custos e proporcionando um eficiente tratamento do efluente (Ragasson, 2013).

3.4.3. Processos integrados

Nos últimos anos, têm se intensificado os estudos referentes aos processos de tratamentos combinados. A principal finalidade da integração entre dois ou mais processos, é reduzir de forma eficiente os níveis de contaminantes presentes nos efluentes industriais. Entre as técnicas mais utilizadas e conhecidas de integração estão a precipitação e coagulação combinadas com tratamentos biológicos. A utilização de métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou como polimento final também possui extrema importância em um tratamento eficaz (Sottoriva, 2006).

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

Recentemente, processos oxidativos avançados têm sido integrados com processos biológicos convencionais com resultados bastante promissores (Moraes, 2005; Vilar *et al.*, 2011b; Silva *et al.*, 2013; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014a-b). Neste contexto, o processo oxidativo avançado (POA) empregando reagente de Fenton, apresenta-se como uma alternativa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento que pode ser associada aos processos de tratamento biológico, visando a eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação (refratários) em produtos com maior potencial de biodegradabilidade, ou ainda, podem ser utilizados como polimento final na remoção de compostos recalcitrantes. Além destes, existem estudos que envolvem um sistema combinado entre processo foto-Fenton solar com processos biológicos na descontaminação de chorume dos aterros (Moraes, 2005; Silva *et al.*, 2013; Vilar *et al.*, 2011a; Malato *et al.*, 2009).

3.4.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre as novas tecnologias de tratamento de efluentes destaca-se os Processos

Oxidativos Avançados que são de grande interesse para o tratamento de efluentes, águas superficiais e subterrâneas contaminadas. Estes processos são extremamente eficientes na mineralização de poluentes orgânicos persistentes. Os POAs foram definidos como processos que envolvem espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as que se destaca o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este radical não é seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio. Além disto, por não ser seletivo, o $\cdot\text{OH}$ é capaz de operar a temperatura e pressão normais, além de oxidar quase todos os materiais presentes reduzidos sem restrições de classes ou grupos de compostos específicos, em comparação com outros oxidantes. Por serem espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente podem provocar a completa mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, em tempos relativamente curtos (Malato *et al.*, 2002; Kunz *et al.*, 2002; Metcalf e Eddy, 2003).

Existem diversos sistemas de POA, podendo ser homogêneos ou heterogêneos, catalíticos ou não, sob a incidência de radiação ou não. Os sistemas homogêneos são aqueles onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação dos poluentes orgânicos podem ser efetuada pelos mecanismos da fotólise direta com irradiação UV e geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Em contrapartida, os sistemas heterogêneos são aqueles em que existe a presença dos catalisadores semi-condutores, aumentando assim a velocidade da reação, atingindo o equilíbrio químico sem sofrer alteração química (Morais; 2005; Manenti, 2013).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os POA apresentam como principais vantagens: (i) são consideradas tecnologias limpas, pois quando aplicados ao tratamento de efluentes industriais, tratam os efluentes com padrão superior aos convencionais e minimizam a geração de grandes volumes de lodos, reduzindo os custos de disposição; (ii) tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradados através de uma série de reações químicas; (iii) geralmente promovem a mineralização completa do poluente; (iv) são muito usados para degradar compostos refratários a outros tratamentos; (v) transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; (vi) potencial de integração com outros processos podendo ser utilizados como pré e pós-tratamento; (vii) tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; (viii) se otimizado o oxidante, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos de degradação; (ix) geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; (x) em alguns casos, consomem menos energia, acarretando menor custo e

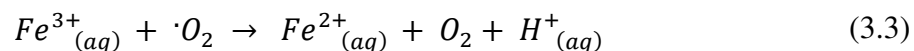
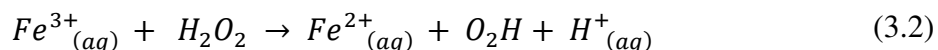
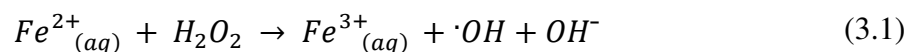
possibilitam tratamento *in situ* (Polezi, 2003; Ribeiro e Tavares, 2014).

Nos últimos anos, grandes avanços tecnológicos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentre os trabalhos que relataram estudos das variações do POAs destacam-se: processo Fenton (Berto, 2006; Martins, 2011; Babuponnusami e Muthukumar, 2012; ; Salvador *et al.*, 2012; Almeida, 2013), processo foto-Fenton (Peralta-Zamora e Morais, 2005; Primo *et al.*, 2008; Manenti *et al.*, 2010; Vilar *et al.*, 2011a, Vilar *et al.*, 2011c; Pintor *et al.*, 2011; Manenti, 2011; Módenes *et al.*, 2012a; Palácio *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2014a-b; Soares *et al.*, 2014), processo Fenton modificado (Almeida, 2013), processo Eletro-Fenton (Rosáles *et al.*, 2012; Salvador *et al.*, 2012; Borba *et al.*, 2014), TiO_2 (Garcia, 2006), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Rodrigues, 2007), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Sauer *et al.*, 2006; Palácio *et al.*, 2012), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Schrank *et al.*, 2005; Hassemer, 2006; Sauer *et al.*, 2006; Martins, 2011), H_2O_2 (Garcia *et al.*, 2008), e ferricarboxílicos (Manenti *et al.*, 2015a).

3.4.5. Processo foto-Fenton

O processo Fenton baseia-se na combinação de sal de ferro (Fe^{2+}) como catalisador e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante, em meio ácido e quando associado a irradiação ultravioleta UV Vis, é chamado foto-Fenton. A principal finalidade da reação foto-Fenton é a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), originário da oxi-foto-redução do íon Fe^{2+} pelo H_2O_2 , para íon Fe^{3+} , na faixa de radiação entre 280 e 550 nm (Morais 2005; Pignatello *et al.*, 2006).

A química da reação de Fenton se descreve a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido ($\text{pH} \cong 3$). Neste processo, o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera o ferro (II) por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso, quando submetido a condições de irradiação UV Vis, aumenta o seu poder oxidante. Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do ferro (III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do peróxido de hidrogênio. As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação (Pignatello *et al.*, 2006; Lucas e Peres, 2006; Hassemer, 2006; Manenti, 2013). Este procedimento é apresentado nas Equações 3.1 a 3.4.



Segundo Sotorriva (2006), Palácio (2009), Hassemer (2006), Machulek Junior. *et al.* (2012) e Blanco e Malato (2003) o processo foto-Fenton apresenta inúmeras vantagens, entre elas destacam-se: o PFF é um sistema homogêneo de possível integração a outros processos; reagentes utilizados não são tóxicos, de fácil transporte; alto grau de degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, necessidade de menos Ferro do que o processo Fenton; simples operação, aliado ao baixo custo; possibilidade de utilizar luz natural (solar); não produz novos poluentes; requer apenas pequenas quantidade de sal de ferro; a energia solar pode ser utilizada como fonte de irradiação, e além disso, apresenta uma elevada cinética de reação.

Os principais fatores que influenciam na eficiência do processo foto-Fenton são: pH da solução, as concentrações dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 e a radiação solar.

- **pH da solução:** extremamente importante devido a solubilidade dos íons ferrosos na solução, uma vez que para sistemas homogêneos necessita-se o catalisador dissolvido. Desta forma, o pH da solução ideal para o PFF é em meio reacional ácido ($pH < 3.6$) segundo diagramas de especiação. Além disto, tais diagramas apresentam diferentes disponibilidades de hidróxidos de ferro em solução, sendo as espécies $Fe(OH)^{2+}$ a mais foto-ativa (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015a-b).
- **Concentração do catalisador íon ferro:** a velocidade da taxa de remoção do substrato aumenta proporcionalmente com a quantidade de catalisador foto-ativado. Soluções muito coloridas absorvem mais fótons UV Vis, necessitando de maiores concentrações para atingir a quantidade suficientemente de íon ferro foto-ativado. Assim, é necessária a determinação da concentração ideal deste catalisador, pois quantidades baixas podem ser insuficientes e em excesso poderá não representar ganhos em eficiência (Sanz *et al.*, 2003; Malato *et al.*, 2009;).

- **Concentração de H_2O_2 :** a sua adição é proporcional a quantidade de íons ferrosos a oxidar para a formação dos $\cdot OH$, requeridos para degradar os poluentes presentes. Quando adicionado em excesso, ocorrerá uma reação entre o H_2O_2 em excesso com os $\cdot OH$, resultando a produção do radical hidroperoxila ($\cdot O_2H$), o qual é considerado menos reativo e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos (Blanco e Malato, 2003).

O processo foto-Fenton vem sendo utilizado com grande sucesso na degradação de efluente têxtil (Vilar *et al.*, 2009a ; Manenti *et al.*, 2010; Devi *et al.*, 2011; Módenes *et al.*, 2012b; Palácio *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2014a; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015b), de lixiviado de aterro (Peralta-Zamora e Morais, 2005; Primo *et al.*, 2008; Vilar *et al.*, 2011a; Rocha *et al.*, 2011; Vilar *et al.*, 2011c; Vilar *et al.*, 2012b; Silva *et al.*, 2013), curtume (Monteagudo *et al.*, 2012; Borba *et al.*, 2013; Borba *et al.*, 2014), vinícolas (Souza *et al.*, 2013), de cozedura de cortiça (Vilar *et al.*, 2009b; Pintor *et al.*, 2011), corantes (Lucas e Peres, 2006; Monteagudo *et al.*, 2010; Katsumata *et al.*, 2010; Soon e Hameed, 2011; Prato-Garcia e Buitrón, 2012), processamento de alimentos (Manenti *et al.*, 2009), antibióticos (Pérez-Moya *et al.*, 2010); farmacêuticos (Pérez-Moya *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2013; Souza, 2013), madeireiro (Borba *et al.*, 2008) e pesticidas (Zapata *et al.*, 2009; Navarro *et al.*, 2011; Vilar *et al.*, 2012a).

Entretanto, a reação PFF apresenta algumas desvantagens em relação ao tratamento como: capacitação para otimização de variáveis, monitoramento e ajuste de pH ($pH < 4$); e possível geração de lodo contaminado, tratamento e disposição do resíduo sólido formado acarretando em custos (Hassemer, 2006; Sottoriva, 2006 e Palácio, 2009). Além disto, a eficiência e a taxa da reação podem reduzir significativamente em efluentes com elevadas concentrações de poluentes suspensos, devido a formação de complexos entre íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico, ou mesmo pela precipitação do íon de ferro como fosfatos (Vilar *et al.*, 2011b; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014b; Manenti *et al.*, 2015b).

3.4.6. Reação foto-Fenton mediada com complexos ferricarboxílicos

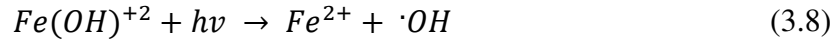
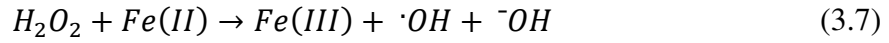
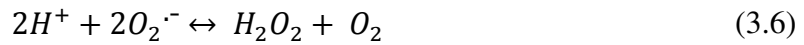
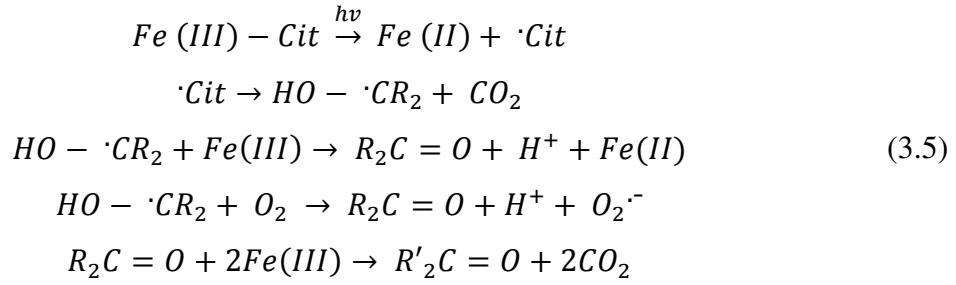
Conforme Malato *et al.* (2009) e Monteagudo *et al.* (2010), diferentes tipos de ligantes orgânicos têm sido estudados como alternativa para aumentar a eficiência do

processo foto-Fenton solar. Dentre os estudados, destacam-se: os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina- N, N-Disuccínio), EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) (Jones *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2012; Seraghni *et al.*, 2012; Souza *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2015; Manenti *et al.*, 2015a). Neste contexto, são utilizados para induzir a reação foto-Fenton solar, formando complexos fortes, estáveis e solúveis com o íon de ferro(III), além disto, evitam os complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico. Em geral, absorvem uma fração maior da radiação solar proporcionando um maior rendimento quântico de fotoredução, também, são mais solúveis, permitindo a dissolução do íon ferro com pH elevado, possibilitando a reação sem a necessidade de acidificação e por fim, proporcionam uma via mais rápida para a regeneração do Fe^{3+} após o primeiro ciclo de oxidação do H_2O_2 , induzindo assim maior eficiência na geração de radicais hidroxila e agilizando a eficiência do processo. Por outro lado, o uso de complexos orgânicos de ferro aumenta a concentração de matéria orgânica no sistema. No entanto, tem sido demonstrado que o aumento da carga orgânica no sistema não é uma desvantagem, pois estudos mostram que, em geral, os ligantes são totalmente oxidados durante o processo (Lee *et al.*, 2003; Nogueira *et al.*, 2007; Manenti *et al.*, 2015a).

Dentre os ácidos orgânicos, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$) é um ligante orgânico utilizado como fonte de íon ferro na reação de foto-Fenton. O ácido cítrico é um composto orgânico encontrado abundantemente na natureza, frequentemente em plantas e solos, além de ser o agente de transporte biológico de íons Fe(III) . O Fe(III) é facilmente complexado por cítrato gerando Fe(III)-Cit , o ferricitrato. Este complexo apresenta rendimento quântico de formação de Fe^{2+} igual a 0,45 em pH 4,0 e 0,28 em pH 2,7. Desta forma, o ácido cítrico apresenta uma alta eficiência para valores de pH próximos ou mais altos que a neutralidade, além de possuir características menos tóxicas, estes, se tornam uma vantagem quando comparados a outros ligantes (Zeep *et al.*, 1992; Abrahamson *et al.*, 1994; Nogueira *et al.*, 2007).

A presença de ferricitrato no meio também suprime a absorção de irradiação UV Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Na ausência de ferricitrato estes intermediários diminuem a fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a fotólise do peróxido de hidrogênio. A fotólise do ferricitrato também gera Fe(II) -oxalatos que reagem rapidamente com H_2O_2 gerando radicais hidroxila. A fotólise de ferricitrato foi estudada em detalhes por diferentes autores (Abrahamson *et al.*, 1994;

Quici *et al.*, 2007 e OU *et al.*, 2008). As principais etapas da geração de radicais livres podem ser representadas nas seguintes Equações:



quando: $R = -CH_2COOH$ e $R' = -CH_3$

O processo mediado por ferricitrato tem sido estudado para degradação de diversos poluentes como corantes (Deng *et al.*, 1998), antibióticos (Queirós, 2013), efluente têxtil (Manenti *et al.*, 2015a), 3-Metilfenol em solução aquosa (Seraghni *et al.*, 2012); 2,4-diclorofenol (Sun e Pignatello, 1993); herbicida (Katsumata, *et al.*, 2006), entre outros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos analíticos e experimentais foram realizados nos Laboratórios de Efluentes e de Águas e Ecotoxicologia da UFFS, *Campus* de Cerro Largo-RS; bem como com o suporte da Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, *Campus* de Toledo-PR.

4.1. Amostras de lixiviado

As amostras de lixiviado foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição. O chorume, oriundo do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa. Este chorume bruto (sem tratamento) é caracterizado por apresentar elevada coloração (preto/castanha) e turbidez, bem como elevado teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO₅), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total. Além disto, a fração dos componentes orgânicos biologicamente oxidáveis geralmente é baixa ($DBO_5/DQO < 0,4$ = não biodegradável). Estas características possivelmente são originárias da quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios microrganismos e seus metabólitos, bem como hidrocarbonetos aromáticos, os quais são representados pela elevada absorvância nos comprimentos de onda relativos (228, 254, 284 e 310 nm). Além disto, uma fração de material inorgânico lhe confere um pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza. A Tabela 4.1. apresenta a caracterização do lixiviado bruto.

Estas características justificam a necessidade do tratamento antes de qualquer outra forma de despejo em corpos hídricos bem como sua própria disposição nos solos. Com isto, a empresa responsável pelo tratamento deste efluente optou na utilização do processo de separação por osmose reversa. Embora este processo tenha se apresentado muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade e de

possível atendimento a todas as legislações específicas, um inconveniente resíduo líquido e/ou subproduto originário do tratamento continua disponível, o concentrado. Se por um lado tem-se uma parcela de água tratada em condições adequadas, por outro, um enorme volume deste chorume concentrado vem sendo acumulado e armazenado em um tanque de estocagem, que embora impermeabilizados, continuam representando riscos ao meio ambiente. Desta forma, baseado na necessidade de tratamento e destinação deste volume de resíduo líquido concentrado, foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho e coletado o lixiviado pré-tratado (concentrado pós-osmose reversa). As amostras tratadas e não tratadas pela reação foto-Fenton foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

Tabela 4.1. Caracterização do lixiviado bruto.

Parâmetros	Valors	Unidade
pH	7,86	Escala Sörensen
Temperatura	20,8	°C
Cor (dil. 1:50)	203	mg Pt-Co L ⁻¹
Turbidez	59	NTU
Polifenóis totais	197	mg ácido cafeico L ⁻¹
Absorvância em 254 nm	0,983	-
Sólidos Totais (ST)	5	g L ⁻¹
Sólidos Suspensos (SS)	433	mg L ⁻¹
Sólidos Voláteis (SV)	397	mg L ⁻¹
Sólidos Fixos (SF)	115	mg L ⁻¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2350	mg O ₂ L ⁻¹
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	420	mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅ /DQO	0,18	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	933	mg C L ⁻¹
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	159	mg C L ⁻¹
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	774	mg C L ⁻¹
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	427	mg N L ⁻¹
Ferro dissolvido	9,2	mg Fe L ⁻¹

4.2. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) foram utilizados para ajustar o pH das amostras, quando necessário. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm⁻³), sulfato de Fe(II) hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec) e cloreto de Fe(III) hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, Merck) foram utilizados como reagentes Fenton. Ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O, Synth) foi utilizado como ligante orgânico. Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) e ácido

acético (Panreac, 99,5%), bem como 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$, Fluka, 99%) e ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, Synth, 176,13%), foram utilizados para as determinações de H_2O_2 e Fe total dissolvido, respectivamente.

4.3. Foto-reator

Para a realização dos experimentos foi utilizado um foto-reator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares *et al.*, (2014) e Manenti *et al.*, (2015b), e desenvolvido por Klein (2015). O foto-reator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus de Cerro Largo-RS. A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema foto-catalítico utilizado.

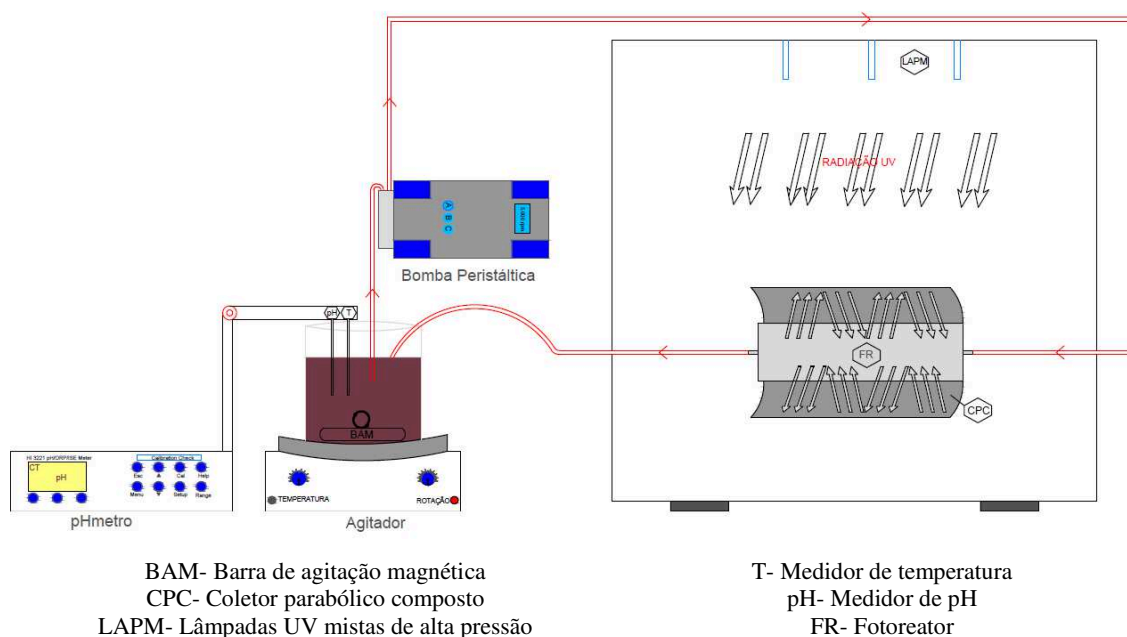


Figura 4.1. Esquema do sistema foto-catalítico.

O módulo experimental consiste em uma caixa com revestimento interno em inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) e equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500 W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV Vis) e 0,4 m² de área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (fotoreator) cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, *cutoff* 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm) utilizando um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio

anodizado eletropolido (0,023 m² de área iluminada). Como um sensor de radiação UV Vis, um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do fotoreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (W_{UV} m⁻²). Para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L) contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15). Além disto, uma bomba peristáltica (MS TecnoPon, modelo DMC-100) foi utilizada para manter uma recirculação adequada da solução. Todos os tubos e conexões são em teflon. Também foi utilizado um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, modelo HI 3221).

4.4. Procedimento experimental

Para o estudo das reações foto-Fenton utilizando o sistema de escala laboratorial, o recipiente de vidro foi acoplado por tubos ao foto-reator cilíndrico, que por sua vez foi posicionado no centro focal do CPC, e preenchido com 1 L de lixiviado concentrado (uma pequena alíquota da amostra inicial foi coletada). Após, a bomba peristáltica foi ligada mantendo uma taxa de fluxo de 0,63 L min⁻¹ dentro do sistema fechado. As três lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV Vis de cerca de 9 W_{UV} m⁻², medidos pelo sensor UV no centro do fotoreator. No sistema fechado, uma fração (27%) do total de lixiviado permaneceu dentro do fotoreator durante 0,43 min., e constantemente irradiada por luz UV Vis. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 min.

A quantidade de energia UV Vis acumulada ($Q_{UV,n}$, J L⁻¹) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo Δt , foi estimado pela Equação 4.1 (Malato *et al.*, 2002).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{A_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (4.1)$$

onde t_n (s) é o tempo correspondente para o número n de amostras, V_t (L) é o volume total no reator, A_r (m²) é a área superficial iluminada do coletor e $\overline{UV}_{G,n}$ é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo Δt_n (s).

Após um curto período de transferência de energia UV e consequentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de $\approx 20-45^{\circ}\text{C}$). Além disto, o pH da solução foi ajustado para os valores requeridos (2,8-6,0) e nova alíquota foi coletada. Antes de iniciar as reações, o ácido cítrico e os íons catalíticos de ferro foram adicionados ao efluente em concentrações pré-estabelecidas 1:1 M (Seraghni *et al.*, 2012) e uma alíquota foi recolhida após cada etapa (≈ 5 min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo ($80-120\text{ mg L}^{-1}$), descontando a concentração de íon ferro existente no LAS. Para as reações Fenton e foto-Fenton convencionais, o ácido cítrico não foi adicionado e apenas a segunda foi submetida a irradiação. Já a fotólise compreendeu apenas na exposição à radiação UV Vis, sem qualquer adição de reagentes.

Finalmente, cada execução de reação foi iniciada quando a primeira dose de H_2O_2 (500 mg L^{-1}) foi adicionado ao efluente. Periodicamente, alíquotas de amostras tratadas foram recolhidas para monitorar a quantidade de H_2O_2 residual. Quando determinado um valor residual com concentração abaixo de $100\text{ mg H}_2\text{O}_2\text{ L}^{-1}$, uma reposição para até o valor inicial foi realizada. A fim de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas.

4.5. Determinações analíticas

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. A absorbância do H_2O_2 é detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina. Este método baseia-se na complexação do cátion Fe^{2+} com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma redução do cátion Fe^{2+} a Fe^{3+} através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988). A demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito

no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (CombiCHECK 20) com $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O resultado médio obtido foi de $718 \pm 18,9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O carbono orgânico dissolvido (COD), o qual é uma subtração do carbono total dissolvido (CTD) do carbono inorgânico dissolvido (CID), bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções foi aferido utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram determinados utilizando métodos gravimétricos segundo o Standard Methods (APHA, 2005). A absorvância nos comprimentos de onda máxima absorção relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) e conjugados (228, 284 e 310 nm) foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). A concentração de polifenóis totais (mg ácido cafeico L^{-1}) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Folin e Ciocalteu, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min (CELM, LS-3 Plus), exceto para as determinações dos sólidos, DQO e DBO₅.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os dados obtidos para os experimentos do PFF induzido com ligante orgânico ferricitrato aplicado na degradação dos poluentes orgânicos presentes no lixiviado concentrado de um aterro sanitário. Inicialmente será apresentada a caracterização inicial do lixiviado concentrado. Posteriormente serão apresentados os resultados obtidos da reação de Fotólise, Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton induzido com ferricitrato. Por fim os dados dos testes utilizando a reação foto-Fenton mediado por ligante orgânico ferricitrato para verificar a influência do pH da solução bem como da concentração de catalisador íon ferro serão apresentados, seguida de uma análise dos custos de tratamento associados a adição de reagentes.

5.1. Caracterização do lixiviado concentrado

A Tabela 5.1 apresenta as principais características do LAS pré-tratado por osmose reversa.

Tabela 5.1. Caracterização do LAS pré-tratado pela osmose reversa.

Parâmetros	Unidades	Valor
pH da solução	8	Escala Sørensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor (dil. 1:50)	301	mg Pt-Co L^{-1}
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$
Sólidos Totais (ST)	7,5	g L^{-1}
Sólidos Suspensos (SS)	619	mg L^{-1}
Sólidos Voláteis (SV)	471	mg L^{-1}
Sólidos Fixos (SF)	273	mg L^{-1}
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	850	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO ₅ /DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	mg C L^{-1}
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	mg C L^{-1}
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	mg C L^{-1}
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	mg N L^{-1}
Ferro total dissolvido (FTD)	15	mg Fe L^{-1}
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

Este efluente é oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos resíduos sólidos, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos altos valores de COD, DQO, DBO₅ e nitrogênio. Bem como altos valores de absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ relativos aos compostos aromáticos simples e conjugados, os quais também são confirmados pelas altas concentrações de polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila). A razão DBO₅/DQO expressa uma boa parcela de material biodegradável. Já o nitrogênio total pode ser oriundo dos subprodutos da decomposição que absorvem parte da radiação conferindo uma elevada coloração. Bem como, a presença elevada de sólidos atenua a capacidade de transferência de intensidade de luz conferindo uma elevada turbidez. Além disto, o pH levemente alcalino e alta condutividade podem expressar a presença de frações de poluentes inorgânicos, tal como o íon ferro, o qual pode ser utilizado como reagente Fenton.

5.2. Tratamento do LAS utilizando diferentes POAs

Com o objetivo de avaliar a remoção da cor e dos compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) foram realizados ensaios para as reações Fenton, foto-Fenton, fotólise e ferricitrato com concentração de 100 mg Fe L⁻¹, conforme apresentado na Figura 5.1.

Observa-se na Figura 5.1 que a fotólise é ineficiente para a redução da absorvância a 254 nm e descoloração. No entanto, uma pequena eficiência pôde ser evidenciada no início da reação (até 1,2 kJ_{UV} L⁻¹), o que pode estar associado a pequenas quantidades de íon ferro disponíveis e determinadas no lixiviado.

De um modo geral para as reações que envolvem reagentes Fenton, uma elevada redução dos poluentes foi verificada no momento de acidificação das amostras (pH 2,8), o que pode estar associado a precipitação de frações dos ácidos húmicos ocorrendo a separação destes ácidos da fase líquida (Silva *et al.*, 2015). Além disto, uma elevada parcela do íon ferro precipita na forma de hidróxidos férricos complexados com os compostos orgânicos, que por sua vez, foi confirmado pela visualização de flocos suspensos, aumentando a redução destes por simples transferência de fases e não oxidação (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014b).

Alguns dos principais fatores que neste caso podem estar influenciando as eficiências das reações Fenton e foto-Fenton são: (i) a formação de complexos de ferro

com baixa solubilidade, que conduzem a precipitação do ferro e não pode ser associado a mineralização; (ii) baixa fotoatividade do ferro com o poluente orgânico; e (iii) redução no número de fótons que podem ser absorvidos pelos complexos de ferro, sendo necessários concentrações mais elevadas de ferro (Vilar *et al.*, 2011c; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014b; Manenti *et al.*, 2015a).

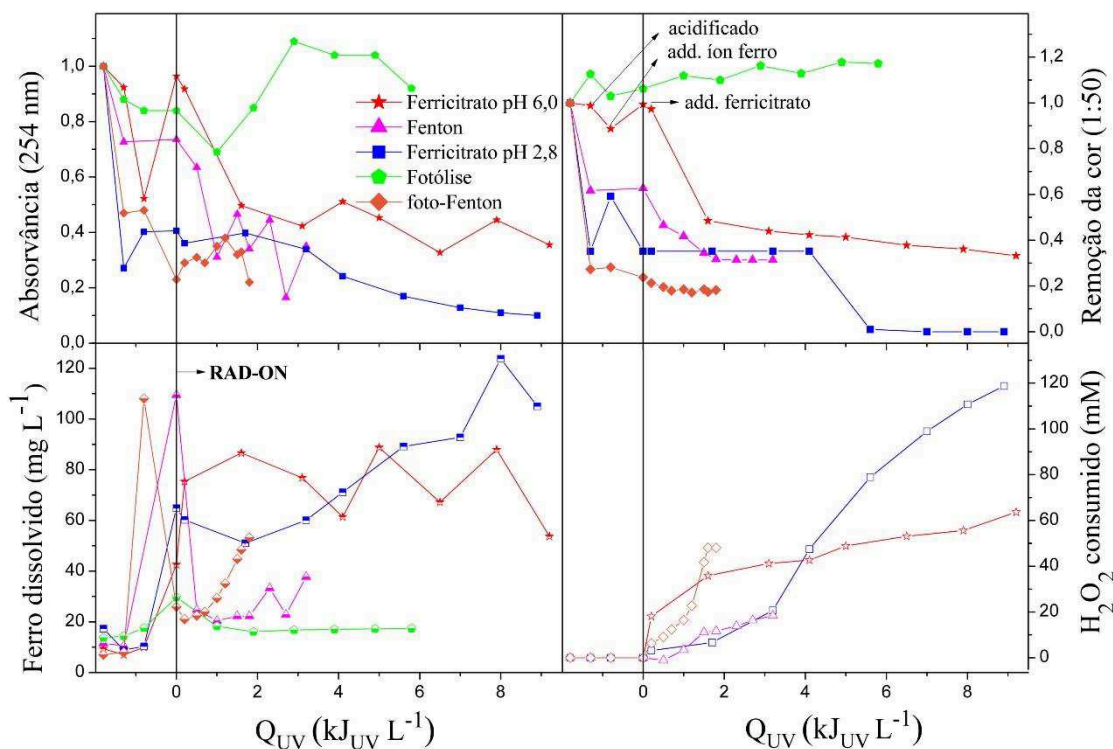


Figura 5.1. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações Fenton, foto-Fenton, fotólise e ferricitrato com pH 2,8 e 6,0. Condições operacionais: 100 mg Fe L^{-1} , pH 2,8 e $15\text{-}45^\circ\text{C}$.

Como alternativa, percebe-se na Figura 5.1 que as reações foto-Fenton mediadas com o complexo ferricitrato proporcionaram uma maior disponibilidade do íon ferro dissolvido em solução e sua rápida regeneração, além de diminuir substancialmente a formação de lodo de ferro e com isso aumentando significativamente a absorção de luz UV Vis e proporcionando assim um meio reacional favorável para a reação foto-Fenton (Pignatello *et al.*, 2006; Manenti *et al.*, 2015a). No entanto, as reações ferricitrato a pH 2,8 continuaram a apresentar remoções dos poluentes associadas á acidificação inicial e não a eficiência do processo. A necessidade de acidificação e posterior neutralização faz com que se busque então alternativas pra trabalhar com esse processo a pH mais elevado (Pignatello *et al.*, 2006). Enquanto que para a reação ferricitrato a pH 6, este abatimento

dos poluentes, tanto na acidificação (pois não foi realizado) como na adição do reagente íon ferro, não foi verificado. Com a disponibilidade de conteúdo poluente e com as condições favoráveis de reagentes Fenton, a reação ferricitrato a pH 6,0 obteve eficiências em cerca de 60% e 50% de descoloração e redução dos compostos aromáticos, respectivamente, com aproximadamente $1,8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV Vis acumulada e cerca de 40 mM de H_2O_2 consumido. Após isto, um decréscimo nas taxas de redução dos poluentes foi verificado, o que pode estar associado ao sequestro dos íons ferrosos após o primeiro ciclo de oxi-redução do Fe(II) para Fe(III) e o consumo do próprio ácido cítrico, bem como a formação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular que requerem maiores doses de oxidantes (Manenti *et al.*, 2015a).

5.3. Estudo da reação foto-Fenton com ferricitrato

5.3.1. Influência do pH da solução na reação ferricitrato

Como o melhor tratamento utilizado foi o foto-Fenton induzido com ferricitrato, optou-se por analisar a influência de diferentes faixas de pH afim de verificar a eficiência e a que fatores estes resultados estão relacionados. A Figura 5.2 apresenta os perfis de redução da absorvância a 254 nm e descoloração para diferentes valores de pH da solução (2,8 - 6,0) com 100 mg Fe L^{-1} .

Os resultados apresentados na Figura 5.2 indicam que para as reações com pH da solução 2,8 e pH 3,5, o principal responsável pela degradação do efluente é o passo inicial de acidificação, apresentando cerca de 70% de remoção dos poluentes. Somente após $4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ pode-se considerar uma remoção de 30% utilizando o tratamento. Isto pode estar associado ao período de indução, uma vez que os poluentes e o íon ferro estão complexados, fortes doses de energia e oxidante são requeridas para degradar os poluentes e liberar o catalisador em solução, voltando a ter ciclos de formação do $\cdot\text{OH}$ e consequentemente, eficiências da reação (Soares *et al.*, 2014, Manenti *et al.*, 2015a-b). Já as taxas de remoção da cor e da absorvância a 254 nm, para os pH's da solução 4,0, 5,0 e 6,0, não sofreram interferência do estágio inicial de acidificação. Pode-se observar que em pH da solução 4,0 ocorre uma remoção de cerca de 90% e 60% da cor e da absorvância, respectivamente. Em pH da solução 5,0 a remoção da cor e da matéria orgânica foram 50% e 60%, respectivamente. Utilizando pH da solução 6,0 é possível verificar 70% na remoção da cor e 65% na remoção da absorvância em 254 nm. A

remoção da cor a pH da solução 6 ocorreu com $< 2,0 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, resultando em um alto consumo de peróxido decorrente de uma rápida taxa inicial da reação. Após, um lento consumo de H_2O_2 é evidenciado, o que pode estar associado ao estágio final de degradação dos poluentes orgânicos transformados em ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, os quais requerem maiores quantidades de energia e oxidante para degradação completa (Manenti *et al.*, 2015a; Silva *et al.*, 2015).

Considerando que: (i) pH's mais próximo da neutralidade reduz os custos operacionais, uma vez que não é necessário a utilização de grande quantidade de reagentes para acidificação e posterior neutralização; e (ii) segundo Kiwi *et al.*, (2000) uma grande quantidade utilizada destes pode ocasionar um aumento na presença de teor de sais e esses podem trazer efeitos negativos para a reação através da formação de complexos com o ferro, levando a formação de radicais menos reativos e possível formação de intermediários orgânicos cancerígenos; decidiu-se utilizar o pH da solução 6,0 para a continuidade do trabalho.

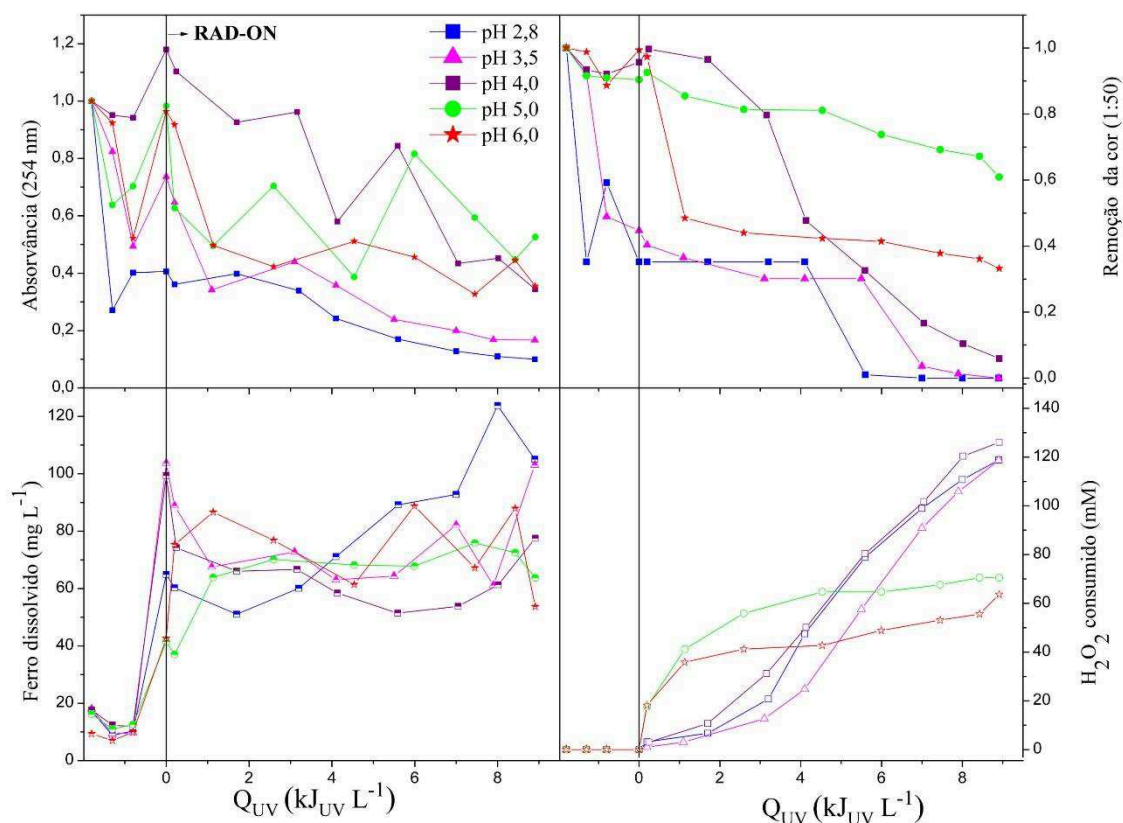


Figura 5.2. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato. Condições operacionais: 100 mg Fe L^{-1} , pH 2,8, 3,5, 4,0, 5,0 e 6,0 e $15\text{-}45^\circ\text{C}$.

5.3.2. Influência da concentração do íon ferro na reação ferricitrato

Com o objetivo de obter as concentrações ideais do catalisador, foram realizados novos experimentos variando a concentração do íon ferro ($80\text{--}120\text{ mg Fe L}^{-1}$) tanto para o pH da solução 6,0 como para 2,8, conforme apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

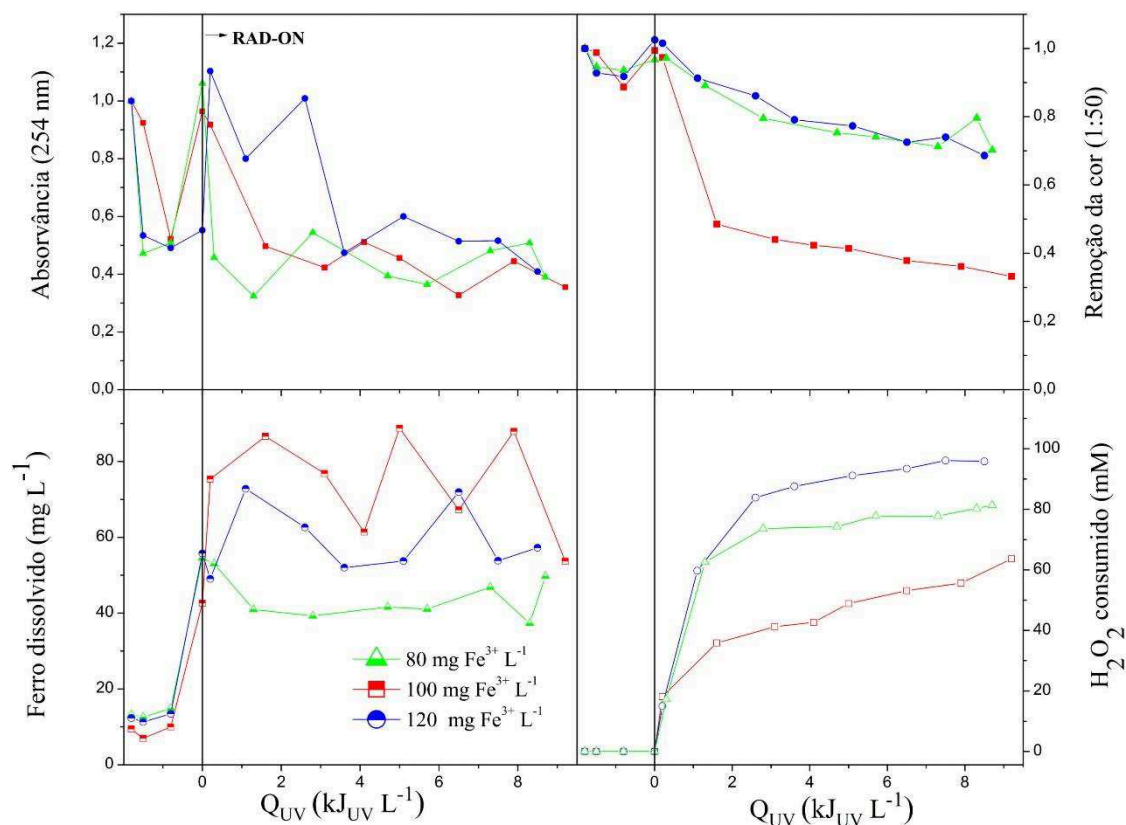


Figura 5.3. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato. Condições operacionais: 80, 100 e 120 mg Fe L^{-1} , pH 6,0 e 15-45 °C.

Observando a Figura 5.3, as taxas de degradação dos compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) são mais favoráveis para as reações utilizando $80 > 100 > 120\text{ mg Fe L}^{-1}$ até cerca de $4\text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$. Todas as reações apresentam respostas similares e constantes em torno de 55% de eficiência. No entanto, verifica-se que com concentrações de 100 mg Fe L^{-1} foram determinadas maiores quantidades de íon ferro dissolvido na solução quando comparado as outras reações, e com isto, maiores eficiências na descoloração (cerca de 70%) também são obtidas para a reação com 100 mg Fe L^{-1} ,

resultando em um menor consumo de H_2O_2 (64, 80 e 100 mM de H_2O_2 consumido, para as reações com 100, 80 e 120 mg Fe L^{-1} , respectivamente).

Pode-se observar, que a reação é caracterizada por uma taxa da reação rápida (até $1,5 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$), associado principalmente a rápida regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguido da foto-descarboxilação do complexo ferricitrato sob luz UV Vis. Após $2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, uma reação lenta é verificada, a qual pode estar relacionada principalmente ao consumo do ácido cítrico e as espécies livres de íon ferro complexam com subprodutos da oxidação de húmicos orgânicos, tais como os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Estes, para além de reduzir a quantidade de íon ferro dissolvido, são pouco fotoativos, mais estáveis, e consequentemente reduzem a velocidade da reação requerendo maiores doses de energia e oxidante (Manenti *et al.*, 2015a; Silva *et al.*, 2015). Isto pode explicar as determinações do íon ferro, ora solúveis e por oras não, conforme pode ser evidenciado entre $1\text{-}9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, bem como um pequeno decréscimo no consumo de H_2O_2 .

Também, foram realizados experimentos para verificar o comportamento das reações ferricitrato para diferentes concentrações do íon ferro com o pH da solução 2,8, conforme apresentado na Figura 5.4. Analisando a Figura 5.4, embora o complexo ferricitrato tenha proporcionado uma disponibilidade de íon ferro dissolvido, a etapa limitante continua sendo a acidificação da solução para até 2,8, resultando em um abatimento de cerca de 60-70% de todo o conteúdo orgânico, que pode estar associado à volatilização e ou precipitação de ácidos húmicos (Silva *et al.*, 2015).

A determinação inicial de íons ferro demonstra de um modo geral a ausência de cerca de 10-30%, os quais podem estar complexados com o restante do conteúdo orgânico remanescente da acidificação, uma vez que maiores concentrações adicionadas do catalisador também resultaram em uma maior descoloração. Isto implica em um período de indução, ou seja, baixas taxas de oxidação são verificadas devido a baixa disponibilidade do íon ferro, o que pode ser evidenciado também pelo baixo consumo de H_2O_2 até cerca de $3\text{-}4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, significando que o meio é desfavorável para os ciclos da reação Fenton e consequente produção do $\cdot\text{OH}$. O período de indução é relativo ao período necessário para baixas doses de oxidantes e altas doses de energia UV Vis foto-descarboxilar os complexos entre o conteúdo orgânico e o íon ferro, liberando assim o catalisador em solução. Isto pôde ser evidenciado acima de cerca de $4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, com o aumento do íon ferro em solução e do consumo de peróxido, resultando em elevadas taxas de descoloração para ambos os perfis analisados (Silva *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2014, Manenti *et al.*, 2015a; Silva *et al.*, 2015).

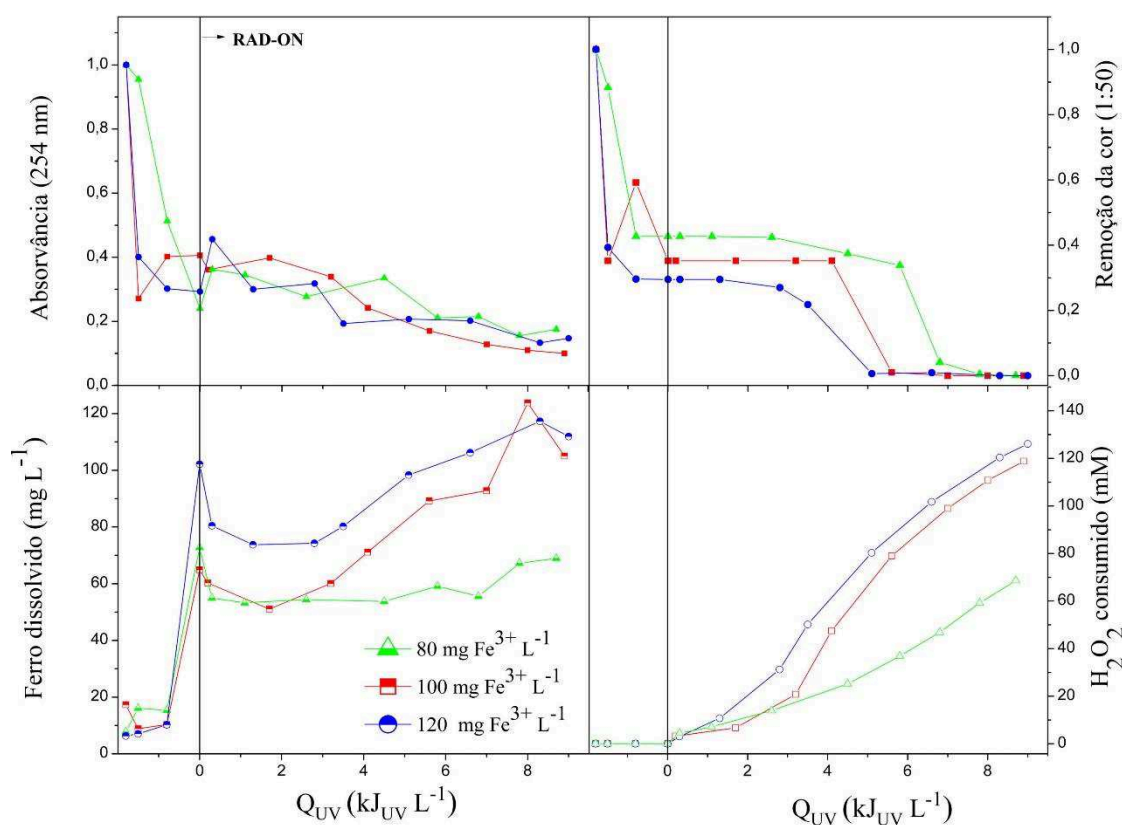


Figura 5.4. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferricitrato com pH 2,8. Condições operacionais: 80, 100 e 120 mg $\text{Fe}^{3+} \text{L}^{-1}$, pH 2,8 e 15-45 °C.

5.4.Tratamento do lixiviado pré- tratado utilizando a reação ferricitrato

Afim de avaliar a eficiência da reação ferricitrato na degradação dos parâmetros físico-químicos do LAS, foi realizado um novo experimento utilizando as condições operacionais ideais (pH da solução 6,0 e 100 mg $\text{Fe}^{3+} \text{L}^{-1}$). A Figura 5.5 apresenta os perfis de degradação do LAS utilizando a reação ferricitrato, para as respostas: (a) redução das concentrações do íon ferro total dissolvido (FTD) e H_2O_2 consumido, (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm, (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD) e (d) redução das concentrações de DBO_5 e DQO bem como a relação DBO_5/DQO em função da quantidade de energia.

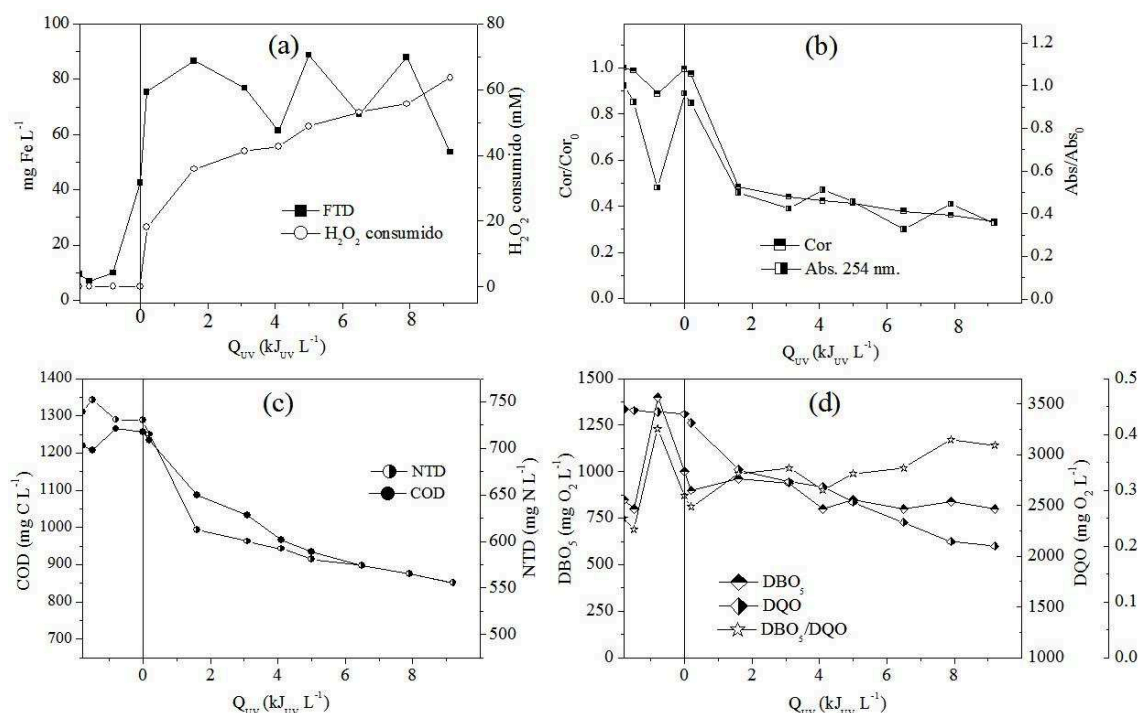


Figura 5.5. Perfis de degradação do LAS utilizando a reação ferricitrato mediada em pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L⁻¹, sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H₂O₂ consumido; (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm; (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) concentrações de DBO₅, DQO e a relação DBO₅/DQO, em função da quantidade de energia UV requerida.

Analisando a Figura 5.5, pode-se observar que foram obtidos abatimentos nos valores dos parâmetros analisados. Maiores taxas de remoções foram observadas nos primeiros momentos da reação (até 1,5 kJ_{UV} L⁻¹), essa eficiência pode ser confirmada pelo elevado consumo de H₂O₂ no início da reação, o qual intensificou a produção de [•]OH, além da rápida regeneração do Fe³⁺ a Fe²⁺, propiciando assim favoráveis cinéticas de degradação de todos os parâmetros analisados. Após 2 kJ_{UV} L⁻¹ conforme reduz as concentrações de poluentes bem como a eficiência do complexante, uma vez que o ácido cítrico é foto-degradado, as concentrações de íon ferro dissolvido na solução reduzem. Pesquisas recentes, relatam que as espécies livres de íon ferro complexam com subprodutos da oxidação de húmicos orgânicos, designados como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular os quais são mais estáveis requerendo maiores intensidades de energia para sua oxidação (Manenti *et al.*, 2014b; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015a). Estes inconvenientes, explicam as presentes variações nas determinações do íon ferro em solução evidenciadas entre 1-9 kJ_{UV} L⁻¹.

No entanto, foram satisfatórias as reduções obtidas alcançando descoloração e

reduções de composto aromáticos em cerca de 70% e 65% respectivamente, 25% do nitrogênio e 30% do COD. Bem como, mantendo a DBO₅ além de reduções em cerca 39% da DQO. Com isto, a relação DBO₅/DQO inicial do efluente (0,25) foi melhorada ao longo da reação para 0,38, o que indica um LAS final tratado com condições de biodegradabilidade.

5.5. Análises dos custos com reagentes

Nesta etapa foram realizados levantamentos econômicos dos custos com reagentes utilizados para a reação foto-Fenton induzida com ferricitrato. O reagente utilizado para a acidificação do lixiviado até o pH desejado foi o ácido sulfúrico (H₂SO₄), e para a neutralização até pH da solução 7,0 utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH). Além disso, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi usado como um oxidante da reação. Como catalisador o cloreto de ferro (III) hexa-hidratada (FeCl₃.6H₂O), além do ligante orgânico ferricitrato (C₆H₈O₇H₂O) como acelerador da reação. Para a análise dos custos operacionais do processo mediante ácido cítrico, foram considerados os custo e o consumo dos reagentes, apresentados na Tabela 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.2. Preços dos reagentes utilizados na reação ferricitrato.

Reagente	Quantidade e Unidade	Valor (R\$)
H ₂ SO ₄	50 L	95,50
NaOH 10%	0,1 Kg	3,00
H ₂ O ₂	35 L	87,50
FeCl ₃ .6H ₂ O	1 Kg	59,00
C ₆ H ₈ O ₇ H ₂ O	1 Kg	24,00

Fonte: Interlab e Quimicamar

Os valores apresentados na Tabela 5.3 foram calculados para a reação com 100 mg Fe³⁺ L⁻¹, diferentes pH's da solução e diferentes quantidades necessárias de reagente para cada reação. Os custos operacionais do processo estão relacionados a quantidade consumida de reagentes. Como pode ser observado, os maiores custos com os reagentes utilizados estão associados a pH ácidos, pois estes valores estão correlacionados a grande quantidade de reagentes utilizados na acidificação e neutralização final da solução, além do maior consumo de peróxido. Já para valores mais elevados de pH da solução os custos reduziram em mais de 50% em relação a solução a 2,8, uma vez que, não é necessário uma grande quantidade de ácido para acidificação e nem NaOH para a neutralização.

Tabela 5.3. Consumo de reagentes associados aos custos da reação para cada pH da solução estudado.

pH	Reagentes					Valor Total (R\$ L ⁻¹)	Valor Total (R\$ m ⁻³)
	H ₂ SO ₄ (L)	NaOH (L)	H ₂ O ₂ (L)	FeCl ₃ .6H ₂ O (Kg)	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O (Kg)		
2,8	0,00400	0,01785	0,01235	0,00042	0,000376	0,1262	126,20
3,5	0,00375	0,0111	0,01276	0,00044	0,000376	0,1072	107,20
4,0	0,00350	0,0093	0,00908	0,00042	0,000376	0,0913	91,30
5,0	0,00325	0,0063	0,00705	0,00042	0,000376	0,0769	76,86
6,0	0,00200	0,0030	0,00704	0,00044	0,000376	0,0562	56,17

Também, foram calculados os custos para a reação utilizando diferentes concentrações do íon ferro (80-120 mg Fe L⁻¹). Os resultados da Tabela 5.4 demonstram que os custos operacionais mais elevados são cerca de 126,20 R\$ m⁻³ para o pH da solução 2,8. Já, o processo utilizando pH da solução 6,0, possui um custo de 56,00 R\$ m⁻³.

Tabela 5.4. Custos associados a diferentes concentrações de íon ferro.

pH	mg Fe L ⁻¹	Reagentes					Valor Total (R\$ L ⁻¹)	Valor Total (R\$ m ⁻³)
		H ₂ SO ₄ (L)	NaOH (L)	H ₂ O ₂ (L)	FeCl ₃ .6H ₂ O (Kg)	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O (Kg)		
2,8	80	0,0036	0,0190	0,007	0,000313	0,000376	0,109	109,0
	100	0,0040	0,0020	0,012	0,000425	0,000376	0,126	126,2
	120	0,0038	0,0022	0,013	0,000531	0,000376	0,087	87,00
6,0	80	0,0030	0,0032	0,009	0,000315	0,000376	0,055	55,00
	100	0,0020	0,0030	0,007	0,00044	0,000376	0,056	56,00
	120	0,0020	0,0031	0,010	0,00051	0,000376	0,068	68,00

Com estes valores obtidos, o pH da solução 6,0, além de ser mais eficiente é mais viável economicamente uma vez que, seu custo é 50% menor quando comparado ao pH da solução 2,8. Por esta razão o pH da solução 6,0 e a concentração de 100 mg Fe L⁻¹ foi selecionado neste trabalho como ideal, pois além de reduzir custos com reagentes proporciona uma boa mineralização dos poluentes orgânicos.

6. CONCLUSÕES

As reações de Fenton e foto-Fenton convencionais demonstraram eficiências limitadas na mineralização do LAS, principalmente devido a formação de complexos de ferro com poluentes orgânicos com baixa solubilidade e meio reacional necessariamente ácido (pH 2,8) para manutenção do íon ferro em solução. O passo inicial de acidificação resultou num abatimento dos parâmetros analisados, associado à volatilização e/ou precipitação de ácidos húmicos, que puderam ser observados através da formação de espumas e precipitados, estes podem se dissolver novamente na solução e não cessar o problema. Desta forma, o uso da reação ferricitrato com pH da solução próximo a neutralidade permitiu disponibilizar quantidades suficientes de íon de ferro na solução, reduzindo assim as etapas de ajuste do pH da solução, além de, possibilitar uma melhor cinética da reação com a oxidação dos poluentes. Logo, utilizando as condições operacionais ideais com o foto-reator operando em pH da solução 6,0, 100 mg Fe L⁻¹, consumindo cerca de 64 mM de H₂O₂ e requerendo cerca de 9 kJ_{UV} L⁻¹ de energia UV Vis acumulada, foram obtidos uma redução de 70% da cor e 65 % dos poluentes orgânicos. Além disto, utilizando ferricitrato em pH neutro foi possível uma diminuição do custo em cerca de 50% quando comparado ao pH da solução 2,8, usualmente utilizado nas reações foot-Fenton. Sendo assim, o uso deste pH nas suas condições operacionais de maior eficiência além reduzir custos com reagentes proporciona um LAS tratado com condições de biodegradabilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. A., JINGSONG, G., PING, L. Z., PAN, Y. Y., & AL-REKABI, W. S. Review on Landfill Leachate Treatments. **American Journal of Applied Sciences**, v.6, n. 4, p. 672-684, 2009.

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric-acid and other carboxylic acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117-127, 1994.

ALMEIDA, A. A. **Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de fenton modificadas**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná. 2013.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Resíduos sólidos**. Classificação - NBR-10.004, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Classificação - NBR-8.419, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2013**. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf> >. Acesso em: 03 mar. 2015.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1-9, 2012.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L.A.; BJERG, P.L; CHRISTENSEN, T.H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests. **Water Research**, v.38, p. 3845-3858, 2004.

BERTO, J. **Tratamento de efluentes hospitalares pela reação de Fenton e foto-Fenton: comparação da eficiência**. 2006. 48 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2006.

BLANCO, J. G.; MALATO, S. R. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization**, 246 p. 2003.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 12-20, 2008.

BORBA, F.H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R. BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5–8, p. 653–661, 2013.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; NOGUEIRA, D.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais – n. 31, p. 44-53, março/2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

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

BRASIL. Lei Nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Brasília, DF: [Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)], 2010. Disponível em <<http://jus.com.br/artigos/22527/politica-nacional-de-residuos-solidos-lei-n-12-305-10-e-decreto-n-7-404-10>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

BRITO, G. C. B. **Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 185 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

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

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

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

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Aterro Sanitário. Arquivo digital. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas->

climaticas/biogas/Aterro%20Sanit%C3%A1rio/21-Aterro%20Sanit%C3%A1rio>.
Acesso em 06 de março, 2015.

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

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

DENG, N.; WU, F.; LUO, F.; XIAO, M. Ferric citrate -induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 36, n° 15, p. 3101-3112, 1998.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo-Fenton degradation of amaranth dye. **Desalination**, v. 270, p. 31-39, 2011.

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

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

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂**. 2006. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

GARCIA, K. O.; PIRES, M. AZEVEDO, C. M. N. Degradação de azo corantes via processos oxidativos avançados. Faculdade de Química. **IX Salão de Iniciação Científica** - PUCRS, Porto Alegre, 2008.

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

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

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

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

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

JONES, D. L.; WILLIAMSON, K. L.; OWEN, A. G. Phytoremediation of landfill leachate. **Waste Management**, v.26, p. 825-837, 2006.

JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. In: **Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 10 th, Braga, Portugal, 2002.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed -batch operation. **Enzyme an Microbial Technology**, v. 33, p.588-595, 2003.

KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Determination of atrazine and simazine in water samples by high-performance liquid chromatography after preconcentration with heat-treated diatomaceous earth. **Analytica Chimica Acta**, v. 577, p. 214–219, 2006.

KATSUMATA, H.; KOIKE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, n.9, p.1455–1461, 2010.

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

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297 - 336, 2002.

KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. Trabalho de conclusão de curso, 2015.

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

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

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p.236-244, 2006.

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

MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants**, Organic Pollutants Ten Years After the

Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update, p. 271-292, 2012.

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

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

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.11 n. 1, Jan/Jun 2009.

MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PÁLACIO, S. M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, p. 22-32, 2010.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton**. 2011. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2011.

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

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

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

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

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

MARQUES, F. B. R. **Avaliação dos Processos de Operação em Aterros Sanitários no Estado do Rio de Janeiro**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

MAUS, V. W.; DA COSTA, A. B.; RIGHES, A. A. TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR PROCESSO FENTON. Revista do Departamento de Química e Física, do Departamento de Engenharia. **Tecno-Lógica**, v. 13, n. 1, p. 52-59, 2009.

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

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D. R. 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, 2012a.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MANENTI, D. R.; BORBA, F.H., PALÁCIO, S.M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v.104, p.1-8, 2012b.

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

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

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

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

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Removal of tem pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical**

Engineering Journal, v. 167, p. 42-49, 2011.

NOGUEIRA, R.F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

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

OTHMAN, E.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; BASHIR, M. J. K.; HUNG, Y-T. **The Effectiveness of Silica Sand in Semi-Aerobic Stabilized Landfill Leachate Treatment**. *Water* 2, p. 904-915, 2010.

OU, X.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHANG, F.; ZHAO, Y. 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, p. 382–388, 2008.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, v. 23, p. 441-446, 2003.

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

PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 no tratamento de efluente têxtil**. 2009. 246 f. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá 2009.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a $TiO_2/H_2O_2/UV$ process. **Water Science & Technology**, v. 65, p.1392–1398, 2012.

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

PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, V. J. P.; BORGES, M. T.; GONZÁLEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R. A. R. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO_2 under natural and simulated solar radiation. **Solar Energy**, v. 85, p. 2732-2740, 2011.

PEREIRA, J. H. O. S.; REIS, A. C.; QUEIRÓS, D.; NUNES, O. C.; BORGES, M. T. B.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Insights into solar TiO_2 -assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production,

oxolinic acid and oxytetracycline. **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 274–283, 2013.

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

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

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

PINTOR, A.M.A.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source. **Solar Energy**, v. 85, p. 579- 587, 2011.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217– 218, p. 293– 300, 2012.

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

QUEIROS, D. B. **Aplicação de um Novo Processo Homogêneo de Foto-Fenton Solar usando Complexos de Ferro(III) com Ligantes Orgânicos na Degradação do Antibiótico Oxitetraciclina Administrado em Aquacultura**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente) – Universidade de Porto, Porto. 2013.

QUICI, N.; MORGANA, M. E.; GETTAR, R. T.; BOLTE, M.; LITTER, M. I. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 117-124, 2007.

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

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RIBEIRO, V. A. S.; TAVARES, C. R. G. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação da eficiência de remoção de cor do ZnO e do TiO₂. 4º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 2014, **Fiema Brasil**. Bento Gonçalves/RS: 2014.

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

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 129/2006. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.

ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v. 85 p. 46–56, 2011.

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

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

RODRIGUES, A. C. **Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO₂/H₂O₂**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.

ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. **Chemical Engineering Technology**, v. 35, n. 4, p. 609–617, 2012.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P.M. Advanced oxidation process applied to tannery wastewater containing Direct Black 38– Elimination and degradation Kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 274-279, 2006.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H. FR. Applicability of Fenton and H₂O₂ / UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p. 644-655, 2005.

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

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

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

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

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32-40, 2015.

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

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1-16, 2011.

SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2006.

SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198, p.301–309, 2012.

SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin_ pills) under artificial

UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. **Solar Energy**, v. 87, p.219–228, 2013.

SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILLAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: a case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 448-457, 2014.

SUN, Y. F.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 304-310, 1993.

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

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

VILAR, V.J.P.; GOMES, A.I.E.; RAMOS, V.M.; MALDONADO, M.I.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photocatalysis of a recalcitrant coloured effluent from a wastewater treatment plant. **Photochemistry and Photobiological Science**, v. 8, p. 691-698, 2009a.

VILAR, V.J.P.; MALDONADO, M.I.; OLLER, I.; MALATO, S.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. **Water Research**, v. 43, p. 4050-4062, 2009b.

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

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

VILAR, V. J. P.; ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, p. 2647-2658, 2011c.

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

VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; SANTOS, M. A. N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**, v. 86, p. 3301–3315, 2012b.

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

WISZNIOWSKI J.; ROBERT D.; SURMACZ-GORSKA J.; MIKSCH K.; WEBER J. V. Landfill leachate treatment methods: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, p. 51-61, 2006.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 448–454, 2009.

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, p. 313-319, 1992.

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

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

8. SÍTIOS ACESSADOS

INTERLAB. Distribuidora De Produtos Científicos L.T.D.A. Disponível em: <<http://www.interlabdist.com.br/>>. Acesso em: 12 set. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Política Nacional de Resíduos Sólidos. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADuos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 05 mar. 2015.

PORTAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS. Disponível em: <<http://www.portalresiduossolidos.com/nao-geracao-de-residuos-solidos/>>. Acesso em: 06 mar. 2015.

QUIMICAR. Quimicar Indústria e Comércio de Produtos Químicos. Disponível em: <<http://www.quimicamar.com.br/>>. Acesso em 12 set. 2015.

ANEXOS

Anexo 1.

Quadro 1. Padrões de lançamento de efluente.

Parâmetro	Resoluções e norma técnica		
	CONAMA 357/2005	CONAMA 430/2011	CONSEMA 128/2006
pH	5,0 - 9,0	5,0 – 9,0	6,0 – 8,5
Temperatura (°C)	<40 ¹	<40 ¹	<40
Materiais sedimentáveis (mL L ⁻¹) ²	<1	<1	<1
Materiais flutuantes		Ausência	Ausência
Espumas			Ausência
DBO ₅ (mg L ⁻¹)			Variação ³
Arsênio total (mg L ⁻¹ As)	0,5	0,5	0,1
Cádmio total (mg L ⁻¹ Cd)	0,2	0,2	0,1
Chumbo total (mg L ⁻¹ Pb)	0,5	0,5	0,5
Cianeto total (mg L ⁻¹ Cn)	0,2	1,0	0,2
Cobalto total (mg L ⁻¹ Co)			0,5
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹ Cu)	1,0	1,0	0,5
Cobre total (mg L ⁻¹)			0,5
Cromo hexavalente (mg L ⁻¹ Cr ⁺⁶)			0,1
Cromo total (mg L ⁻¹ Cr)	0,5		0,5
Estanho total (mg L ⁻¹ Sn)	4,0	4,0	4,0
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹ Fe)	15,0	15,0	10,0
Ferro total (mg L ⁻¹ Fe)			1,0
Fluoreto total (mg L ⁻¹ F)	10,0	10,0	10,0
Mercúrio total (mg L ⁻¹ Hg)	0,01	0,01	0,01
Níquel total (mg L ⁻¹ Ni)	2,0	2,0	1,0
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹ N)	20,0	20,0	10,0
Sulfeto (mg L ⁻¹ S)	1,0	1,0	0,2
Zinco total (mg L ⁻¹ Zn)	5,0	5,0	
Benzeno (mg L ⁻¹)		1,2	
Clorofórmio (mg L ⁻¹)	1,0	1,0	
Fenóis totais (mg L ⁻¹)	0,5	0,5	0,1
Tolueno (mg L ⁻¹)		1,2	
Cor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor	Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor

Notas: (1) A elevação da temperatura no corpo receptor não deverá exceder a 3°C. (2) Teste de 1 h em “cone inmhoff”. (3) Variação em função da vazão do efluente