

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON EM PH
NEUTRO UTILIZANDO O COMPLEXO
FERRIOXALATO PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ADRIANE LYS DE SOUZA

CERRO LARGO- RS

2015

ADRIANE LYS DE SOUZA

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON EM PH
NEUTRO UTILIZANDO O COMPLEXO
FERRIOXALATO PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

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 EM PH NEUTRO UTILIZANDO O COMPLEXO FERRIOXALATO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

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 12 de 2015


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


Prof(a). Msc(a). Patricia Simões Carraro de Souza- UNIOESTE/ Campus Toledo-PR


Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti
Orientador

CERRO LARGO – RS

2015

Ao meu avô Claro Deoci Cassel de Souza (In memoriam) por não estar em corpo presente nesta vitória, mas por torcer por mim aonde quer que esteja.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me proporcionado saúde e força nesta caminhada acadêmica.

Aos meus pais Volmir Antônio de Souza e Márcia Souza, pelo incentivo, apoio, dedicação e amor.

À minha irmã Mariane Souza pela compreensão por me fazer ausente em parte do seu crescimento.

Ao meu tio Valdinei de Souza pela colaboração, incentivo e auxílio deste.

Ao Felipe Staziaki pelo carinho, amor e compreensão incondicional.

Ao prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela orientação, incentivo, ensinamento, confiança e tempo dedicado.

Ao prof. Dr. Bruno München Wenzel pelos ensinamentos, gentileza e palavras de amizade.

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

À colega e amiga Carolina Becker da Silva, pelo auxílio, dedicação, amizade e por se mostrar sempre presente nos momentos de dificuldades.

As colegas Édina Jaíne Fernandes, Francine Bueno e Taís Diel pela colaboração, amizade e auxílio neste.

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

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

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

À todos que de alguma forma colaboraram nesta jornada acadêmica.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Equações	vii
Lista de Símbolos e Abreviações	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1. Introdução	11
2. Objetivos	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivo específico	13
3. Referencial Teórico	14
3.1. Resíduos sólidos domiciliares	14
3.2. Aterros sanitários	15
3.3. Lixiviado de aterro sanitário	16
3.4. Legislação ambiental	17
3.5. Tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	17
3.5.1. Processos Oxidativos Avançados	19
3.6. Ligantes orgânicos	23
4. Materiais e Métodos	26
4.1. Amostras de lixiviado	26
4.2. Reagentes e solventes	27
4.3. Foto-reator	28
4.4. Procedimento experimental	29
4.5. Determinações analíticas	30
5. Resultados e Discussões	32

5.1. Caracterização do LAS	32
5.2. Tratamento do lixiviado utilizando diferentes POA	33
5.3. Estudo da influência do pH da solução para reações ferrioxalato	34
5.4. Estudo da influência do íon ferro nas reações ferrioxalato	36
5.5. Avaliação da eficiência da reação ferrioxalato na degradação dos poluentes presentes no LAS	39
5.6. Análise dos custos dos reagentes	41
6. Conclusões	43
7. Referências Bibliográficas	44
Apêndices.....	52

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1:** Esquema do foto-reator em escala laboratorial28
- Figura 5.1:** Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações foto-Fenton, fotólise, Fenton, Ferrioxalato a pH 6 e Ferrioxalato a pH 2,8. Condições operacionais: 100 mg Fe L⁻¹, 15-45°C..... 34
- Figura 5.2:** Perfis de remoção da cor e compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato em diferentes valores de pH da solução. Condições operacionais: 120 mg Fe L⁻¹, 15-45°C.....35
- Figura 5.3:** Perfis de remoção da cor e compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato para diferentes concentrações de Fe(III) e pH da solução 2.837
- Figura 5.4:** Perfis de remoção da cor e compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato para diferentes concentrações de Fe(III) e pH da solução 6.38
- Figura 5.5:** Perfis de degradação do lixiviado utilizando a reação ferrioxalato mediada em pH da solução 6 e 120 mg Fe⁻¹, sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H₂O₂ consumido; (b) descoloração e redução dos compostos aromáticos (absorvância a 254nm); (c) redução das concentrações de carbonico 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.....40

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Destino final dos resíduos sólidos no Brasil	14
Tabela 3.2. Potencial redox dos principais oxidantes.....	20
Tabela 3.3. Principais sistemas de POA	20
Tabela 4.1. Caracterização do lixiviado bruto	27
Tabela 5.1. Caracterização do LAS pré-tratado pela osmose reversa	32
Tabela 5.2. Valores dos reagentes utilizados.....	41
Tabela 5.3. Valores relativos à acidificação e neutralização por m ³ de lixiviado	41
Tabela 5.4. Valores para diferentes concentrações de íon ferro requeridas pela reação ferrioxalato.....	42

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1. Mecanismo de reação Fenton	21
Equação 3.2. Mecanismo de reação Fenton	21
Equação 3.3. Mecanismo de reação Fenton	21
Equação 3.4. Mecanismo de reação Fenton	21
Equação 3.5. Mecanismo de formação do radical hidroxila	22
Equação 3.6. Mecanismo de formação do radical hidroperoxila	23
Equação 3.7. Mecanismo de formação do radical hidroxila	24
Equação 4.1. Quantidade de energia UV acumulada	29

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

<i>CONSEMA</i>	Conselho Estadual do Meio Ambiente
<i>PPF</i>	Processo foto-Fenton
<i>PF</i>	Processo Fenton
<i>POA</i>	Processo Oxidativo Avançado
Q_{UV}	Quantidade de energia UV cumulada por litro de efluente tratado
<i>SST</i>	Sólidos Suspensos Totais
<i>SSD</i>	Sólidos Suspensos Dissolvidos
<i>SSV</i>	Sólidos Suspensos Voláteis
$\lambda_{máx}$	Comprimento de Onda de Máxima Absorção.

RESUMO

Adriane Lys de Souza. Estudo da reação foto-Fenton em diferentes pHs utilizando o complexo ferrioxalato para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Este trabalho teve como objetivo estudar a reação foto-Fenton utilizando pH da solução neutro para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (LAS). Para isto, utilizando um protótipo de um foto-reator com fonte de radiação UV artificial, foram avaliadas diferentes reações foto-Fenton e suas derivações (fotólise, Fenton, foto-Fenton e ferrioxalato) na remoção dos compostos aromáticos e cor. Tais reações utilizando pH da solução 2.8 apresentaram alguns inconvenientes tais como: (i) precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos na etapa de acidificação, e (ii) precipitação de parte dos íons ferrosos complexados com os poluentes orgânicos presentes no LAS; resultando em um abatimento na absorvância a 254 nm bem como descoloração, não representando efetiva oxidação. No entanto, utilizando a reação ferrioxalato com o pH da solução 6 possibilitou eliminar a etapa de acidificação, mantendo os poluentes em solução para posteriores taxas de oxidações mais elevadas, além de manter a dissolução dos íons ferrosos. Isto se deve a estabilidade e solubilidade dos complexos carboxílicos de ferrioxalato, bem como sua maior fotosensibilidade. Após, os principais parâmetros operacionais da reação ferrioxalato tais como o pH da solução, as concentrações de Fe(III):ácido oxálico, o consumo de H₂O₂ e a quantidade de energia UV acumulada; foram estudadas. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o pH da solução 6,0, 120 mg Fe(III):ácido oxálico, consumindo aproximadamente 83 mM de H₂O₂ e requerendo cerca de 9 kJ_{UV} L⁻¹; alcançando cerca de 56% e 45% de descoloração e redução dos compostos aromáticos, respectivamente. Em tais condições, foram satisfatórias as reduções do conteúdo orgânico tais como a DBO₅ (≈ 30%), a DQO (≈ 56%), o carbono orgânico dissolvido (COD) (≈ 33%) e o nitrogênio total dissolvido (NTD) (≈ 26%); provavelmente melhorando as condições tratadas em termos de biodegradabilidade do LAS (DBO₅/DQO).

Palavras-Chave: Lixiviado de Aterro Sanitário, Processos Oxidativos Avançados (POA), reação foto-Fenton, Complexos ferricarboxílicos.

ABSTRACT

Adriane Lys de Souza. Study of the photo-Fenton reaction at different pH using ferrioxalate to the treatment of sanitary landfill leachate.

Photo-Fenton reactions at a neutral pH of the solution applied to the treatment of sanitary landfill leachate (SLL) was investigated. Using a lab-scale photo-reactor with artificial UV-light source, photo-Fenton reactions and derivations (photolysis, Fenton, photo-Fenton and ferrioxalate), 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 ferrioxalate 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 ferrioxalate, as well as the increase of photo-sensibility. After, the main operating parameters of ferrioxalate reaction such as pH of the solution, iron(III):oxalic 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, 120 mg Fe(III):oxalic acid, consuming approximately 83 mM of H_2O_2 and $\approx 9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ required; leading a $\approx 56\%$ and 45% decolourisation and aromatic compounds removal, respectively. In such conditions, the efficiencies of organic contents reduction as: BOD_5 ($\approx 30\%$), COD ($\approx 56\%$), dissolved organic carbon (DOC) ($\approx 33\%$) and total dissolved nitrogen (TDN) ($\approx 26\%$) were satisfactory and probably improving the treated in terms of SLL-biodegradability (BOD_5/COD ratio).

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

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias e hábitos vem provocando uma maior demanda de consumo de produtos, e conseqüentemente contribuindo para o aumento da geração de resíduos. Em virtude disto, a problemática da contaminação do meio ambiente torna-se cada vez mais evidente. Frente a este cenário, as legislações ambientais referentes ao gerenciamento de resíduos sólidos impõem restrições cada vez mais severas exigindo um manejo, descarte, tratamento e disposição adequada.

No Brasil, os resíduos sólidos são na sua maioria dispostos em aterros sanitários por ser economicamente viável. Porém, a decomposição química, física e biológica da matéria orgânica presente nesses resíduos faz com que seja gerado um líquido denominado chorume ou lixiviado. Este líquido apresenta potencial poluidor, caracterizado por elevados valores de cor, turbidez, sólidos suspensos totais, dissolvidos e voláteis (SST, SSD e SSV), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito, compostos fenólicos e aromáticos e fosfatos, necessitando de um tratamento adequado antes de seu descarte no meio ambiente.

Dentre as formas de tratamento, técnicas tais como flotação, coagulação, floculação, precipitação química, adsorção, troca iônica, filtração por membranas e tratamentos biológicos, são as mais comumente aplicadas no tratamento dos lixiviados (Bae *et al.*, 1999; Trebouet *et al.*, 2001; Zouboulis *et al.*, 2004; Kurniawan *et al.*, 2006; Bidone, 2007; Deng, 2009; Umar *et al.*, 2010; Kawahigashi, 2012). No entanto, estes próprios autores relatam a presença de elevadas parcelas de compostos refratários às técnicas físicas e/ou físico-químicas de tratamento, além de elevados volumes de lodos residuais, os quais continuam representando um potencial poluidor, uma vez que estas técnicas baseiam-se em processos físicos com simples transferência de fases. Por outro lado, partes dos lixiviados biologicamente degradados resultam na permanência de parcelas orgânicas e/ou inorgânicas bem como subprodutos da oxidação que são recalcitrantes aos micro-organismos responsáveis pelas oxidações biológicas, limitando assim, o alcance aos padrões ambientais.

Diante deste contexto, os Processos de Oxidação Avançada (POA) surgem como uma técnica alternativa para o tratamento destes lixiviados por serem considerados eficientes na oxidação de poluentes orgânicos com características recalcitrantes. Através de uma série de

reações químicas, os POA's possuem a capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este é um poderoso agente oxidante, não seletivo, capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, e por vezes, até ocorre a mineralização destes para H_2O , CO_2 e íons inorgânicos. Dentre os POA's o processo foto-Fenton, tem sido amplamente aplicado em diversos efluentes tais como têxteis (Manenti *et al.*, 2014; Vilar *et al.*, 2009a), de vinícolas (Souza *et al.*, 2013), de curtumes (Borba *et al.*, 2013), de cozedura de cortiça (Vilar *et al.*, 2009b; Pintor *et al.*, 2011) e farmacêuticos (Perez-Moya *et al.*, 2010). No entanto, alguns fatores reduzem à eficiência e a taxa de reação como a formação de complexos entre os íons de ferro juntamente com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico, ou até mesmo pela precipitação do íon de ferro como fosfatos. Além disto, outro fator limitante da reação foto-Fenton é o meio reacional em pH ácido ($< 3,0$) para solubilizar o íon ferro, o que também onera o processo. Sendo assim, ligantes orgânicos tais como os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínico) e EDTA (Etileno Diamina Tetra- Acético) surgem como alternativa para aumentar a eficiência do processo por meio da formação de complexos com o ferro(III). Estes complexos ferricarboxílicos são mais fortes e estáveis em relação aos complexos formados entre o íon ferro e os poluentes orgânicos, bem como são mais solúveis a um pH próximo do neutro (Malato *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2010; Manenti *et al.*, 2015b).

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência da reação foto-Fenton utilizando o ligante orgânico ferrioxalato, possibilitando o tratamento de um LAS a um pH neutro. Para isto, utilizando um foto-reator em escala laboratorial foram estudadas as influências dos principais parâmetros operacionais do reator tais como o pH da solução, as concentrações dos reagentes íon ferro e ácido oxálico, o consumo de H_2O_2 e a quantidade de energia UV requerida na degradação dos poluentes presentes no LAS. Além da, análise dos custos adicionais com reagentes foi realizada.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência da reação foto- Fenton próximo ao pH neutro utilizando o ligante orgânico ferrioxalato como indutor da reação para o tratamento de um LAS.

2.2. Objetivo específico

- Realizar a caracterização física, química e biológica do LAS;
- Avaliar a eficiência de diferentes POA (fotólise, Fenton, foto-Fenton e ferrioxalato) na descoloração e redução dos compostos aromáticos presentes no LAS;
- Realizar ensaios com a reação ferrioxalato variando diferentes valores do pH da solução do LAS;
- Realizar ensaios com a reação ferrioxalato variando a concentração dos reagentes Fe(III):ácido oxálico;
- Encontrar as condições ótimas operacionais da reação ferrioxalato 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

No referencial teórico serão abordadas as questões relacionadas com a geração dos resíduos sólidos domiciliares e as diferentes formas de disposição final destes. Posteriormente, serão abordadas as problemáticas ambientais decorrentes do LAS. E por fim, as formas de tratamento do LAS com ênfase nas reações foto-Fenton e ferrioxalato.

3.1. Resíduos sólidos domiciliares

O crescimento da população aliado com o processo de desenvolvimento do atual sistema capitalista e consumista tem contribuído significativamente para a geração de resíduos. As características físicas, químicas e biológicas destes resíduos bem como o volume dependem da fonte ou atividade geradora além de fatores econômicos e sociais (Kawahigashi, 2012).

De acordo com a Pesquisa de Saneamento Básico realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2008), a quantidade de resíduos sólidos gerados, domiciliares e/ou públicos, e coletados no Brasil são de aproximadamente 260.000 toneladas/dia ($t d^{-1}$). Estes, em partes são destinados para vazadouros a céu aberto, vazadouros em áreas alagadas ou alagáveis, aterro controlado, aterro sanitário, unidade de compostagem de resíduos orgânicos e unidades de tratamento por incineração, além de outras não especificadas. Um breve panorama do destino final dos resíduos sólidos no Brasil é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Destino final dos resíduos sólidos no Brasil.

Destino final dos resíduos sólidos no Brasil	Quantidade destinada ($t d^{-1}$)
Aterro sanitário	167.636
Vazadouro a céu aberto	45.710
Aterro controlado	40.695
Unidade de triagem de resíduos recicláveis	3.122
Unidade de compostagem de resíduos orgânicos	1.635
Unidade de tratamento por incineração	67
Vazadouro em áreas alagadas ou alagáveis	46
Outras	636
Total	259.547

Fonte: Adaptado de Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE), 2008.

Tendo em vista a grande quantidade de resíduos gerados e a preocupação com a gestão, gerenciamento e manejo correto destes, em 2010 foi instituída a Lei n. 12.305 - Política Nacional dos Resíduos Sólidos, cujos objetivos principais estão relacionados à proteção da saúde pública e da qualidade ambiental. Esta Lei ainda impõe que os municípios brasileiros teriam um prazo máximo para se adequarem até agosto de 2014, criando mecanismos de reutilização e reciclagem dos resíduos, além de eliminação de lixões a céu aberto (BRASIL, 2010).

3.2. Aterros sanitários

O aterro sanitário é o maior destino dos resíduos sólidos no Brasil, representando cerca de 170 t d⁻¹ (IBGE, 2008). Esta prática é amplamente utilizada principalmente por apresentar baixos custos. No que tange a implantação e operação dos aterros sanitários, devem ser localizados em áreas selecionadas visando alguns critérios ambientais tais como: distância dos recursos hídricos; áreas com possibilidades de inundação; condutividade hidráulica do solo; profundidade do lençol freático; fauna e flora locais; distância dos centros urbanos; declividade do terreno; espessura do solo e legislações municipais vigentes.

Baseado na operação em condições ideais de estocagem dos resíduos sólidos urbanos, juntamente com os fatores climáticos (calor) e micro-organismos ativos, espera-se que processos físicos, químicos e biológicos degradem o conteúdo orgânico para formas gasosas e solúveis, tais como biogás e o chorume por exemplo. Além disto, ocorrem fenômenos de dissolução dos elementos minerais para partículas finas e coloidais solúveis, as quais são carregadas e/ou percoladas pelas águas de precipitações (Castilhos Junior *et al.*, 2003).

Durante a fase de operação devem ser levadas em conta as etapas de dissolução e decomposição dos resíduos presentes. Para tanto é fundamental monitorar as águas do subsolo e águas superficiais, a quantidade e qualidade do lixiviado gerado, o biogás, os efluentes líquidos do sistema, os resíduos aterrados e os recalques resultantes da variabilidade de materiais e compactação dos mesmos. Com o término das atividades, o aterro sanitário deve continuar a ser monitorado, de tal maneira com que não venha acarretar problemáticas à população local e ao meio ambiente (Castilhos Junior *et al.*, 2003).

Os aterros sanitários são bastantes utilizados representando a principal destinação dos resíduos sólidos, porém em alguns países em desenvolvimento ainda há necessidade de

implantar metas que visam maior proteção ao meio ambiente juntamente com tratamento e disposição adequada dos lixiviados gerados (Juca, 2002).

3.3. Lixiviado de aterro sanitário

Os lixiviados e/ou chorumes são líquidos produzidos pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos, sendo que possuem como principais características a cor escura, o mau cheiro e a elevada demanda química de oxigênio (DQO) (ABNT, 2004). Este processo de decomposição é proveniente da umidade natural presente na matéria orgânica dos resíduos e da infiltração de água na camada de cobertura interior das células juntamente com os materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos (Bidone e Povinelli, 1999; Moravia *et al.*, 2011).

Geralmente os lixiviados apresentam características poluentes por conter compostos orgânicos nitrogenados, sólidos em suspensão, metais pesados, compostos tóxicos entre outros, caracterizando-o elevada concentração de amônia e elevada concentração de matéria orgânica refratária e recalcitrante, tal como, substâncias húmicas (Kawahigashi, 2012; Bidone, 2007; Moravia *et al.*, 2011). Além disto, nos LAS são encontrados contaminantes altamente perigosos para a saúde humana, como por exemplo, os componentes fenólicos, como o bisfenol, e ésteres de ácido ftálico, considerados tóxicos por causarem distúrbios endócrinos. Estes componentes são provenientes da contaminação de cosméticos e plásticos (Asakura *et al.*, 2004, Pertile, 2013). Estas características podem variar de acordo com o tipo de resíduo aterrado, grau de decomposição, clima, idade do aterro, estação do ano, profundidade do aterrado, entre outros fatores.

Os LAS apresentam-se como maiores fontes de impactos ambientais e saúde humana, uma vez que podem contaminar o solo e lençol freático. A pluma de contaminação depende de condições físicas e da estrutura geológica do local, sendo que diversos fatores influenciam sobre o potencial de contaminação, como: a permeabilidade, adsorção e capacidade de infiltração no solo.

Quanto aos aspectos quantitativos de geração de resíduo, os volumes dos lixiviados gerados em um aterro de resíduos sólidos dependem do volume de água que ingressa agregados aos resíduos sólidos e o volume de água trocado entre o aterro e o ambiente externo. Sendo que o primeiro fator esta relacionado com a própria composição média dos

resíduos sólidos, das condições climáticas locais e sazonais. Já o segundo fator depende da hidrologia e climatologia regionais do aterro juntamente com fatores operacionais e de projeto do aterro (Fleck, 2003).

3.4. Legislação ambiental

A característica poluente do LAS demanda legislações ambientais as quais estabelecem padrões de lançamento em corpos hídricos receptores, com finalidade de preservar a qualidade do meio ambiente. Dentre as legislações ambientais, cabe mencionar a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, revogada pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.

No estado do Rio Grande do Sul, as principais legislações referentes ao lançamento de efluentes são: (i) do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 128 de 24 de novembro de 2006, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais; e (ii) CONSEMA nº 129 de 24 de novembro de 2006, a qual dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais. Os principais padrões e valores de emissão fixados pelas resoluções citadas pode ser visualizados no Quadro 1 em Apêndices.

3.5. Tratamento de lixiviados de aterros sanitários

Os lixiviados não apresentam um padrão de composição devido à alta variabilidade de suas características ao longo do tempo bem como a presença de compostos recalcitrante de difícil tratamento. Contudo, a escolha do tratamento dependerá da área disponível, da disponibilidade econômica, insumos necessários e fatores relacionados com a climatologia local.

Os tratamentos biológicos constituem micro-organismos que se proliferam na presença de poluentes com potencial energético, atuando de maneira semelhante aos processos de autodepuração. Este tratamento é o mais utilizado para tratar o lixiviado, pois

reduz boa parte do conteúdo orgânico expresso em valores de DBO₅, DQO e carbono orgânico total (COT). No entanto, exige um alto controle de parâmetros operacionais tais como a temperatura, pH e a concentração de oxigênio dissolvido (OD). Os principais mecanismos de tratamentos biológicos são as lagoas aeradas, lagoas de estabilização, sistemas com lodo ativado, reatores anaeróbios, filtros biológicos e derivações (Von Sperling, 2005; Martins, 2011). Porém, as oxidações biológicas são limitadas caso o aterro seja de meia-idade e velho, pois, nestas condições, o lixiviado apresenta uma elevada parcela de compostos recalcitrantes, além de conter substâncias que podem causar toxicidade aos organismos, necessitando então de um tratamento complementar para fragmentar estes compostos para formas biodegradáveis.

Os processos físicos são caracterizados pela remoção de substâncias fisicamente separáveis da forma líquida. Em geral, os tratamentos físicos mais utilizados são os processos de separação de fases (decantação, filtração, flotação, sedimentação e centrifugação) (Meneses *et al.*, 2012; Suntti *et al.*, 2011; Castilhos Junior *et al.*, 2010; Silva, 2009), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) (Pala e Tokat, 2002; Amokrane *et al.*, 1997; Lima, 2013; Dantas *et al.*, 2010), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização) (Levada, 2008; Ranzi, 2009; Oliveira, 2011; Costa, 2008) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise) (Streit, 2011; Childress e Elimelech, 1996; Ravanchi *et al.*, 2009; Vrijenhoek *et al.*, 2001).

Atualmente, tem sido muito difundida a utilização dos processos de separação por membranas para o tratamento de LAS. Estes podem ser classificados em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. O mecanismo de transporte ocorre por meio da convecção ou difusão, sendo que estes são induzidos por campo elétrico ou concentração, pressão ou gradiente de temperatura. Nestes processos, existem dois meios de operação: (i) operação frontal clássica ou, (ii) operação cruzado (tangencial). Na primeira a alimentação ocorre perpendicularmente à posição da membrana, ocorrendo uma variação do fluxo permeável e geração de deposição do material na superfície do meio filtrante, comumente chamado de "*fooling*". Na segunda, o efluente é alimentado de forma paralela à superfície da membrana gerando o permeado e concentrado. No permeado encontram-se poucas ou quase nenhuma partícula maior que o tamanho médio dos poros da membrana, entretanto, no concentrado as partículas são maiores e incapazes de permear na membrana (Cheremisinoff, 1998; Ravanchi *et al.*, 2009; Streit, 2011). No entanto, nestes processos ocorre somente a

transferência de fase e os poluentes não são degradados ou eliminados, com isto, é mais usual como uma etapa de pré-tratamento ou polimento final. Além disto, embora por um lado seja possível obter uma água tratada de elevada qualidade, por outro têm-se o inconveniente volume de concentrado.

Já os processos físico-químicos, são processos de remoção ou conversão de poluentes ocasionada pela adição de produtos químicos. São caracterizados pela remoção de sólidos em suspensão e coloidais, metais pesados e nutrientes, além de modificar a estrutura de compostos orgânicos persistentes, tornando-os acessíveis a degradação biológica. Desta forma, estes tratamentos são geralmente utilizados em conjunto com os tratamentos biológicos. De acordo com Cavalcanti (2009) para que os processos de tratamento físico-químicos se iniciem, são necessárias quatro fases seqüenciais: (i) neutralização - eliminação das cargas eletrostáticas superficiais responsáveis pela repulsão entre as partículas carregadas eletricamente, devido principalmente a íons hidroxilas; (ii) coagulação - aglutinação de partículas coloidais em suspensão pela adição de um coagulante químico que fornece carga iônica oposta a das partículas coloidais; (iii) floculação - agitação relativamente lenta, para que ocorram choques entre as impurezas, que se aglomeram formando partículas maiores denominadas flocos; e (iv) sedimentação e flotação - na sedimentação, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica, devido a força gravitacional, já na flotação ocorre a introdução de bolhas de ar que aderem à superfície das partículas, aumentando seu empuxo e causando ascensão das mesmas.

Com o objetivo de melhorar a eficiência global dos sistemas de tratamento e a qualidade dos LAS tratados, têm-se associado dois ou mais processos de tratamento, ou seja, sistemas integrados e/ou sequenciais. Uma das alternativas mais recentes tem sido a integração de técnicas emergentes como alternativa de pré bem como de pós-tratamento, para degradar compostos tóxicos e recalcitrantes, gerando compostos intermediários que possam ser degradados biologicamente. Dentre as técnicas emergentes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se mostrado eficiente quanto a sua integração a outros processos (Vilar *et al.*, 2011a-b; Manenti *et al.*, 2014).

3.5.1. Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são processos que, através de reações químicas envolvendo espécies metálicas e oxidantes tem a capacidade de degradar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e anions inorgânicos. O principal agente oxidante deste processo são os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que não são seletivos e podem degradar inúmeros compostos, reagindo 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o ozônio (Malato *et al.*, 2002), perdendo apenas para o flúor que possui potencial redox maior, como podemos observar na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Potencial redox dos principais oxidantes.

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Os POA possuem uma enorme versatilidade, pois, a obtenção dos $\cdot\text{OH}$ pode ser realizada por diversos meios e combinações entre os oxidantes, em geral, são divididos em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos sendo que, nos sistemas homogêneos não há presença de catalisador na forma sólida. Além disso, a degradação do poluente pode ser efetuada através da fotólise direta com ultravioleta (UV), hidrólise da água e geração de $\cdot\text{OH}$. Já nos sistemas heterogêneos há presença de catalisadores semi-condutores que atuam de maneira a aumentar a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrer alteração química (Cavalcanti, 2009; Teixeira e Jardim, 2004). Alguns dos principais sistemas de POA, divididos em homogêneos e heterogêneos, com e sem radiação são apresentados na Tabela 3.3.

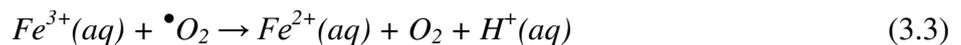
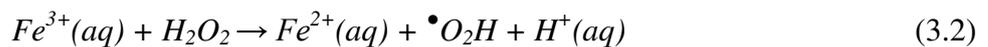
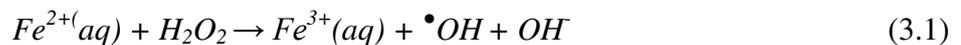
Tabela 3.3. Principais sistemas de POA.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
UV/O ₃	O ₃ /OH ⁻	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Fe ⁰
foto-Fenton	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fotoeletrocatalise	ZnO
Feixe de elétrons			

Fonte: Morais, 2005.

De acordo com Teixeira e Jardim (2004) as principais vantagens dos POA são: (i) mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; (ii) são muito usados para degradar compostos refratários a outros tratamentos; (iii) transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; (iv) podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); (v) tem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; (vi) geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; (vii) em alguns casos, consomem menos energia, acarretando menor custo; e (viii) possibilitam tratamento *in situ*.

Dentre os POAs destaca-se a reação Fenton assim chamada devido aos estudos realizado por Fenton (1894) o qual descobriu que diversos metais possuem poder de transferência de oxigênio, fazendo com que seja gerado $\bullet\text{OH}$. Sendo assim o H_2O_2 quando catalisado com sulfato ferroso hepta-hidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) resulta na reação Fenton. De maneira a produzir uma maior eficiência na degradação dos compostos, é aplicada a irradiação ultravioleta na reação, processo foto-Fenton (PFF), isto faz com que a fotólise do H_2O_2 e a oxi-redução do Fe(II) para Fe(III) e para Fe(II) novamente, contribua para a aceleração na produção de $\bullet\text{OH}$. A química da reação é favorecida em meio ácido ($\text{pH} \cong 3$), devido a solubilidade dos íons ferrosos, a partir da decomposição de H_2O_2 , podendo variar de acordo com as características do efluente. Neste mecanismo, ocorre o ciclo óxido-redutor de catálise em que o ferro (II) é regenerado por reação com o H_2O_2 em excesso. Quando submetido a condições de irradiação UV-Vis, o poder oxidante é aumentado. 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 H_2O_2 . As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação (Manenti, 2013). Este mecanismo é apresentado nas Equações 3.1 à 3.4 a seguir:



O PFF tem como sua principal vantagem, o uso de fontes irradiação menos energéticas, pois o sistema pode processar com radiação na faixa de 410 a 550nm, enquanto os demais sistemas requerem comprimentos de onda menor que 300 nm. Este fato tem

motivado diversos estudos utilizando o sistema foto-Fenton juntamente com irradiação solar (Morais, 2005). O PFF vem sendo aplicado em diversos estudos para o tratamento de efluentes têxteis (Manenti *et al.*, 2015a; Vilar *et al.*, 2009a), de vinícolas (Souza *et al.*, 2013), de curtumes (Borba *et al.*, 2013), de cozedura de cortiça (Vilar *et al.*, 2009b; Pintor *et al.*, 2011); farmacêuticos (Perez-Moya *et al.*, 2010) e lixiviado de aterro (Morais, 2005; Moravia *et al.*, 2011; Primo *et al.*, 2008; Vilar *et al.*, 2011a-b).

Para que o processo foto-Fenton seja eficiente, algumas variáveis devem ser monitoradas, são elas: o pH, a dosagem do oxidante e do catalisador e a radiação UV. Sendo assim, as principais variáveis são descritas nos itens abaixo:

- a) Influência do pH: o pH interfere diretamente na degradação dos compostos orgânicos, pois a eficiência do processo depende fortemente da forma química do íon ferro, uma vez que, espécies de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ podem ser formadas e esta praticamente não reage com H_2O_2 . De acordo com Perez *et al.*, (2002) os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos em $\text{pH} > 6$. Desta forma, valores de pH próximos a 3 são considerados ideais para as reações de foto-Fenton (Manenti, 2013).
- b) Influência da concentração de íons ferrosos: a concentração de íon ferro deve ser otimizada para cada efluente específico, ou seja, aqueles muito colorido necessita de mais íons metálicos para ativação enquanto soluções translúcidas, baixas concentrações são suficientes. Isto para garantir que todos os fótons UV sejam transferidos para a solução, foto-ativando o catalizador e conseqüentemente, obtendo maiores taxas de oxidação (Malato *et al.*, 2009; Manenti *et al.*, 2014).
- c) Influência da concentração de peróxido de hidrogênio: é importante determinar a concentração ideal de H_2O_2 na reação, pois, o excesso de oxidante e conseqüentemente, o aumento do número de mols deste pode provocar reação entre o próprio oxidante com os $\cdot\text{OH}$ e então formar o radical hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) (Nogueira *et al.*, 2007), o qual é menos oxidante (Equação 3.5).



O radical $\cdot\text{O}_2\text{H}$ é muito menos reativo que o $\cdot\text{OH}$, sendo assim, não contribui para a degradação dos compostos orgânicos. Além de eventualmente poder ocorrer reações

em série entre os próprios radicais e reduzir a capacidade oxidativa (Park *et al.*, 2006), conforme pode ser observado na Equação 3.6:



- d) Influência da radiação UV: esta acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos pelas reações Fenton, uma vez que, a fotólise de H₂O₂ contribui para a aceleração da produção de $\bullet OH$. A reação foto-Fenton possuiu vantagem de ser sensível a radiação UV-visível e até mesmo solar, sendo assim, não há necessidade de comprimentos de onda grandes (menores do que 410nm) (Pignatello, 1992).
- e) Influência da temperatura: A taxa de oxidação aumenta com o aumento da temperatura até 40-50°C, acima disto podem diminuir eficiência as concentrações de $\bullet OH$, uma vez que, este pode se decompor em oxigênio e água (Kolthoff e Medalia, 1949; Manenti *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015a).

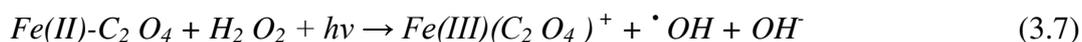
Apesar do PFF ser amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, alguns efeitos adversos pode vir a afetar a eficiência do processo, tais como a formação de complexos entre os íons de ferro e os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico, precipitação de íons de ferro como fosfatos e faixa restrita de pH. Desta forma, os ligantes orgânicos surgem como uma alternativa afim de diminuir as limitações do processo e aumentar a eficiência das reações foto-Fenton (Seraghni *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2010; Manenti, 2013; Manenti *et al.*, 2015b).

3.6. Ligantes orgânicos

Os ligantes/complexantes são substâncias que possuem propriedades capazes de formar complexos com íons metálicos. Estes transportam íons e podem ser substâncias cíclicas ou acíclicas contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc., que possuem elétrons livres que são atraídos por íons que de carga positiva por meio da formação de uma cavidade que permite a entrada destes íons e a formação do complexo (Lin e Neto, 1998). Desta forma, nos POA os complexantes são utilizados para complexar o ferro mantendo-o solúvel por maior tempo no meio reacional. Além disso, também são utilizados para acidificar o meio antes do tratamento, desprezando a utilização de H₂SO₄ para este fim.

A utilização de ligantes orgânicos tais como: ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N,N-Dissuccínio) e EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) vêm sendo aplicados, principalmente, com a finalidade de complexar o ferro a fim de mantê-lo solúvel por maior tempo na reação favorecendo o processo de oxidação dos poluentes através das reações foto-Fenton. Segundo Manenti *et al.*, (2015b) os ligantes orgânicos formam complexos estáveis, fortes e solúveis com o íon ferro(III), os quais apresentam diversas vantagens pois: evita a formação dos complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico; tem maior rendimento quântico do que os complexos de íons ferro em solução aquosa; podem ser utilizados em uma fração maior de radiação solar do espectro (até 580 nm); são mais solúveis, permitindo trabalhar em valores de pH mais elevados evitando a necessidade de acidificação; são foto-descarboxilados sob radiação visível e proporcionam a regeneração mais rápida do Fe^{3+} , acelerando a eficiência do processo (Malato *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2010).

Quando não há ferrioxalato no meio pode ocorrer a formação de intermediários formado durante a degradação de alguns compostos aromáticos que diminuem a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a fotólise do H_2O_2 . Além disso, a fotólise do ferrioxalato gera Fe(II)-oxalatos e estes reagem rapidamente com o H_2O_2 possibilitando a geração de $\bullet OH$ (Nogueira *et al.*, 2007), como podemos observar na Equação 3.7 à seguir:



Manenti *et al.*, (2015b) observaram que utilizando o citrato nas reações foto-Fenton, a presença de complexos ferriocitrato resultou numa rápida diminuição do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), atingindo valores de mineralização de 47%. Para o ligante orgânico ácido oxálico, os autores observaram que o processo ferrioxalato apresentou uma forte oxidação dos materiais orgânicos, isto foi comprovado pelo aumento do estado de oxidação do carbono de 0,58 para 2,65, após o consumo de 32 mM de H_2O_2 , o que representa forte degradação e aumento das parcelas biodegradáveis presentes no meio.

Desta forma, o estudo da integração dos ligantes orgânicos com o processo foto-Fenton tem sido investigado no tratamento de diversos efluentes tais como têxteis (Manenti *et al.*, 2015b; Manenti, 2013), tratamento de efluentes de vinícolas (Monteagudo *et al.*, 2012), degradação de atrazina (Balmer e Sulzberger, 1999), fenóis sintéticos (Prato-Garcia *et al.*,

2009), Fe (III)+EDDS para a degradação de propoanos (Huang *et al.*, 2012), tratamento de chorume (Nogueira *et al.*, 2014), degradação de compostos orgânicos (Silva, 2007), degradação de fluoreno, sulfatametoxazol e trimetoprima (Dias, 2015) e foto-oxidação do 3-Metilfenol em solução aquosa (Seraghni *et al.*, 2012).

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 (DBO₅/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 apresentou-se ser 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	Unidades	Valor
pH	Escala Sörensen	7,86
Temperatura	°C	20,8
Cor (dil. 1:50)	mg Pt-Co L ⁻¹	203
Turbidez	NTU	59
Polifenóis totais	mg ácido cafeico L ⁻¹	197
Absorvância em 254 nm	-	0,983
Sólidos Totais (ST)	g L ⁻¹	5
Sólidos Suspensos (SS)	mg L ⁻¹	433
Sólidos Voláteis (SV)	mg L ⁻¹	397
Sólidos Fixos (SF)	mg L ⁻¹	115
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg O ₂ L ⁻¹	2350
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	mg O ₂ L ⁻¹	420
DBO ₅ /DQO	-	0,18
Carbono Total Dissolvido (CTD)	mg C L ⁻¹	933
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	mg C L ⁻¹	159
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	mg C L ⁻¹	774
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	mg N L ⁻¹	427
Ferro dissolvido	mg Fe L ⁻¹	9,2

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 o ácido oxálico (H₂C₂O₄. 2H₂O, Merck) 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. Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico.

4.3. Foto-reator

Para a realização dos experimentos foi utilizado um fotoreator 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.* (2015a) e desenvolvido por Klein (2015). O fotoreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/*Campus* de Cerro Largo-RS. A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema fotocatalítico utilizado.

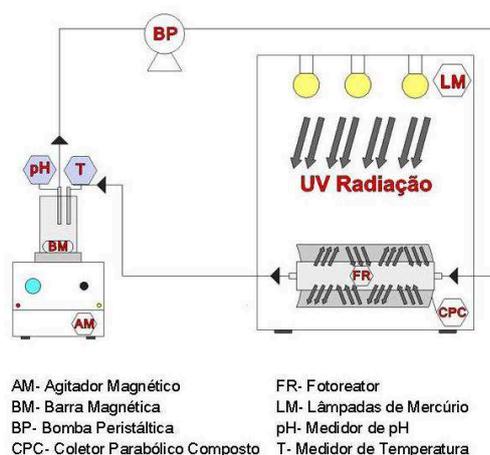


Figura 4.1: Esquema do foto-reator em escala laboratorial.

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 UV-vis 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, 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, 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, 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 fotoreator 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-visível. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 min.

A quantidade de energia UV 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, descrita por Malato *et al.* (2002).

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

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 (m^2) é a área superficial iluminada do coletor e $\overline{UV}_{G,n}$ é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo Δt_n (s).

Após um curto período de transferência de energia UV e conseqüentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de $\approx 20-43^\circ C$). 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 oxálico e os íons catalíticos de ferro foram adicionados ao efluente em concentrações pré-estabelecidas 1:3 M (Monteagudo *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 mg L⁻¹), descontando a concentração de íon ferro existente no LAS. Para as reações Fenton e foto-Fenton convencionais, o ácido oxálico 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 H₂O₂ (500 mg L⁻¹) foi adicionado ao efluente (Malato *et al.*, 2009). Periodicamente, alíquotas de amostras tratadas foram recolhidas para monitorar a quantidade de H₂O₂ residual. Quando determinado um valor residual com concentração abaixo de 100 mg H₂O₂ 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 absorvância do H₂O₂ é detectada por espectrofotometria a 450nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina que baseia-se na complexação do cátion Fe²⁺ com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma redução do cátion Fe²⁺ a Fe³⁺ através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988). A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (Combicheck 20) com 750 ± 75

mg O₂ L⁻¹. O resultado médio obtido foi de 718 ± 18,9 mg O₂ L⁻¹. O carbono orgânico dissolvido (COD), o qual é uma subtração do carbono total dissolvido (CTD) do carbono inorgânico dissolvido (CID), bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções 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 de 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 ensaios realizados utilizando a reação foto-Fenton e derivados aplicados na degradação dos compostos presentes no LAS. Inicialmente será apresentada a caracterização inicial do LAS. Posteriormente serão apresentados os resultados de tratamento do lixiviado utilizando as reações de Fenton, fotólise, foto-Fenton e ferrioxilato. Além de, um estudo da influência das principais variáveis operacionais da reação ferrioxalato tais como o pH da solução e a concentração de íons catalíticos, seguida do tratamento do lixiviado utilizando as condições operacionais ideais. E por fim, uma análise dos custos de tratamento associados a adição de reagentes.

5.1. Caracterização do LAS

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	Escala Sørensen	8
Temperatura	°C	18,4
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	22,0
Cor (dil. 1:50)	mg Pt-Co L^{-1}	301
Turbidez	NTU	92
Polifenóis totais	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$	273
Sólidos Totais (ST)	g L^{-1}	7,5
Sólidos Suspensos (SS)	mg L^{-1}	619
Sólidos Voláteis (SV)	mg L^{-1}	471
Sólidos Fixos (SF)	mg L^{-1}	273
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	3450
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	850
DBO ₅ /DQO	-	0,25
Carbono Total Dissolvido (CTD)	mg C L^{-1}	1409
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	mg C L^{-1}	189
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	mg C L^{-1}	1220
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	mg N L^{-1}	739
Ferro total dissolvido (FTD)	mg Fe L^{-1}	15
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). No entanto, 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 lixiviado utilizando diferentes POA

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 ferrioxalato com concentração de 100 mg Fe L⁻¹, conforme apresentado na Figura 5.1.

Observando a Figura 5.1, a acidificação requerida pelas reações (pH \approx 2.8) ocasionaram em um enorme abatimento de ambos os parâmetros analisados, 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.*, 2014). Com isto, após as primeiras injeções de H₂O₂ e início das reações, verifica-se baixas taxas de degradação ocasionadas pela pouca disponibilidade de reagentes Fenton bem como de poluentes, e conseqüentemente pouco consumo de H₂O₂ devido ao meio desfavorável para os ciclos típicos das reações Fenton na formação de $\cdot\text{OH}$.

No entanto, observa-se que a utilização do ligante orgânico ácido oxálico nas reações ferrioxalato possibilitou uma maior quantidade de ferro dissolvido na solução, possibilitando cinéticas de reação mais favoráveis. Além disto, a possibilidade de realizar a reação ferrioxalato a pH da solução 6 elimina a inconveniente etapa de acidificação do meio.

Desta forma, a utilização de complexos ferrioxalato estáveis e solúveis, além de manter o ferro dissolvido em solução e pH neutro, elimina etapas do processo que acarretam em simples precipitações dos poluentes. Com isto, com elevadas concentrações de poluentes e a disponibilidade dos reagentes Fenton foi possível obter elevadas taxas de oxidação, levando a cerca de 45% de descoloração com 7 kJ L⁻¹ de energia UV acumulada e consumindo cerca de 55 mM de H₂O₂.

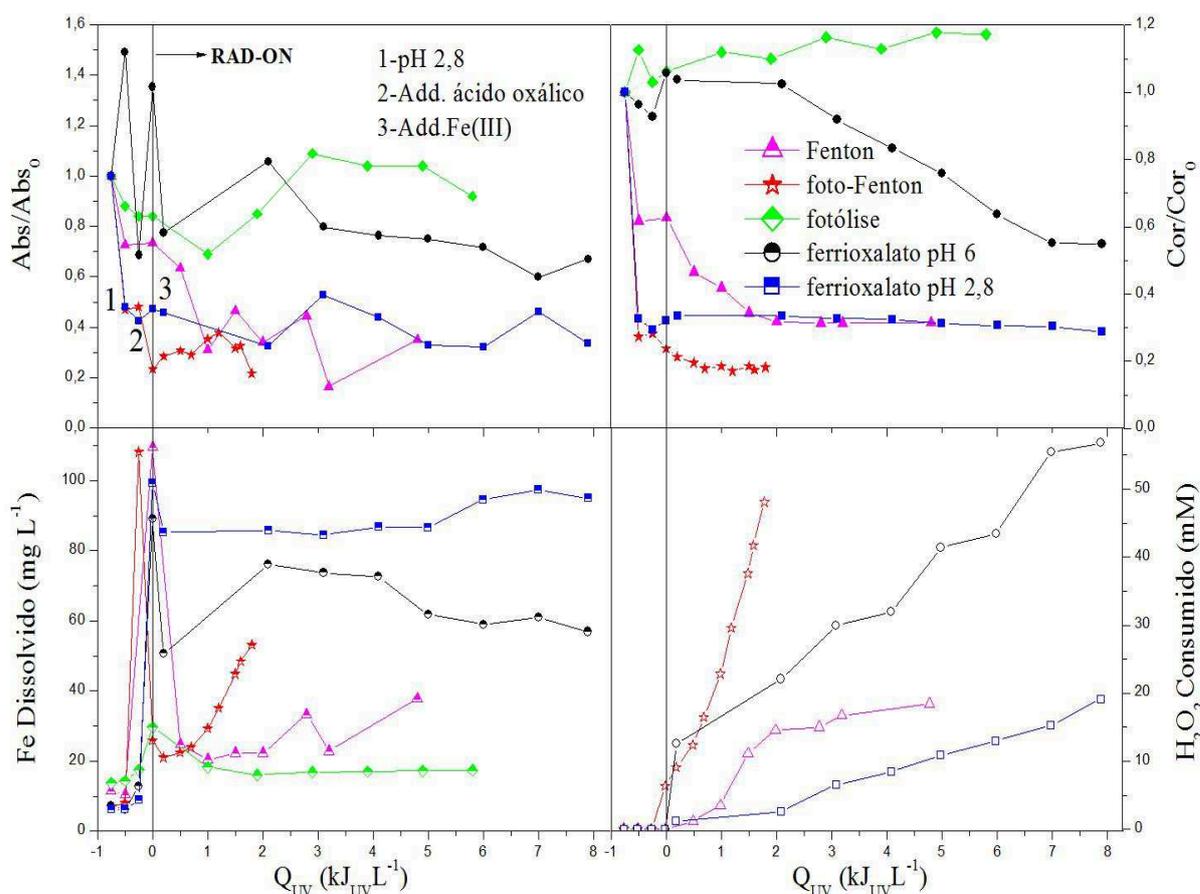


Figura 5.1. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações foto-Fenton, fotólise, Fenton, Ferrioxalato a pH 6 e Ferrioxalato a pH 2,8. Condições operacionais: 100 mg Fe L⁻¹, 15-45°C.

5.3. Estudo da influência do pH da solução para reações ferrioxalato

Objetivando verificar a influência do pH da solução na eficiência de remoção da cor e dos compostos aromáticos pela reação ferrioxalato, foram realizados ensaios variando o pH da solução conforme apresentado na Figura 5.2.

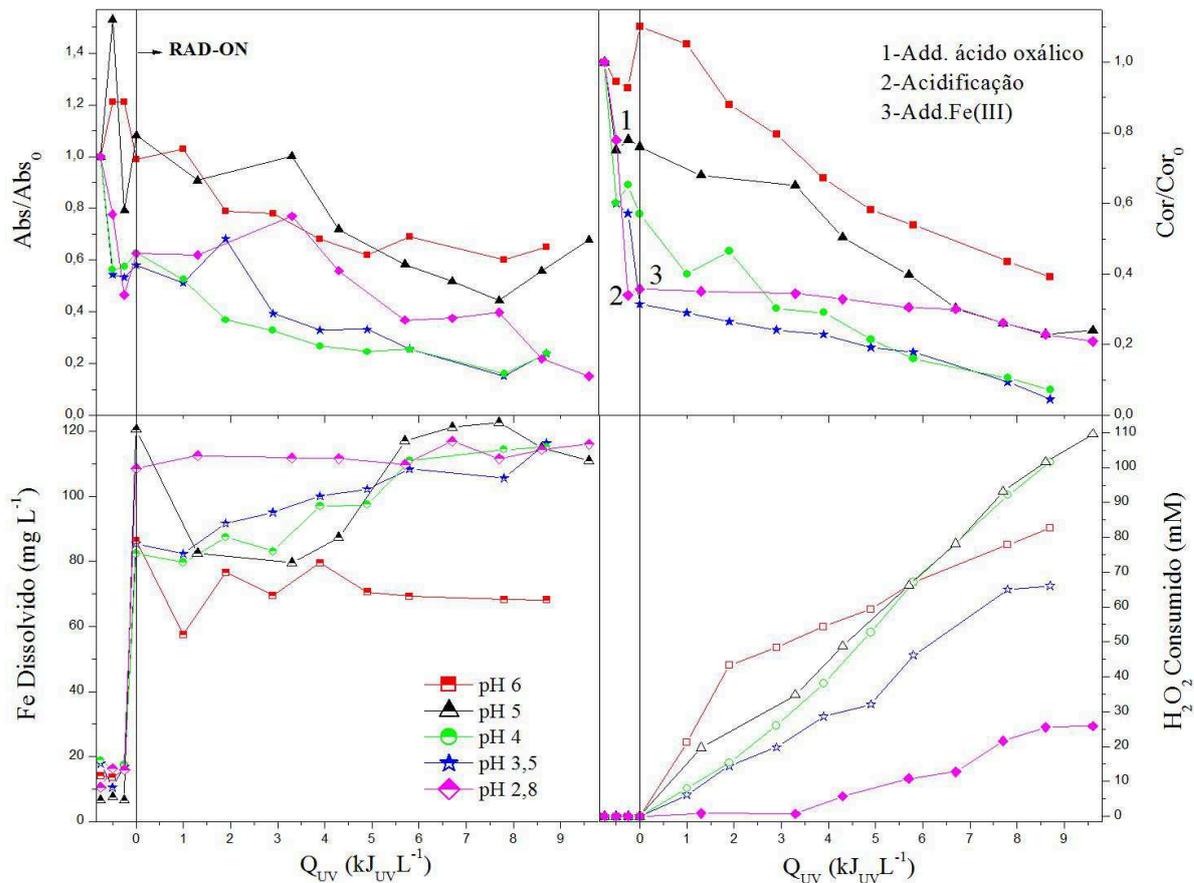


Figura 5.2. Perfis de remoção da cor e compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato em diferentes valores de pH da solução. Condições operacionais: 120 mg Fe L^{-1} , $15\text{-}45^\circ\text{C}$.

Embora altos valores de íon ferro dissolvido sejam detectados para todas as reações testadas, nota-se que para reações com o pH da solução até 4 continua ocorrendo precipitações dos ácidos húmicos, e conseqüentemente, a indisponibilidade de poluentes acarreta em um baixo perfil de degradação dos mesmos. Enquanto para as reações com pH da solução ≥ 5 , embora menores concentrações do íon catalítico foram analisados, melhores taxas de oxidação foram verificadas pela disponibilidade de reagentes Fenton e poluentes, além do maior consumo de H_2O_2 necessário para a produção do $\cdot\text{OH}$ (ver Figura 5.2.). Eficiências em cerca de 50% de descoloração foram obtidas com as reações mediadas por ferrioxalato, consumindo cerca de 85 e 105 mM de H_2O_2 para $8,5\text{ kJ}_{UV}\text{ L}^{-1}$ para as reações a pH da solução 6 e 5, respectivamente.

Desta maneira, os pH's mais ácidos continuam a precipitar o íon ferro presente na solução ocasionando em decréscimos dos parâmetros cor e aromáticos, devido a apenas uma

troca de fase e não destruição dos compostos presentes. Cabe salientar ainda, que o processo de acidificação nas reações foto-Fenton é o principal inconveniente, pois, aumenta os custos associados aos consumos de reagentes para acidificar e neutralizar a solução a tratar e tratada. Além disto, aumentam consideravelmente os teores de sais, tais como Na^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , entre outros, devido a adição de ácidos sulfúrico e clorídrico por exemplo. Contudo, a presença de Cl^- e SO_4^{2-} resultam em efeitos negativos na reação foto-Fenton através da formação de complexos com o íon ferro, formando radicais de hidróxidos férricos menos foto-sensíveis e reativos, bem como intermediários organoclorados cancerígenos (Kiwi *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2015). Sendo assim, pH's da solução mais elevados tornam-se mais atraentes devido, principalmente, aos menores custos envolvidos com reagentes, e melhor qualidade do tratado.

5.4. Estudo da influência do íon ferro nas reações ferrioxalato

A fim de verificar a influência da concentração de íon ferro nas reações ferrioxalato quanto a descoloração e redução dos compostos aromáticos, foram realizados experimentos variando diferentes concentrações do catalisador (80-120 mg Fe(III) L^{-1}). Primeiramente, realizou-se experimentos variando as concentrações do catalisador para verificar seus efeitos a pH da solução 2,8, conforme apresentado na Figura 5.3.

Analisando a Figura 5.3 é possível observar que em todas as reações ocorreu uma diminuição de cerca de 60% da cor logo após a acidificação. Reafirmando os estudos realizados por Souto (2009) e Silva *et al.* (2015) que em pH da solução baixo ocorre a precipitação da fração de ácidos húmicos, fazendo com que a cor diminua bruscamente.

A queda inicial da cor e dos compostos aromáticos também pode ser atribuída à formação de grandes quantidades de espuma originadas pelas bolhas de CO_2 e formação do gás H_2S (Vilar *et al.*, 2011b; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015b). Os compostos aromáticos reduziram cerca de 37%, 52% e 23% para as concentrações de 80, 100 e 120 mg Fe L^{-1} , respectivamente. Porém, durante a reação estes redissolveram em solução à medida que a espuma é homogeneizada com o lixiviado. Desta forma, é importante mencionar que a acidificação apenas contribuiu para a precipitação e retenção da matéria orgânica e não destruição.

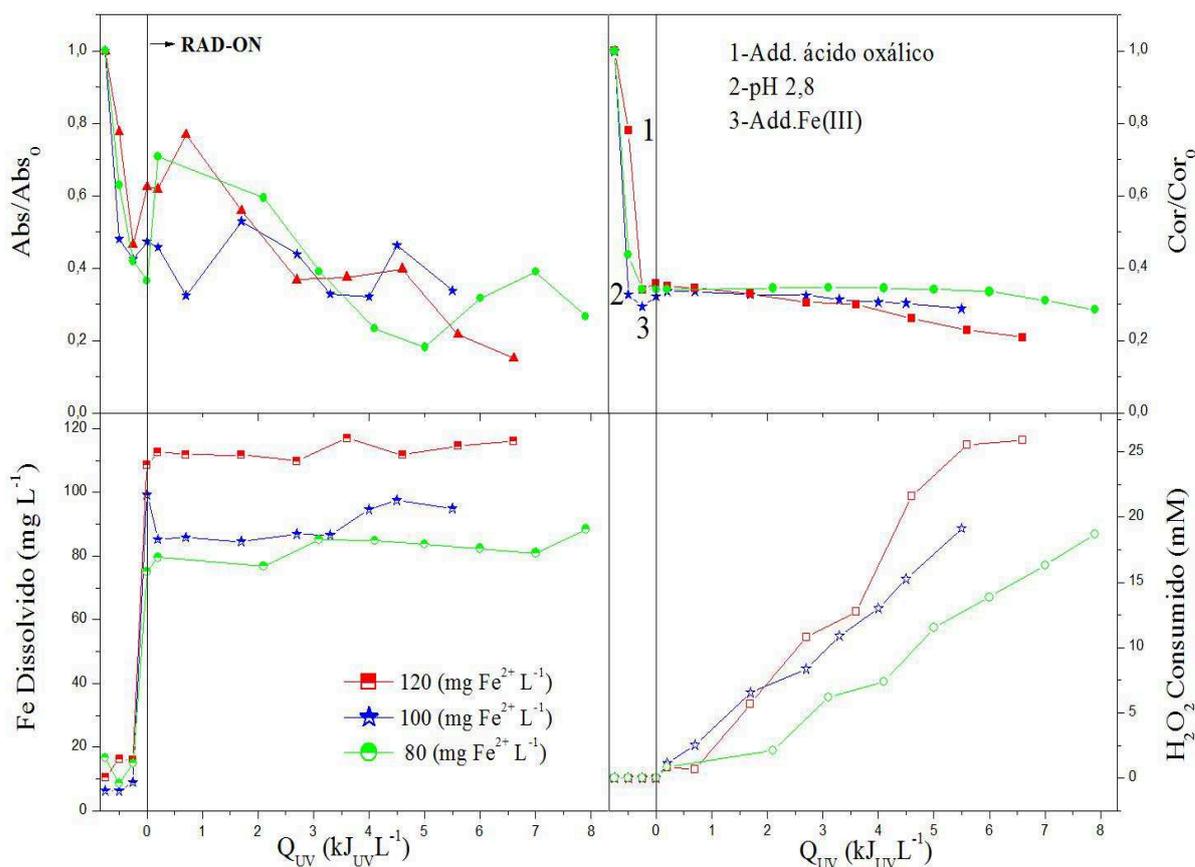


Figura 5.3. Perfis de remoção da cor e dos compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato para diferentes concentrações de Fe(III) e pH da solução 2.8.

Além disto, verifica-se um período de indução para as reações com 80 e 120 mg Fe L^{-1} até cerca de 3,5 e 6 $\text{kJ}_{\text{UV}} \text{L}^{-1}$, respectivamente. Este período de indução representa o período necessário para que a oxidação seja efetiva no primeiro ciclo do íon Fe(III) para Fe(II) (Soares *et al.*, 2014). Os compostos menos oxidados são convertidos em outros mais oxidados mas sem liberação significativa de CO_2 , não ocorrendo nenhuma redução significativa do parâmetro analisado. Este período de indução coincide com os estudos realizados por Vilar *et al.*, (2011b) e Silva *et al.* (2015), e sugere que após a adição de H_2O_2 e posteriormente oxidação dos íons de ferro, o período limitante da velocidade da reação é a regeneração dos íons ferrosos. Isto pode estar atribuído às espécies presentes no lixiviado que absorvem a luz, como por exemplo, ácidos fúlvicos e nitratos, pois, estes fazem com que a quantidade de fótons disponíveis para ser absorvida pelos complexos de ferro seja menor. Cabe salientar ainda, que quanto maior a concentração de íon ferro, menor foi o período de indução sendo

mais rápida sua ativação e resultando em taxas de degradação relativamente melhores. Por conseguinte, realizou-se experimentos variando as concentrações do catalisador para verificar seus efeitos a pH da solução 6, conforme apresentado na Figura 5.4.

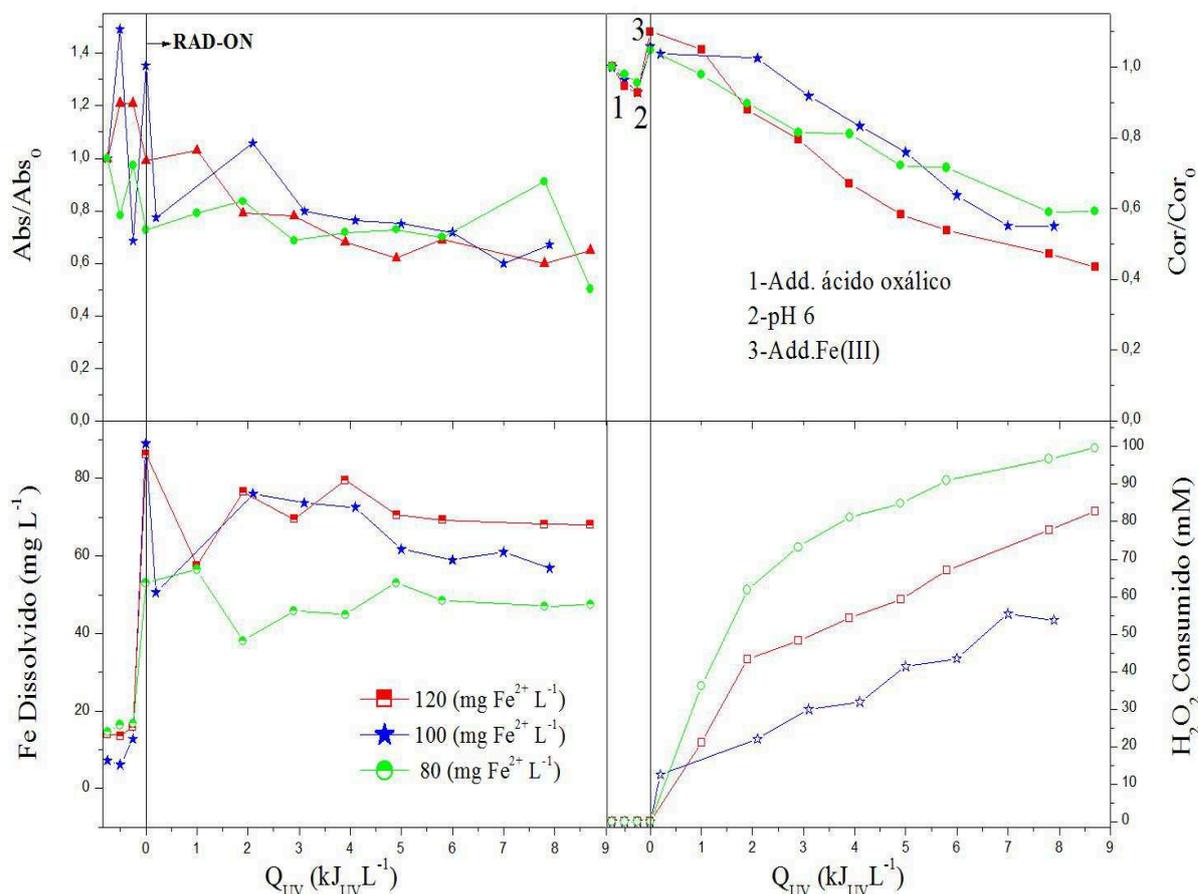


Figura 5.4. Perfis de remoção da cor e dos compostos aromáticos (símbolos fechados), concentração de íon ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato para diferentes concentrações de Fe(III) e pH da solução 6.

Quanto ao íon ferro dissolvido, logo no início da reação não houve nenhum decréscimo significativo, reafirmando a estabilidade e solubilidade do indutor ferrioxalato. Porém, em aproximadamente $2 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$, logo após os primeiros ciclos de redução do Fe(III) para Fe(II), houve um decréscimo nas concentrações de íon ferro dissolvido (de ≈ 90 para $\approx 50 \text{ mg Fe L}^{-1}$). Este fato pode estar atribuído à precipitação destes na forma de fosfatos férricos, justificado pela complexação do íon ferroso com sub-produtos de degradação dos compostos orgânicos, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular tais como os grupos carboxílicos (Manenti *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015b).

Contudo, foram obtidas elevadas descolorações (\approx 40%, 45% e 58% para 80, 100 e 120 mg Fe L⁻¹, respectivamente), mesmo com o pH da solução neutro. Nestas condições, a oxidação dos íons ferrosos com o H₂O₂ pode ter proporcionado a formação de espécies mais fotoativas, tal como o Fe(OH²⁺), capaz de formar espécies oxidantes como o \cdot OH. O que justifica também o elevado consumo de H₂O₂ contribuindo para a formação de \cdot OH (100, 54 e 83 mM para 80, 100 e 120 mg. Fe L⁻¹, respectivamente) bem com a redução dos parâmetros analisados. Resultados similares foram obtidos por Manenti *et al.* (2015a), onde comprovaram a formação destas espécies mais foto-ativas mesmo em elevados pH's da solução.

Desta forma, cabe salientar que todas as concentrações de íon ferro mostraram bons resultados de oxidação, além do pH da solução 6 estar dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA nº 357 de 2005 para o despejo do lixiviado tratado em corpos hídricos, bem como diminuir os custos com acidificação e neutralização. Sendo assim, a escolha da reação deve ser feita de acordo com os objetivos do tratamento: qualidade do efluente tratado quanto ao resultado de remoção que se deseja obter, e juntamente com os custos de reagentes gastos no processo.

5.5. Avaliação da eficiência da reação ferrioxalato na degradação dos poluentes presentes no LAS.

Utilizando as condições operacionais ideais (pH da solução 6,0 e 120 mg Fe L⁻¹), foi realizado um novo experimento para avaliar a eficiência da reação ferrioxalato na degradação dos parâmetros físico-químicos do lixiviado. A Figura 5.5 apresenta os perfis de degradação do lixiviado utilizando a reação ferrioxalato, para: (a) a redução das concentrações do íon ferro total dissolvido (FTD) e H₂O₂ consumido; (b) descoloração e redução dos compostos aromáticos (absorvância em 254 nm); (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) redução das concentrações de DBO₅ e DQO bem como a relação DBO₅/DQO, em função da quantidade de energia UV requerida.

Embora as concentrações de íon ferro adicionadas tenham sofrido um decréscimo de cerca de 32% logo na adição, não ficando totalmente disponíveis para a reação, foram obtidos diminuições dos parâmetros analisados (ver Figura 5.5). Desta forma, a eficiência da reação pode ser confirmada também devido ao elevado consumo de H₂O₂ necessário para a produção

de $\cdot\text{OH}$. Em aproximadamente $1 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ o íon ferro decresceu mais 29%, possivelmente devido a complexação de parte deste para a formação do complexo Fe(III):ácido oxálico e parte com os poluentes orgânicos presentes no LAS.

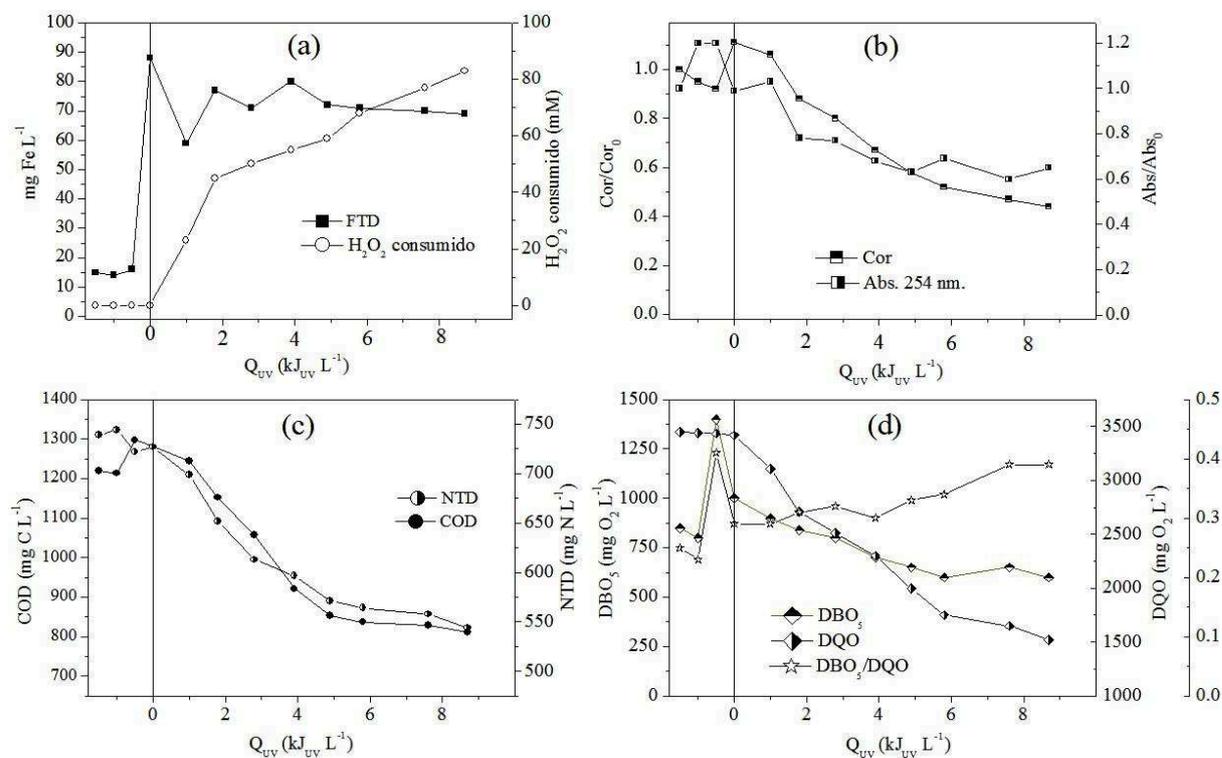


Figura 5.5. Perfis de degradação do lixiviado utilizando a reação ferrioxalato mediada em pH da solução 6,0 e 120 mg Fe L^{-1} sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H_2O_2 consumido; (b) descoloração e redução dos compostos aromáticos (absorvância a 254 nm); (c) redução das concentrações 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.

Posteriormente em $2 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, aproximadamente 12% do íon ferro foi liberado e dissolvido para a solução, devido principalmente à elevadas oxidações atacando os poluentes orgânicos as quais contribuíram para melhores cinéticas de degradação dos parâmetros estudados. Além da intensificação de geração de $\cdot\text{OH}$, confirmado pelo alto consumo de H_2O_2 . Após, conforme ocorre reduções das concentrações de poluentes bem como a eficiência do complexante, uma vez que o ácido oxálico também é foto-degradado, as concentrações de íon ferro reduzem. Além disto, pesquisas recentes relatam que partes dos subprodutos desta degradação são os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, os quais também complexam com o íon ferro, e para além, são mais estáveis requerendo maiores intensidades de energia para sua oxidação (Manenti *et al.*, 2014; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015a-b). Porém,

mesmo com a redução do íon ferro, ainda é possível verificar um consumo elevado de H₂O₂ e redução dos parâmetros.

Ao final da reação foi possível verificar elevadas oxidações com decréscimo da cor em 56% e reduções em cerca de 35% dos compostos aromáticos, 26% do nitrogênio e 33% do COD. Além de, redução de cerca de 30% e 56% da DBO₅ e DQO, respectivamente, melhorando consequentemente a relação DBO₅/DQO inicial do efluente de 0,25 para 0,39, indicando possivelmente melhores condições de biodegradabilidade do LAS tratado.

5.6. Análise dos custos dos reagentes

Nesta seção são apresentados os consumos e valores gastos com reagentes para a execução das reações estudadas. As quantidades e os custos associados aos reagentes utilizados nas reações ferrioxalato são apresentados na Tabela 5.2. Os valores monetários utilizados foram fornecidos por empresas específicas na fabricação de reagentes.

A Tabela 5.3 apresenta os valores relativos à acidificação e neutralização por m³ de lixiviado para cada valor de pH da solução. O que evidencia que os pH's da solução mais ácidos são os que possuem custos mais elevados, devido a alta demanda de reagentes tanto para acidificação como para neutralização. O pH da solução 6, o qual se mostrou favorável para às reações ferrioxalato analisadas, apresentou um custo de 3,90 R\$ m⁻³, representando uma economia de cerca de 48% (3,63 R\$ m⁻³), quando comparado ao pH da solução 2,8, usualmente utilizado nas reações foto-Fenton.

Tabela 5.2. Valores dos reagentes utilizados.

Variável	Quantidade e Unidade	Valor (R\$)
H ₂ SO ₄	50 L	97,50
NaOH	1 Kg	30,00
H ₂ O ₂	35 L	87,50
H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	1 Kg	44,00
FeCl ₃ 6H ₂ O	1 Kg	59,00

Tabela 5.3. Valores relativos à acidificação e neutralização por m³ de lixiviado.

pH da solução	H ₂ SO ₄ (R\$ m ⁻³) acidificação	NaOH (R\$ m ⁻³) Neutralização	Total (R\$ m ⁻³)
2,8	7,31	0,22	7,53
3,5	6,82	0,14	6,96
4,0	6,53	0,11	6,64
5,0	6,34	0,08	6,42
6,0	3,90	0	3,90

Desta forma, a fim de analisar todos os custos com os reagentes foi utilizado o pH da solução 6 como referência, por ter se apresentado mais viável economicamente. Para tanto, a Tabela 5,4 apresenta os custos de todos os reagentes, utilizando o pH 6, com a variação da concentração de ferro de 80, 100 e 120 mg Fe L⁻¹.

Tabela 5.4. Valores para diferentes concentrações de íon ferro requeridas pela reação ferrioxalato.

Íon Fe (mg L ⁻¹)	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O (R\$ m ⁻³)	FeCl ₃ ·6H ₂ O (R\$ m ⁻³)	H ₂ SO ₄ (R\$ m ⁻³)	H ₂ O ₂ (R\$ m ⁻³)	Total (R\$ m ⁻³)
80	23,80	22,85	3,90	26,70	77,25
100	29,79	28,56	3,90	15,40	77,65
120	35,73	34,27	3,90	22,75	96,65

A concentração de 120 mg Fe L⁻¹ teve o maior custo total de reagentes devido, principalmente, ao maior consumo de FeCl₃ e do ácido oxálico (H₂C₂O₄). Cabe salientar que esta concentração de íon ferro apresentou maior diminuição do parâmetro cor quando comparada as demais concentrações. Desta forma, a escolha do tratamento vai depender da qualidade do efluente tratado que se deseja obter.

6. CONCLUSÕES

As reações convencionais Fenton e foto-Fenton mostraram uma eficiência limitada na mineração do LAS, principalmente devido à precipitação do íon férrico complexado com os compostos orgânicos. Além disto, ocorreu um abatimento dos parâmetros analisados logo na etapa de acidificação, associado principalmente a precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos os quais foram separados da fase líquida, resultando somente em troca de fase e não degradação dos compostos presentes. O aperfeiçoamento da reação foto-Fenton foi alcançado utilizando o ligante orgânico ácido oxálico devido principalmente a três fatores (i) disponibilização de quantidades suficientes de íons catalíticos em soluções neutras, amenizando as etapas de ajustes do pH da solução; (ii) maior oxidação dos poluentes devido a não-precipitação e/ou não volatilização do conteúdo orgânico e; (iii) maior solubilidade e estabilidade, evitando a formação dos complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico. Desta forma, utilizando as condições operacionais ideais com o foto-reator operando em pH da solução 6, 120 mg Fe L^{-1} , consumindo cerca de 83 mM de H_2O_2 e requerendo cerca de $9 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV acumulada, foram obtidos uma redução de 56% da cor, redução parcial dos poluentes orgânicos e consequentemente, aumento da relação DBO_5/DQO a qual possivelmente melhorou as condições de biodegradabilidade do LAS tratado. Além disto, utilizando ferrioxalato em pH neutro foi possível uma diminuição do custo em cerca de 48% quando comparado ao pH da solução 2,8 usualmente utilizado nas reações foto-Fenton. Cabe salientar que todas as concentrações utilizando ferrioxalato e pH 6 apresentaram bons resultados de remoção dos parâmetros cor e aromáticos, sendo assim, a escolha do tratamento depende da qualidade do efluente que se deseja obter.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation. **Water Research**, v. 31, p. 2775-2782, 1997.

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

ASAKURA, H.; MATSUTO, T.; TANAKA, N. Behavior of endocrine- disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan. **Waste Management**, v. 24, p.613-633, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos- Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BAE, B.; JUNG, E.; KIM, Y.; SHIN, H. Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron- beam radiation. **Water Research**, v. 33, p. 2669-2673, 1999.

BALMER, M.E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: effects of pH and oxalate. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.2418-2424, 1999.

BIDONE, F.R A.; POVINELLI, J. Conceitos básicos de resíduos sólidos. **São Carlos: EESC-USO**, 1999.

BIDONE, R.F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso- Central de resíduos do Recreio, em Minas do Leão/ RS**. 2007. 168p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)- Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.

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, p. 653-661, 2013.

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 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 2010.

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

CASTILHOS JUNIOR, A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. **Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades. Rio de Janeiro: ABES, Rima**, p. 19-50, 2003.

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

CHEREMISINOFF, N.P. **Liquid Filtration.** Butterworth-Heineman, 1998.

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

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

DANTAS, D.M.; DRUMMOND, A.R.F.; SANTOS, L.B.G.; SANTOS, F.K.; BEZERRA, R.S.; GÁLVEZ, A.O. Extração de óleo de microalga utilizando ultrassom com diferentes solventes visando a produção de biodiesel. 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E 1º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 2010, **Embrapa Algodão.** João Pessoa/PB: 2010.

DENG, Y. Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: a review. **International Journal of Environmental and Waste Management**, v. 4, p. 366-384, 2009.

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

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, transactions, v. 65, p.899-910, 1894.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 2003. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FOLIN, O.; CIOCALTEU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **J. Biol. Chem.**, v.73, p. 627-650, 1927.

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.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Apresentada em 2008. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 02/08/2015.

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

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

KIWI, J. L.; WILLIAMSON, K. L.; OWEN, A. G. 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. 32, p. 2162-2168, 2000.

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

KOLTHOFF, I.M.; MEDALIA, A.I. Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen. **Journal of American Chemistry Society**, p.3777-3783, 1949.

KURNIAWAN, T.A.; WAI-HUNG, L.; CHAN, G.Y. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 80-100, 2006.

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

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

LIN, W. O.; NETO, J. T. X. B. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Química Nova**, v. 21, p. 630-634, 1998.

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

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

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

MANENTI, D. R.; 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 baseado on electrocoagulation, solar photo-Fenton and Biological oxidation processes for a real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120-130, 2014.

MANENTI, D. R.; SOARES, P.A.; SILVA ,T.C.V.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 833-845, 2015a.

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

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

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

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, M. A; AGUIRRE, M.; SAN MARTIN, I. Photodegradation of reactive blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/ solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ an air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p.702-709, 2010.

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

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro**

sanitário. 2005. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

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

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

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

NOGUEIRA, K. R. B.; VELOSA, A. C.; NASCIMENTO, A. O. Avaliação do processo foto-Fenton com ferrioxalato (Fe^{III}Ox) no tratamento do chorume do aterro Bandeirantes SP. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, **Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas**. Florianópolis/SC: 2014.

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

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

PARK, J. H.; CHO, I. H.; CHANG, S. W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p.109-120, 2006.

PEREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p.2703-2710, 2002.

PEREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGO, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PEREZ, L.M.; MANSILLA, 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 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.

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.

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

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.

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

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

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

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

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

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

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; MANETI, 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.

SOUTO, G. A. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros- estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371p. Tese (Doutorado em Engenharia)- Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

SOUZA, B. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M. W. C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalisys Today**, v. 209, p. 201-208, 2013.

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

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

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

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

VILAR, V.J.P.; GOMES, A.I.E.; RAMOS, V.M.; MALDONADO, M.I.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photocatalysis of 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.; 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, 2011a.

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. **Catalisys Today**, v.161, p.228-234, 2011b.

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

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

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

APÊNDICES

Quadro 1: Padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetro	CONAMA 357/2005	CONAMA 430/2011	CONSEMA 128/2006
pH	5,0-9,0	5,0-9,0	6,0-8,5
Cor	Varição ¹	-	Varição ²
Temperatura (°C)	<40 ³	<40 ³	<40 ³
Materiais flutuantes	-	Ausência	Ausência
Materiais sedimentáveis (mL L ⁻¹) ⁴	<1	<1	<1
DBO ₅	-	-	Varição ⁵
DQO	-	-	Varição ⁵
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	0,1	0,2
Cobalto total (mg L ⁻¹ Co)	-	-	0,5
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹ Cu)	1,0	1,0	0,5
Cromo hexavalente (mg L ⁻¹ Cr ⁺⁶)	-	0,1	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	15,0
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	-

Notas: ¹ Dependendo do corpo hídrico receptor. ² Não deve conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor. ³ A elevação da temperatura no corpo receptor não pode exceder a 3°C. ⁴ Teste de 1h em cone imhoff. ⁵ Varição em função da vazão do efluente.