



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

CAMILA FERNANDA ZORZO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO COMPLEXO FERRICITRATO COMO
INDUTOR DA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

CERRO LARGO

2016

CAMILA FERNANDA ZORZO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO COMPLEXO FERRICITRATO COMO
INDUTOR DA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti
Co-orientadora: Msc. Daiana Seibert

CERRO LARGO

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Zorzo, Camila Fernanda

Avaliação da eficiência do complexo ferricitrato como indutor da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários/ Camila Fernanda Zorzo. -- 2016.

56 f.:il.

Orientador: Diego Ricieri Manenti.

Co-orientador: Daiana Seibert.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental , Cerro Largo, RS, 2016.

1. Tratamento de efluente. 2. Lixiviado de aterro sanitário. 3. Processos Oxidativos Avançados. 4. Processo foto-Fenton. 5. Complexos ferricarboxílicos. I. Manenti, Diego Ricieri, orient. II. Seibert, Daiana, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

CAMILA FERNANDA ZORZO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO COMPLEXO FERRICITRATO COMO
INDUTOR DA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE
LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

Co-orientadora: Msc. Daiana Seibert

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 05/12/2016.

BANCA EXAMINADORA

Daiana Seibert

Msc. Daiana Seibert – UFFS *campus* Cerro Largo

Júlia Bitencourt Welter

Msc. Júlia Bitencourt Welter – UFRGS *campus* do Vale

Jonas Simon Dugatto

Msc. Jonas Simon Dugatto – UFFS *campus* Cerro Largo

Aos meus pais pela compreensão, dedicação,
apoio e investimento na busca de meus sonhos.
Aos meus irmãos pelo incentivo e ajuda nessa
caminhada.

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, pela vida e pela oportunidade de vivenciar momentos maravilhosos como este.

Aos meus pais Emir Francisco Zorzo e Elvani Rigodanzo Zorzo pelos ensinamentos, apoio, dedicação e pelo investimento e confiança depositados em mim para realização deste sonho.

Aos meus irmãos Kaira Adriana Zorzo e Rafael Augusto Zorzo pelo incentivo, força e ajuda nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela orientação, oportunidade, auxílio e disponibilidade.

A Daiana Seibert pela co-orientação, ajuda e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Borba pela atenção com todos os discentes da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II.

Aos Professores do curso de Engenharia Ambiental pela dedicação ao seu trabalho, colaborando não só na formação profissional dos acadêmicos, mas também na formação pessoal.

A todos os colegas do curso de Engenharia Ambiental pelo companheirismo.

Às colegas e amigas Francine, Mariana, Jéssica D., Ariane, Leticia, Jéssica S., Luana, Adriane, Alexia pelo companheirismo e ajuda desde o início desta jornada acadêmica.

Às colegas de pesquisa Édina e Jandira pela disponibilidade e auxílio.

A equipe técnica do laboratório da UFFS pela atenção e auxílio.

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

A todos que de alguma forma torceram por mim, transmitindo-me força e confiança para alcançar meus objetivos.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do complexo formado entre ácido cítrico e íons férricos (ferricitrato) como indutor da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. As amostras de lixiviado foram coletadas na Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no município de Giruá (RS). Esse lixiviado é caracterizado por apresentar elevada coloração 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), formas nitrogenadas e fósforo, apresentando elevado potencial poluidor. A utilização do ligante orgânico visa melhorar a eficiência do processo foto-Fenton, uma vez que forma estáveis e solúveis complexos com o Fe(III), além de possibilitar reações a um pH mais elevado do tradicional. Para o estudo das cinéticas foi utilizado um fotorreator em escala laboratorial, equipado com lâmpadas mistas de mercúrio (3x500 W), um reator de borossilicato Alemão (Schott-Duran 3.3, *cutoff* 280 nm) com diâmetro interno de 46.4 mm, comprimento de 180 mm e espessura de 1.8 mm, posicionado sobre um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido, bomba peristáltica a uma vazão de 630 mL min⁻¹, pHmetro e agitador magnético. Os principais parâmetros operacionais avaliados são o ajuste do pH da solução, a adição dos íons catalíticos de ferro e de peróxido de hidrogênio, tomando-se como variáveis respostas a redução dos compostos aromáticos e a descoloração do lixiviado. Também realizou-se a análise estatística dos dados obtidos nos experimentos. Os melhores resultados foram obtidos a valores de pH 5,0 e 7,8 com concentração de íons férricos de 90 mg Fe L⁻¹, obtendo redução de ≈40% dos compostos aromáticos e de ≈20% da cor. Nessas condições também houve maior redução da concentração de ferro dissolvido e baixa precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, lixiviado de aterro sanitário, Processos Oxidativos Avançados, Processo foto-Fenton, complexos ferricarboxílicos.

ABSTRACT

This work had the objective to evaluate the efficiency complex formed between citric acid and ferric ions (ferrictrate) as inductor photo-Fenton reaction to the treatment of landfill leachate. The samples of leachate were collected at the Regional Center of Solid Waste Treatment, in the city of Giruá (RS). This leachate is characterized to present high color and turbidity, as well as elevated organic content expressed in high values chemical and biochemical oxygen demand (COD and BOD₅), total organic carbon (TOC), nitrogen forms and phosphor, with high pollution potential. The use of organic ligand aims to improve the efficiency of the photo-Fenton process, since that form stable and soluble complexes with Fe (III), and possible reactions the a higher pH than traditional. To study the kinetics was used a lab-scale photoreactor equipped with mixed lamps of mercury (3x500 W), a German borosilicate reactor (Schott-Duran 3.3, cutoff 280 nm) with an internal diameter of 46,4 mm, length 180 mm and thickness of 1,8 mm, positioned on concentrator parabolic collector (CPC) with reflectors electropolished anodized aluminum, peristaltic pump at a flow rate of 630 mL min⁻¹, pHmeter and magnetic stirrer. The main operational parameters evaluated are adjusting the pH of the solution, the addition of catalytic iron ions and hydrogen peroxide, making as response variables the reduction of aromatic compounds and discoloration of the leachate. Too there was the statistical analysis of data collected in the experiments. The best results were achieved at pH 5,0 and 7,8 with a ferric ion concentration of 90 mg Fe L⁻¹, obtaining ≈40% reduction of aromatic compounds and ≈20% color. In these conditions there also greater reduction of concentration of dissolved iron and low precipitation of humic acids in the acidification step.

Keywords: Wastewater treatment, sanitary landfill leachate, Advanced Oxidation Process, photo-Fenton Process, ferricarboxylate complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do fotorreator em escala laboratorial.	31
Figura 2 – Comparação dos perfis de redução de compostos aromáticos e da cor utilizando o processo foto-Fenton convencional (pH 2,8) e o processo foto-Fenton com o complexo ferricitrato (pH 2,2), mediados a 90 mg Fe L^{-1}	37
Figura 3 – Correlação entre os valores observados na redução dos compostos aromáticos e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do lixiviado por Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato.	40
Figura 4 – Gráfico de Pareto para a redução dos compostos aromáticos.	40
Figura 5 – Correlação entre os valores observados na redução da cor e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do lixiviado por Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato.	42
Figura 6 – Gráfico de Pareto para a redução da cor.	42
Figura 7 – Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental: (a) redução dos compostos aromáticos em função do pH inicial (q_1) e da concentração de íons férricos (q_2); (b) descoloração em função do pH inicial (q_1) e da concentração de íons férricos (q_2)	43
Figura 8 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido (mg L^{-1}) e H_2O_2 consumido (mM) utilizando o PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em 90 mg Fe L^{-1} e diferentes pH (2,2; 5,0; 7,8).....	44
Figura 9 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido (mg L^{-1}) e H_2O_2 consumido (mM) utilizando a reação PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em pH 5,0 e diferentes concentrações de Fe (48, 90 e 132 mg L^{-1}). ..	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro..	21
Tabela 2 – Parâmetros de lançamento de efluentes em corpos d'água de acordo com a legislação federal e estadual.	21
Tabela 3 – Caracterização do lixiviado bruto.	30
Tabela 4 – Variáveis e níveis dos parâmetros operacionais do reator.	33
Tabela 5 – Experimentos realizados de acordo com as variáveis.	34
Tabela 6 – Caracterização do lixiviado concentrado (subproduto do tratamento por osmose-reversa e nano-filtração).	36
Tabela 7 – Parâmetros operacionais do reator e as respostas redução dos compostos aromáticos e redução da cor para a reação foto-Fenton utilizando ferricitrato..	39
Tabela 8 – Valores do ajuste linear e da interação entre os POR que permite modelar a eficiência do Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato na redução dos compostos aromáticos, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	39
Tabela 9 – Valores do ajuste linear e da interação entre os POR que permite modelar a eficiência do Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato na redução da cor, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	41
Tabela 10 – Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução dos compostos aromáticos e da cor para o tratamento de lixiviado por PFF utilizando ferricitrato, ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
CO ₂	Dióxido de Carbono
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COXs	Compostos Orgânicos Xenobióticos
CPC	Coletor Parabólico Concentrado
CRVR	Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos
CTR	Central de Tratamento de Resíduos
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FDT	Ferro Total Dissolvido
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
NBR	Norma Brasileira
NTD	Nitrogênio Total Dissolvido
•OH	Radical Hidroxila
PPF	Processo foto-Fenton
POA	Processos Oxidativos Avançados
POR	Parâmetros Operacionais do Reator
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO BRASIL.....	16
3.2	ATERRO SANITÁRIO.....	17
3.2.1	Central de Tratamento de Resíduos de Giruá – RS.....	18
3.3	PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NOS ATERROS.....	18
3.4	CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	19
3.5	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	21
3.6	TRATAMENTO DO LIXIVIADO.....	22
3.7	PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
3.8	PROCESSO FOTO-FENTON (PFF).....	25
3.9	LIGANTES ORGÂNICOS.....	27
4	MATERIAS E MÉTODOS.....	29
4.1	AMOSTRAS DE LIXIVIADO.....	29
4.2	REAGENTES E SOLVENTES.....	30
4.3	FOTORREATOR.....	31
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.6	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	36
5.2	TRATAMENTO DO LAS POR PFF CONVENCIONAL E PFF COM FERRICITRATO.....	37
5.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	38
5.4	ESTUDO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DA REAÇÃO.....	44

5.4.1	Estudo da influência do pH inicial da solução.....	44
5.4.2	Estudo da influência da concentração de íons férricos ou catalisador.....	46
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	48
7	REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

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

Ainda, segundo a ABRELPE (2015), 58,7% dos resíduos sólidos são dispostos em aterros sanitários. E apesar destes serem considerados como uma solução segura para o tratamento dos resíduos, os aterros sanitários apresentam impactos ambientais significativos principalmente devido à geração de subprodutos, como o lixiviado e o metano.

O lixiviado de aterro sanitário apresenta elevado potencial poluidor. Quando manejado de forma incorreta, pode causar impactos negativos para a biota existente no solo como também para os corpos de água, ocasionados pela diminuição do oxigênio dissolvido e da sua eutrofização (MORAVIA, 2010).

Uma das exigências para o licenciamento ambiental de um aterro sanitário é a de que exista um sistema de tratamento de efluentes eficiente. Para que isso ocorra são considerados alguns fatores como a idade do aterro, os tipos de resíduos depositados e o clima da região. Como esses fatores variam torna-se difícil à determinação e adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro (GUIDOLINI et al., 2005).

Geralmente, em uma Estação de Tratamento de Lixiviados são combinados diferentes processos de tratamento, como os processos biológicos aeróbios e anaeróbios, os métodos químicos e físicos (flotação, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química, oxidação química), a filtração por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) e também os Processos Oxidativos Avançados (TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)/foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)/eletro-Fenton/eletro-foto-Fenton, ozônio (O_3 , O_3/UV , e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), entre outros) (SILVA et al., 2015). Sendo o processo de tratamento mais empregado os de oxidação biológica, por possuírem como principais características a remoção

de matéria orgânica, serem mais baratos e de fácil operação. Porém, como o lixiviado de aterro sanitário apresenta elevada carga de matéria orgânica e inorgânica, a eficiência dos processos biológicos na remoção da matéria orgânica é limitada. Dessa forma, surgem novas tendências para o tratamento de efluentes complexos, como os Processos Oxidativos Avançados (MORAVIA, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), considerados tecnologias limpas, têm se mostrado altamente eficientes no tratamento de lixiviados de aterros sanitários por envolverem a geração de espécies com elevado poder oxidante, tais como os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que possuem a capacidade de degradar diversos contaminantes tóxicos (SILVA, 2009). Nesse contexto, a reação foto-Fenton também tem sido proposta como uma boa opção para a melhoria da biodegradabilidade dos lixiviados de aterros sanitários, sendo que é possível combiná-la a um processo biológico para atingir os limites de descarga estabelecidos na legislação vigente (SILVA et al., 2015). A reação foto-Fenton se caracteriza pela presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio associados à radiação UV, gerando radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais promovem a degradação de compostos orgânicos em tempos menores comparados a outros POAs (MANENTI et al., 2009).

Assim, esse estudo busca a otimização da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, utilizando como ligante orgânico o ácido cítrico. Para isto devem ser considerados alguns parâmetros operacionais como o pH, radiação UV, concentração de ferro total dissolvido e de peróxido de hidrogênio em função das variáveis resposta: redução de compostos aromáticos e descoloração das amostras de lixiviados tratadas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do complexo ferricitrato como indutor da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, em diferentes pH da solução e concentrações de íons férricos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar e avaliar as composições químicas, físicas e biológicas do lixiviado de aterro sanitário;
- Otimizar as principais variáveis operacionais (concentração de íons férricos e pH inicial da solução) da reação foto-Fenton com ferricitrato;
- Comparar os efeitos dos ligantes complexantes na reação foto-Fenton convencional e complexada a ácido cítrico.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico abordará a situação atual dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, bem como a importância dos aterros sanitários, considerados como o meio mais eficiente para destinação de resíduos. Também é apresentada a problemática dos lixiviados, sua composição, características e tratamentos comumente aplicados, destacando-se dentre os POAs, o processo foto-Fenton.

3.1. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO BRASIL

A problemática dos resíduos sólidos passou a ser devidamente abordada somente no século XX. No início da década de 70 a preocupação destinava-se apenas a coleta e disposição final dos resíduos, nunca abordando a sua redução. Dessa forma, com o crescimento acelerado da produção e do consumo de produtos industrializados o volume final de resíduos aumentou consideravelmente, assim os países europeus instituíram novas prioridades para a gestão dos resíduos sólidos como a redução da quantidade de resíduos, a reciclagem do material, a incineração e o reaproveitamento da energia resultante e a disposição dos resíduos em aterros sanitários controlados (BROLLO; SILVA, 2001).

De acordo com a Lei Federal nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, resíduos sólidos urbanos (RSU) denominam-se como resíduos domésticos, originários de atividades domésticas em residências urbanas, e resíduos de limpeza urbana, originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana.

Segundo o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2015, elaborado pela ABRELPE, a quantidade total de RSU coletada em 2015 foi de 1,8% superior ao ano de 2014, mostrando que houve uma discreta evolução na cobertura dos serviços de coleta. A comparação entre a quantidade de RSU gerada e a coletada em 2015 mostrou que o país teve um índice de cobertura de coleta de 90,8%, levando à constatação de que pouco mais de 7,3 milhões de toneladas deixaram de ser coletadas no país neste ano e, conseqüentemente, tiveram destino impróprio.

Quando descartados de forma inadequada no meio ambiente os resíduos causam não somente problemas ambientais, mas também problemas de saúde pública, tanto pela proliferação de vetores transmissores de doenças como também pelo ar ou água

contaminados. Nesse contexto, os aterros sanitários são conhecidos como um dos mais adequados meios de tratamento e destinação final dos RSU, dessa forma minimizando os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública (MORAVIA, 2010).

3.2. ATERRO SANITÁRIO

São conhecidas três formas de disposição de resíduos: os lixões, os aterros controlados e os aterros sanitários, sendo que o último é considerado como a única opção legal para destinação final de resíduos sólidos. A NBR 8419 de 1992 define aterro sanitário de RSU como:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário. (ABNT, 1992, p. 1).

O aterro sanitário é considerado um método barato, contudo os custos iniciais podem ser elevados. Nestes há um controle operacional, o que evita gastos posteriores com o meio ambiente. Além disto, todas as etapas operacionais devem ser acompanhadas por profissionais capacitados (GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA, s.d.).

De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, a destinação final dos RSU em 2015 obteve um índice de 58,7%, considerado estável em relação ao ano anterior. Porém, a quantidade de RSU destinada a locais inadequados, como lixões e aterros controlados, totaliza 29.973.482 toneladas no ano.

Apesar de serem considerados como um destino adequado para os RSU, nos aterros sanitários há a geração de rejeitos como o metano e o lixiviado, os quais devem ser tratados corretamente para que não impactem negativamente o ar, o solo e as águas subterrâneas e superficiais (TEIXEIRA, 2004). Para isso, um aterro sanitário deve contar com alguns elementos de proteção ambiental, tais como: sistema de impermeabilização de base e laterais; sistema de recobrimento diário e cobertura final; sistema de coleta e drenagem de líquidos percolados; sistema de coleta e tratamentos dos gases; sistema de drenagem superficial; sistema de tratamento de líquidos percolados e; sistema de monitoramento (LANZA; CARVALHO, 2006).

A NBR 13.896 de 1997 recomenda que os aterros sanitários devam ter vida útil mínima de 10 anos. Também é recomendado que o local tenha declividade superior a 1% e inferior a 30%, uma distância mínima de 200 metros de qualquer coleção hídrica ou curso de água, uma distância mínima a núcleos populacionais superior a 500 metros, além de considerar a geologia e os tipos de solos existentes, a vegetação e o acesso ao aterro.

3.2.1. Central de Tratamento de Resíduos de Giruá – RS

A Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Giruá instalada em abril de 2011 faz parte da Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos (CRVR) e tem como objetivo fornecer uma solução viável e ambientalmente correta a municípios de pequeno e médio portes, de acordo com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos.

A CTR está localizada em uma área de 20 hectares e opera com uma capacidade de 300 toneladas/dia de resíduos, dessa forma atendendo toda a região noroeste do Rio Grande do Sul. O aterro tem capacidade de 2 milhões de toneladas e possui vida útil estimada em 20 anos.

Primeiramente, os resíduos sólidos são enviados para uma unidade de triagem, onde é feita a sua separação prévia, proporcionando uma redução maior do volume que é disposto no aterro. Após a triagem, os resíduos são enviados para a área do aterro.

A empresa optou pelo tratamento por nano-filtração combinada com osmose reversa devido as suas características: operação em unidade compacta, fácil instalação, eficiência com independência de condições climáticas e ambientais e elevada capacidade de tratamento (até 100 m³/dia). A CTR conta ainda com uma cortina florestal.

3.3.PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NOS ATERROS SANITÁRIOS

As características e a composição dos resíduos sólidos são de grande importância para determinar o grau e a taxa em que os mesmos se decompõem, assim como os subprodutos que serão produzidos. A decomposição biológica ocorre em 3 fases distintas: decomposição aeróbica, decomposição anaeróbica não-metanogênica e decomposição anaeróbica metanogênica, cada qual com suas próprias características (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

A fase de decomposição aeróbica ocorre na presença de oxigênio. Durante a primeira fase de decomposição, os microrganismos aeróbicos degradam a matéria orgânica para dióxido de carbono, água, materiais orgânicos parcialmente degradados e calor. A decomposição aeróbica é rápida e demanda elevados valores de oxigênio. Normalmente, o lixiviado não é produzido nessa decomposição. Qualquer resíduo líquido produzido durante esta fase resulta, em geral, da canalização por vias altamente permeáveis ou espaços vazios no resíduo (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

De acordo com McBean, Rovers, Farquhar (1995) a segunda fase de decomposição é a anaeróbica não-metotogênica, que envolve microrganismos facultativos, dominantes na ausência de oxigênio. Nessa fase são produzidas elevadas concentrações de hidrogênio, amônia e dióxido de carbono. A produção de dióxido de carbono e de grandes quantidades de ácidos orgânicos resulta na diminuição do pH do lixiviado (5,5 a 6,5), o que provoca a dissolução de outros materiais orgânicos e inorgânicos. O resultado é um lixiviado quimicamente agressivo com alta condutividade específica.

Com o progresso da biodegradação dos resíduos, o esgotamento do oxigênio e a redução do potencial redox, a terceira fase de decomposição envolvendo as bactérias anaeróbicas metotogênicas torna-se dominante. A decomposição anaeróbica metotogênese funciona de forma relativamente lenta, podendo iniciar após 6 meses ou vários anos, mas de forma eficiente para se decompor os organismos restantes das outras fases. Esta fase apresenta algumas características como: pH ótimo em torno de 6,7 a 7,5; melhores condições de temperatura de 30 a 35°C para as bactérias mesófilas e para as bactérias termófilas em torno de 45°C; e relação C/N de 16:1. Além disso, esses organismos produzem dióxido de carbono, metano e água na presença de calor (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

3.4. CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Um dos maiores problemas ambientais associados aos aterros sanitários é a produção de lixiviado e o seu devido tratamento. O lixiviado pode ser definido como um líquido carregado pela água da chuva e pela própria umidade que tem como característica a presença de grandes quantidades de matéria orgânica, amônia, metais pesados e materiais tóxicos (AMOR et al., 2015). Além disso, é um líquido escuro, de odor desagradável, que apresenta elevada carga orgânica e inorgânica.

O lixiviado pode conter cinco grupos de poluentes: matéria orgânica dissolvida (MOD) expressa pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou pelo Carbono Orgânico Total (COT), incluindo ácidos fúlvicos e húmicos; macropoluentes inorgânicos (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, SO₄²⁻ e CO₃²⁻); elementos traços (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn); compostos orgânicos xenobióticos (COXs) presentes em baixas concentrações (incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, e compostos alifáticos clorados), e outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, encontrados em baixíssimas concentrações (CHRISTENSEN et al., 2001).

A composição do lixiviado varia de acordo com fatores como o regime pluviométrico (GORGATI; LUCAS JÚNIOR, 2002), a temperatura, a umidade relativa e a geologia do aterro, também dependem da idade do aterro (LIN; CHANG, 2000), da constituição dos resíduos que chegam a este aterro (CHRISTENSEN et al., 2001; BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002) e dos eventos que ocorreram antes da amostragem do mesmo. Ainda é importante ressaltar que a composição do lixiviado pode variar consideravelmente de um local para outro dentro de um mesmo aterro, como também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano (MORAVIA, 2010).

É comum caracterizar o lixiviado de acordo com a idade do aterro, como ilustra a Tabela 1. Porém, mesmo quando o aterro encerra suas atividades no tempo certo a geração de lixiviado não se extingue, e quanto mais antigo o aterro, menos biodegradável se torna esse efluente, fazendo com que necessite de processos de tratamento mais complexos (SILVA, 2009).

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro.

	Jovem	Intermediário	Maduro
Idade (anos)	<5	5 - 10	>10
pH	<6,5	6,5 - 7,5	>7,5
DQO (mg L ⁻¹)	>10000	4000 – 10000	<4000
DBO ₅ /DQO	>0,3	0,1 – 0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos graxos voláteis	5 – 30% ácidos graxos voláteis ácidos fúlvicos e húmicos	Ácidos fúlvicos e húmicos
Concentração de metais pesados	Baixa – Média	-	Baixa
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa

Fonte: Moreira, 2009.

3.5. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Visando a disposição final, tanto dos efluentes industriais como dos demais, foram criadas algumas resoluções que possibilitam o monitoramento e a preservação dos corpos d'água.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água (águas doces, salinas e salobras) e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Já a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a CONAMA 357/05, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Nela consta que os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade que não estão de acordo com as metas obrigatórias do seu enquadramento. Também é importante ressaltar que nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes.

Dentre as legislações estaduais, a CONSEMA nº 128 de 2006 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Ainda, a CONSEMA nº 129 de 2006 dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado.

A Tabela 2 apresenta a comparação de alguns parâmetros estabelecidos pela CONAMA 430/2011 e pela CONSEMA 128/2006 para lançamento de efluentes em corpos d'água.

Tabela 2 – Parâmetros de lançamento de efluentes em corpos d'água de acordo com a legislação federal e estadual.

Parâmetro	Legislação		Unidade
	CONAMA 430/2011	CONSEMA 128/2006	
pH	5 a 9	6 a 9	Escala Sörensen
Temperatura	<40	<40	°C
DBO	120,0	40-180(*)	mg/L O ₂
DQO	-	150-400(*)	mg/L O ₂
Ferro dissolvido	15,0	10,0	mg/L Fe
Nitrogênio amoniacal total	20,0	20,0	mg/L N
Sólidos sedimentáveis	-	≤1,0	mL/L

Fonte: Adaptado de Brasil (2011) e Rio Grande do Sul (2006).

Nota: (-) Não especificado na Resolução; (*) Considerar a vazão.

3.6. TRATAMENTO DO LIXIVIADO

Como os lixiviados de aterros sanitários possuem elevadas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, quando dispostos no ambiente sem o devido tratamento podem causar efeitos adversos para o solo e a água. Por este motivo, o tratamento desse efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população (MORAVIA, 2010).

Geralmente, os processos biológicos são as técnicas mais empregadas para o tratamento de efluentes, devido ao seu caráter biodegradável e baixo custo. Porém, eles não alcançam a total degradação de poluentes orgânicos (MANENTI et al., 2015). Ainda, segundo Lange et al. (2006), os processos biológicos apresentam dificuldades em virtude da vazão e carga orgânica muito variáveis, necessidade de uma grande área para implantação, eficiência limitada para lixiviado estabilizado ou pouco biodegradável, sendo que na maioria das vezes o efluente não se enquadra nos padrões estabelecidos pela legislação.

Já os processos físico-químicos são sugeridos para o tratamento de lixiviados maduros que apresentam baixa biodegradabilidade, necessitando de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN et al., 2002). Os processos físico-químicos mais utilizados como a coagulação, filtração e precipitação química também não têm apresentado grande eficiência na remoção de matéria orgânica (LANGE et al., 2006).

Nesse contexto, os POAs tem se mostrado uma alternativa para o tratamento de lixiviado, podendo ser integrados a outros processos. Uma combinação bastante utilizada é a de processos biológicos com POAs, o que possibilita aumentar a eficiência global do sistema, gerando produtos com maior potencial de biodegradabilidade, e reduzir a área de instalação e os custos (MANENTI et al., 2014a; SILVA, 2009). Porém, essa união não é considerada uma solução padrão. É necessário realizar estudos, como ensaios de biodegradabilidade, estudos de toxicidade e de tratabilidade biológica, visando à caracterização química e biológica do efluente para, dessa forma, avaliar qual o melhor método de tratamento (MORAIS, 2005).

Ainda, foram realizados diversos estudos visando o tratamento do lixiviado de aterros sanitários por diferentes processos. Lange et al. (2006) realizaram um estudo para tratar o lixiviado de um aterro sanitário de Belo Horizonte por POA empregado reagente de Fenton, sendo que foram obtidas remoções de DQO com média em torno de 61%, a qual demandou a menor quantidade de reagente e de tempo de agitação e também menor custo de operação.

Mannarino et al. (2006) realizaram uma pesquisa utilizando *wetlands* para tratar os lixiviados dos aterros sanitários de Pirai e de Gramacho, ambos no Rio de Janeiro. Os *wetlands* promovem a absorção de nutrientes pelas plantas e facilitam a degradação de material orgânico por microrganismos do solo. No Aterro Sanitário de Pirai foram obtidos bons resultados para a remoção de matéria orgânica, 41% para DQO e 57% para DBO, a remoção de nitrogênio amoniacal foi de 51% e de sólidos 60%. Já os resultados obtidos no Aterro Metropolitano de Gramacho apresentam redução de 86% de DQO e 89% de nitrogênio amoniacal.

Dacanal e Beal (2010) compararam a eficiência de dois filtros anaeróbios, sendo um deles associado à membrana de microfiltração para o tratamento de lixiviado. Os resultados obtidos para a remoção de DQO e de turbidez do filtro anaeróbio associado à membrana foram de 90,4% e 90,3%, respectivamente. Já para um filtro anaeróbio a remoção de DQO foi de 21,5%. Os autores concluíram que é possível tratar lixiviado combinando filtro anaeróbio à membrana de microfiltração com um tempo de detenção hidráulica de 2,04 dias.

Também foram realizadas pesquisas por Moravia (2010) combinando os POAs a sistemas de separação por membranas para o tratamento de lixiviado de um aterro sanitário de Belo Horizonte. Os processos de separação por membranas apresentam matriz seletiva com abertura de poros bem menores do que os processos convencionais, tendo como principais vantagens o fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação, não necessitarem de adição de reagentes químicos e possibilitarem o processamento de substâncias termolábeis. Através da associação desses processos foi possível obter remoção média de: 99,6% de cor, 99,4% de sólidos totais, 98,4% de DQO, 91,6% de nitrogênio total, 100% de fósforo total, 100% de alcalinidade e 83% de íons cloretos.

3.7.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs são processos que envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais possuem grande capacidade de geração de espécies reativas de baixa seletividade, tornando o processo eficiente para a eliminação de poluentes orgânicos persistentes (MANENTI et al., 2015). Além disso, os radicais hidroxilas se destacam por serem extremamente rápidos e por utilizarem reagentes que quando decompostos não causam grandes impactos ao meio ambiente (MORAVIA, 2010).

Os POA são classificados em dois tipos de sistemas, homogêneos ou heterogêneos. O sistema homogêneo pode ser com radiação: O_3/UV , H_2O_2/UV , foto-Fenton e feixe de elétrons; ou sem radiação: O_3/H_2O_2 , O_3/OH^- e H_2O_2/Fe^{2+} . Já o sistema heterogêneo pode ser com radiação: TiO_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$ e fotoeletrocatalise; ou sem radiação: eletro-Fenton, Fe^0 e ZnO . Sendo que os sistemas heterogêneos se diferem dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores em sua forma sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Pode-se citar como principais vantagens dos POA:

- Os radicais hidroxilas são altamente reativos, com elevado poder de oxidação e pouco seletivos, sendo útil no tratamento de efluentes por reagirem com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, conduzindo à formação de intermediários mais biodegradáveis ou mesmo à sua total mineralização a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos (MOREIRA, 2009; MALATO et al, 2002);
- Em comparação com os processos físico-químicos, como por exemplo, a coagulação e a adsorção em carvão ativado, os POA podem alcançar grandes eficiências de remoção dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados, uma vez que os processos físico-químicos apenas transferem os contaminantes de fase, não envolvendo a destruição química (MOREIRA, 2009);
- Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento (TABRIZI; MEHRVAN, 2004);
- Podem ser aplicados no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa como, por exemplo, ppb (partícula por bilhão) (DOMÉNECH; JARDIM; LITTER, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004);
- A grande maioria dos POA não gera resíduos, o que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição (SILVA, 2009).

Porém, existem algumas desvantagens com relação ao uso dos POA, dentre as quais podemos citar:

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas (SILVA, 2009);
- Apesar dos radicais hidroxilas degradarem a matéria orgânica, eles são instáveis e necessitam ser gerados continuamente *in situ* através de reações químicas ou fotoquímicas (BORBA et al., 2014).
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido aos reagentes (como o H_2O_2) e ao consumo de energia (produção de radiação UV). O consumo de reagentes pode ser

diminuído através do uso de catalisadores, principalmente pela radiação solar, o que também reduz o consumo de energia (FERREIRA, 2012).

- Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos, devendo ser feito o acompanhamento através de testes de toxicidade (SILVA, 2009);
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes, como no caso de DQO acima de 5 g/L, as quais requerem quantidades muito grandes de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (PERA-TITUS et al., 2004).

3.8. PROCESSO FOTO-FENTON (PFF)

Dentre os POAs destaca-se o Processo foto-Fenton (PFF), que é basicamente a combinação do sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), associados a irradiação UV (MANENTI et al., 2010). De acordo com Silva (2007), este processo é muito interessante do ponto de vista termodinâmico, já que as reações que geram compostos reativos ocorrem sem a necessidade de alta pressão e temperatura.

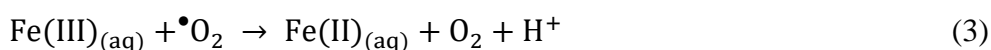
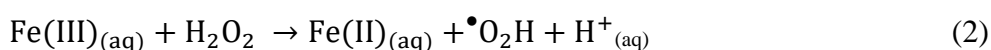
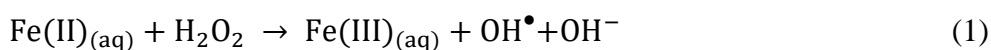
O PFF tem recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua maior eficiência em comparação com o processo Fenton. Uma vez que na presença de luz os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (oxálico, acético e fórmico) são degradados via reação fotocatalítica com Fe(III), já no processo Fenton não alcançam total degradação (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A utilização da radiação UV é importante porque aumenta a eficiência dos processos catalíticos. Dependendo da natureza das espécies envolvidas no processo de oxidação, diferentes comprimentos de onda podem ser utilizados. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve pouca radiação UV com comprimento acima de 280 nm, assim é utilizada a radiação UV-C. Já o PFF pode ser ativado por luz visível, sendo possível a utilização de luz natural (MANENTI, 2011). Dessa forma, os comprimentos de ondas atuantes nesse trabalho são de 200 a 500 nm.

O processo foto-Fenton tem sido aplicado na redução da concentração de corantes (MANENTI et al., 2010; KATSUMATA et al., 2010; DEVI et al., 2011; PRATO-GARCIA; BUITRÓN, 2012), trihalometanos (MONCAYO-LASSO et al., 2012), antibióticos (PÉREZ-MOYA et al., 2010) e no tratamento de efluentes industriais como: lixiviados (ROCHA et al., 2010; VILAR et al., 2011a), cozedura de cortiça (PINTOR; VILAR; BOAVENTURA,

2011), processamento de alimentos (MANENTI et al., 2009), vinícolas, curtume (MONTEAGUDO et al., 2012; BORBA et al., 2013) e têxteis (VILAR et al., 2011b; MÓDENES et al., 2012).

O Fe(II) reage com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e quando submetido a radiação UV aumenta o poder oxidante. Assim, ocorre a fotorredução do Fe(II) a Fe(III), que reage novamente com o H₂O₂ formando os radicais hidroxilas, que são os responsáveis por degradarem os poluentes presentes no efluente. Ainda, a fotólise de H₂O₂ gera dois radicais hidroxila, podendo ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. Esse mecanismo é demonstrado pelas Equações 1 a 4 (HASSEMER, 2006).



Uma das principais desvantagens do processo Fenton é a complexação do ferro por intermediários carboxílicos. Já com a reação foto-Fenton, esses complexos são foto-ativados pela presença de radiação UV (ALJUBOURY et al., 2016).

Segundo Ortega-Gómez et al. (2015), apesar da produção de radicais ser favorecida a pH ácido, muitos estudos vem demonstrando elevada eficiência na inativação de bactérias utilizando foto-Fenton a pH neutro, com isso também é possível reduzir os custos com relação aos reagentes usados. Em um desses estudos, Ruales-Lonfat et al. (2015) discutem o papel dos diferentes óxidos de ferro na desinfecção solar da água, relatando que os hidróxidos de ferro agem como catalisadores no processo foto-Fenton a um pH neutro.

Grande parte dos estudos realizados utilizando PFF para a remoção de contaminantes orgânicos apresentam uma taxa de degradação ou uma taxa de conversão de poluentes como função de dois parâmetros equivalentes: a quantidade total de energia solar UVA recebida por unidade de volume de água tratada, Q_{UVA} , kJ L⁻¹; ou o tempo de exposição normalizada calculada pelas condições padrões de radiação UVA 30 W m⁻², $t_{30\text{W}}$, min. Esses parâmetros são confiáveis para a avaliação da degradação da matéria orgânica na água para diferentes reatores solares, uma vez que a taxa de remoção de poluentes é proporcional à quantidade de fótons que entram no sistema necessária para foto ativar o processo de foto-Fenton (ORTEGA-GÓMEZ et al., 2015).

O PFF apresenta algumas vantagens com relação a outros POA, como: os reagentes são baratos, não são tóxicos e são de fácil transporte, caso do Fe, H₂O₂, base e ácido; são sistemas homogêneos que podem ser integrados a outros processos; possuem elevada degradação de compostos orgânicos e inorgânicos e a sua operação é simples e de baixo custo (HASSEMER, 2006; SOTTORIVA, 2006; PALÁCIO, 2009; MOREIRA, 2009). Porém, as desvantagens são associadas ao ajuste de pH, pela necessidade de acidificação, e a deposição dos lodos de ferro que se formam (MOREIRA, 2009).

O ajuste do pH é um dos principais inconvenientes da reação foto-Fenton devido ao aumento dos custos com reagentes, tanto para a acidificação quanto para a neutralização, e aumento no teor de sais, tais como o SO₄²⁻, Cl⁻, Ca⁺ e Na⁺ (SILVA et al., 2015). Além disso, em PFF a pH ácido há um elevado abatimento de compostos orgânicos na etapa de acidificação do efluente, o que não configura oxidação de fato (SEIBERT et al., 2016). Dessa forma, os ligantes orgânicos surgem como uma solução para o problema de acidificação, já que possibilitam reações a um pH mais elevado.

3.9. LIGANTES ORGÂNICOS

Segundo Manenti et al. (2015) diferentes tipos de ligantes orgânicos têm sido estudados com o objetivo de melhorar a eficiência do processo foto-Fenton, tais como o ácido oxálico, o ácido cítrico e outros. A utilização dos ligantes orgânicos é considerada como vantajosa, pois forma estáveis e solúveis complexos com o Fe(III), os quais: evitam a formação de complexos poluentes de ferro-orgânico e ferro-inorgânico, possuem rendimentos quânticos mais elevados, permitem a extensão da banda de absorção de luz para o visível de até 580 nanômetros, permitem que a reação ocorra em uma faixa mais ampla de pH, sem a necessidade de acidificação, além de proporcionarem uma via mais rápida para a regeneração do Fe(III), acelerando o processo.

O ligante orgânico utilizado nesse estudo será o ácido cítrico. Em comparação com o ferrioxalato, o ferricitrato possui vantagem de ser menos tóxico e possibilitar reações a elevados valores de pH da solução, podendo ser até em pH 9,0 (SILVA, 2007).

Seraghni et al. (2012) realizaram um estudo utilizando o ferricitrato no processo de fotodegradação do composto orgânico m-cresol (3-metilfenol). Foram utilizados como parâmetros de operação o pH, otimizado a 2,86, o oxigênio, as concentrações ferricitrato e m-cresol. Os resultados obtidos mostraram que a eficiência da degradação de m-cresol aumentou

em concentrações mais elevadas de ferricitrato. Os autores observaram que após 8 horas de irradiação, as remoções de m-cresol foram de 54%, 52%, 47% com concentrações de 0,47, 0,3 e 0,2 mM de ferricitrato, respectivamente. Também concluíram que não houveram remoções mais significativas de m-cresol em concentrações de ferricitrato acima de 0,47 mM.

Nesse estudo, Seraghni et al. (2012) também analisaram o mecanismo de degradação do m-cresol na reação usando álcool terciobutanol como captador de radicais hidroxilas, dessa forma o resultado sugeriu que o ataque dos radicais hidroxilas foi à via principal de degradação do composto orgânico m-cresol. Além disso, foi constatado que a utilização de oxigênio melhora a fotólise com ferricitrato, pois aprisiona o elétron do carbono central formado após o processo de fotorredução. Assim, o O_2 formado reage rapidamente levando à formação do radical $\bullet OH$. Por outro lado, na ausência de oxigênio, são formadas espécies menos reativas, o que conseqüentemente inibe o desaparecimento do m-cresol.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos 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 suporte da Central Analítica da UNIOESTE, *Campus* de Toledo – PR.

4.1. AMOSTRAS DE LIXIVIADO

As amostras de lixiviado de aterro sanitário (LAS) 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 bruto (sem tratamento) apresenta elevado potencial poluidor, tendo como características: (I) elevada coloração (preto/castanha) e turbidez; (II) pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza, características decorrentes do material inorgânico; (III) elevado teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO₅), COT, formas nitrogenadas e fósforo, características possivelmente 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). A Tabela 3 apresenta a caracterização do lixiviado bruto.

Com vistas à destinação desse efluente em corpos hídricos e/ou no solo, é necessário que seja feito previamente um tratamento, de forma que o mesmo atinja os parâmetros para disposição estabelecidos na legislação. Com isso, a empresa responsável pelo tratamento do lixiviado optou pela utilização do processo de nano-filtração combinada com osmose reversa. Apesar de este processo ser muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas, é gerado um inconveniente resíduo líquido e/ou subproduto originário do tratamento, chamado de concentrado. Esse concentrado, em grande volume, está sendo acumulado e armazenado em um tanque de estocagem impermeabilizado, ainda representando riscos ao meio ambiente. Nesse contexto, como forma de apresentar uma solução para tratamento e disposição final, o

concentrado foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho. As amostras tratadas e não tratadas pela reação foto-Fenton foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

Tabela 3 - Caracterização do lixiviado bruto.

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

Fonte: Central Analítica da UNIOESTE, *Campus* de Toledo – PR.

4.2. REAGENTES E SOLVENTES

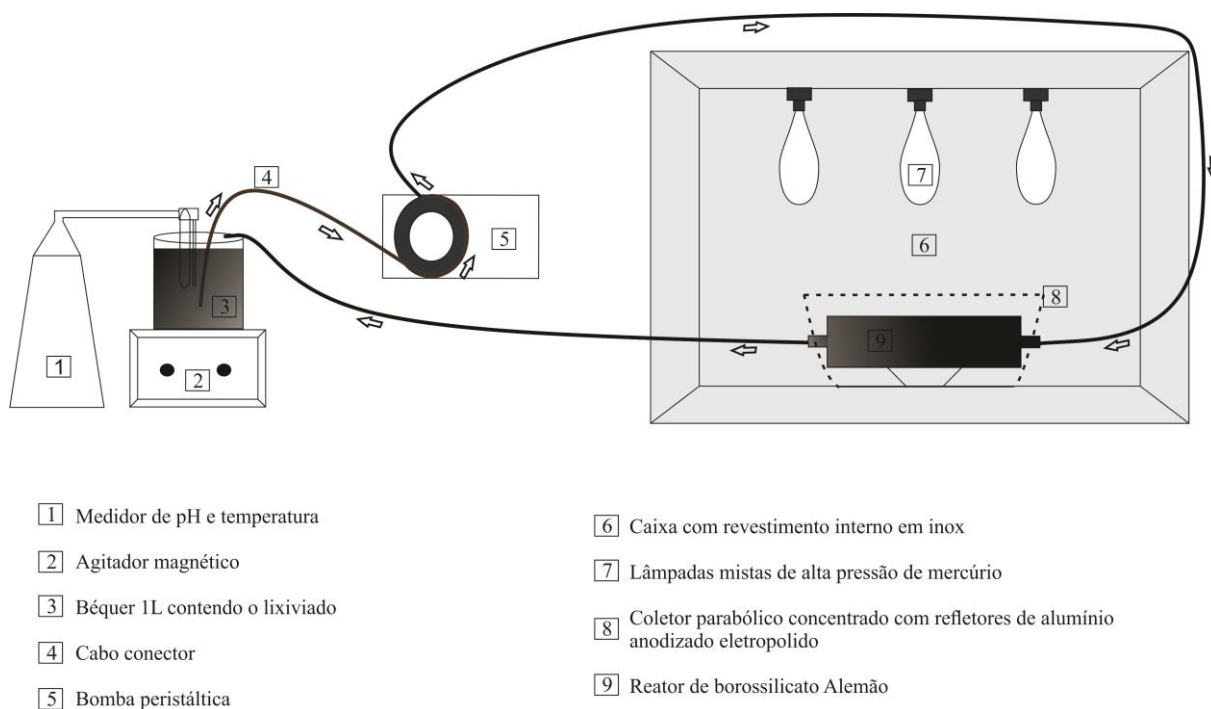
Para ajustar o pH das amostras, quando necessário, foram utilizados: Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm⁻³) foi utilizado como agente oxidante, cloreto de Fe(III) hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, Merck) foi utilizado como catalisador. Foi utilizado como ligante orgânico Ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O, Merck). Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) foi empregado para as determinações de H₂O₂. Ácido acético (Panreac, 99,5%), 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂, Fluka, 99%) e ácido ascórbico (C₆H₈O₆, Synth, 176,13%), foram

utilizados para as determinações de Fe total dissolvido. Água destilada foi produzida em um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Todos os reagentes e solventes químicos utilizados nas cinéticas apresentaram pureza de grau analítico.

4.3. FOTORREATOR

Um fotorreator 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. (2015) foi empregado para a execução e análise das cinéticas. A Figura 1 apresenta um esquema do sistema módulo fotocatalítico utilizado para realização das cinéticas.

Figura 1 – Representação esquemática do fotorreator em escala laboratorial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus de Cerro Largo-RS, e consistiu em uma caixa de MDF revestida internamente com aço inox (80 cm x 80 cm x 50 cm), provida de 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. O reator possui as seguintes dimensões: diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm, confeccionado em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, cutoff 280 nm), posicionado sobre 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 fotorreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (W m⁻²). Para homogeneização da solução, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L) contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15). Para manter uma recirculação adequada da solução uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC 100) foi empregada. Para monitoramento e controle do pH e temperatura foi utilizado um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, HI 3221).

4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Um recipiente de vidro de 1 L preenchido com LAS concentrado foi conectado ao fotorreator por conectores de teflon, posicionado no centro focal do CPC. Após, a bomba peristáltica foi acionada operando a uma vazão de 630 mL min⁻¹ num sistema fechado. As três lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que transferiu cerca de 9 W m⁻² de irradiação de luz UV-Vis, medidos pelo sensor UV no centro do fotorreator. No sistema fechado, uma fração (27%) do total de lixiviado permaneceu dentro do fotorreator durante 0,43 minuto, e constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 minutos.

Para estimar 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 aplicada a Equação 5 (MALATO et al., 2002).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \Delta t_n = t_n \quad (5)$$

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

Antes de iniciar os testes, uma alíquota de LAS concentrado bruto foi coletada, para comparação com as amostras que serão tratadas posteriormente. Ao iniciar-se o procedimento

experimental, logo após o acionamento das lâmpadas aguardou-se um curto período de tempo para estabilizar a temperatura (de $\approx 20-43^{\circ}\text{C}$). Então, o pH da solução foi ajustado para os valores requeridos (2,2-7,8) e nova alíquota foi coletada. Antes da adição da primeira dose de oxidante, o ácido cítrico e os íons catalíticos de ferro foram adicionados ao efluente em concentrações pré-estabelecidas (1:1 M) (SERAGHNI et al., 2012) e uma alíquota foi recolhida após cada etapa (≈ 10 min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (mg L^{-1}).

Só então a primeira dose de H_2O_2 foi adicionado, o valor da dose foi de 500 mg L^{-1} , conforme descrito na literatura. Periodicamente, foram coletadas amostras com o objetivo de monitorar a quantidade de H_2O_2 . Quando obtida uma concentração de H_2O_2 abaixo de 100 mg L^{-1} , o valor era repostado até o inicial (500 mg L^{-1}) (MANENTI et al., 2014b). Como forma de observação e determinação dos parâmetros da reação, para cada amostra coletada foram determinados a temperatura, as concentrações de ferro, de H_2O_2 , de compostos aromáticos e da cor.

4.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foram investigados a influência dos dois parâmetros operacionais do reator (POR): pH da solução e concentração de íons férricos, em relação a eficiência de remoção de compostos aromáticos e da cor. Os dois níveis dos POR são demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis e níveis dos parâmetros operacionais do reator.

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
pH da solução	q_1	2,2	3	5	7	7,8
[] de íons férricos (mg L^{-1})	q_2	48	60	90	120	132

Fonte: Elaborado pelo autor.

O planejamento experimental foi baseado em um delineamento DCCR, sendo 4 pontos fatoriais (2^2), 4 pontos axiais e triplicatas no ponto central. Dessa forma, foram realizados 11 experimentos, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 – Experimentos realizados de acordo com as variáveis.

Experimento	Variáveis	
	q_1	q_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	$-\sqrt{2}$
6	0	$+\sqrt{2}$
7	$-\sqrt{2}$	0
8	$+\sqrt{2}$	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Silva, Syllos Santos et al. (2013), o modelo matemático que descreve a função de resposta y de acordo com as variáveis independentes x_i pode ser descrito pela Equação 6, onde y_i é a resposta do estado i ; x_i são os níveis codificados das variáveis independentes; β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} são os parâmetros do modelo de regressão; ε é o erro aleatório associado a esta medição. Os parâmetros estimados do modelo polinomial foram realizados pelo método dos mínimos quadrados.

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (6)$$

Essa ferramenta estatística que pode ser aplicada no desenvolvimento e otimização de processos, em que a resposta de interesse é uma função de um número de variáveis independentes (SILVA, SYLLOS SANTOS et al., 2013). Neste estudo as superfícies de resposta e análise de variância (ANOVA) foram executadas utilizando o software Statistica 7.0.

4.6. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi utilizado o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005), sendo realizado

por espectrofotometria. O método de metavanadato de amônio baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. A absorvância do H_2O_2 é detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina. Este método fundamenta-se na complexação do cátion Fe(II) 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 Fe(II) a Fe(III) através da adição de ácido ascórbico (ISO 6.332:1988). 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 concentração dos compostos aromáticos foi detectada a 254 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201) (FERREIRA, 2012). O pH e a temperatura das soluções foi aferido utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221).

Quanto as análises realizadas na Central Analítica da UNIOESTE, *Campus* de Toledo (PR), a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (CombiCheck 20) com $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O resultado médio obtido foi de $718 \pm 18,9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O Carbono Orgânico Dissolvido (COD), o qual é uma subtração do Carbono Total Dissolvido (CTD) e do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). 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 concentração de polifenóis totais ($\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteau (Folin e Ciocalteau, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 minutos (CELM, LS-3 Plus), exceto para as determinações dos sólidos, DQO e DBO_5 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A Tabela 6 apresenta as características do lixiviado concentrado. Esse efluente de cor escura e elevada turbidez, evidenciada pela presença de sólidos que atenuam a transferência de luz, é oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos resíduos sólidos aterrados, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos pronunciados valores de COD, DQO, DBO₅ e nitrogênio.

Tabela 6 – Caracterização do lixiviado concentrado (subproduto do tratamento por osmose-reversa e nano-filtração).

Parâmetros	Valor	Unidades
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	μS cm ⁻¹
Cor (dil. 1:50)	301	mg Pt-Co L ⁻¹
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	mg ácido cafeico L ⁻¹
Sólidos Totais (ST)	7,5	g L ⁻¹
Sólidos Suspensos (SS)	619	mg L ⁻¹
Sólidos Voláteis (SV)	471	mg L ⁻¹
Sólidos Fixos (SF)	273	mg L ⁻¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	mg O ₂ L ⁻¹
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	850	mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅ /DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	mg C L ⁻¹
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	mg C L ⁻¹
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	mg C L ⁻¹
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	mg N L ⁻¹
Ferro Total Dissolvido (FTD)	15	mg Fe L ⁻¹
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

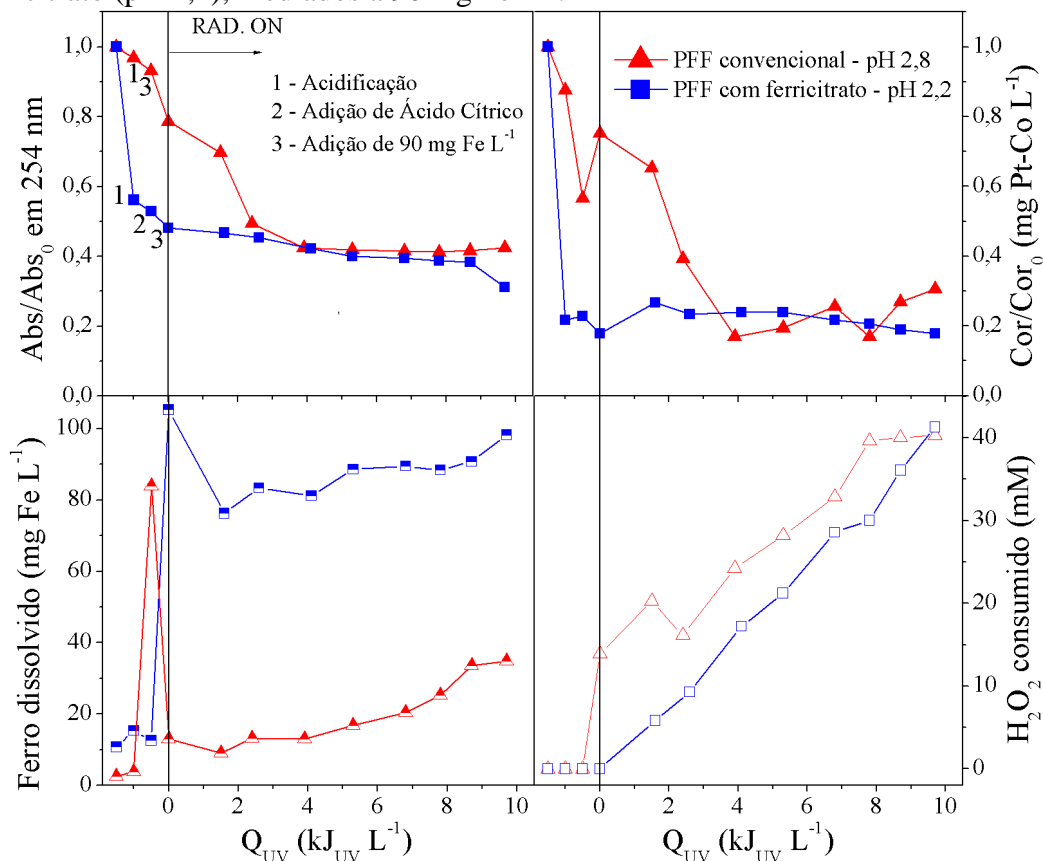
Fonte: Central Analítica da UNIOESTE, *Campus* de Toledo – PR.

Também observa-se pela Tabela 6 elevados valores de absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ correspondentes aos compostos aromáticos simples (228, 254, 284 nm) e conjugados (310 nm). A razão DBO_5/DQO expressa que o efluente possui baixa parcela de material biodegradável. Como subproduto da decomposição dos resíduos pode haver a produção de material orgânico e inorgânico coloidal (CID, NTD, FTD), absorvendo uma parcela de radiação, e elevando-se a coloração do LAS. Ainda a presença de componentes inorgânicos é representada pelo pH alcalino, alta condutividade e presença de frações de íon ferro.

5.2. TRATAMENTO DO LAS POR PFF CONVENCIONAL E PFF COM COMPLEXO DE FERRICITRATO

Com o objetivo de avaliar a eficiência da utilização do ligante orgânico na reação foto-Fenton, foi feita comparação com um ensaio experimental sem o uso do ferricitrato a pH 2,8 e 90 mg Fe L^{-1} .

Figura 2 – Comparação dos perfis de redução de compostos aromáticos e da cor utilizando o processo foto-Fenton convencional (pH 2,8) e o processo foto-Fenton com o complexo ferricitrato (pH 2,2), mediados a 90 mg Fe L^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 2, é possível observar que a reação utilizando o complexante ferricitrato obteve resultados mais significativos. De acordo com Manenti et al. (2015), a reação foto-Fenton convencional mostra eficiência limitada na redução da carga orgânica de efluentes. Esse fato se deve principalmente pela formação de complexos de ferro com baixa solubilidade a valores de pH ácido, que conduzem a precipitação de ferro e a redução de COD, ocorrendo apenas um processo de precipitação em vez de oxidação, como também pela baixa foto atividade dos poluentes orgânicos sob luz UV-visível.

Como ambas as reações foram mediadas a pH ácido, verificou-se que houve um maior abatimento dos compostos aromáticos e da cor na etapa de acidificação. Isso pode ser explicado pela precipitação dos ácidos húmicos e também pela formação de lodo ácido. Silva, Tânia et al. (2013b) relataram em seu estudo que a não eliminação do lodo após a etapa de acidificação diminui a eficiência da reação foto-Fenton, pois favorece a sedimentação de sólidos em suspensão e a precipitação de ácidos orgânicos e outros compostos orgânicos. Além disso, a captação de luz foi reduzida, pois os sólidos em suspensão competiam com o H_2O_2 e espécies de ferro na absorção de fótons. Assim, foi necessária a adição de doses mais elevadas de energia e H_2O_2 ao processo para degradar a matéria orgânica particulada.

Na reação utilizando ferricitrato a concentração de ferro dissolvido em solução foi bem maior do que no processo foto-Fenton convencional, o que se explica pela formação de complexos ferricarboxilatos, os quais garantem maior eficiência na reação (SILVA, TÂNIA et al., 2013b).

5.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para as reações foto-Fenton com ligante orgânico ácido cítrico foram realizadas análises estatísticas. A Tabela 7 apresenta a redução dos compostos aromáticos e da cor de acordo com os diferentes níveis dos parâmetros operacionais do reator (pH e [] de íons férricos). É possível observar que a redução de aromáticos variou de 21,53% a 59,92%, enquanto que a redução da cor variou de 10,68% chegando próximo a 77%.

Tabela 7 – Parâmetros operacionais do reator e as respostas redução dos compostos aromáticos e redução da cor para a reação foto-Fenton utilizando ferricitrato.

Experimento	pH	[] íons fêrricos (mg L ⁻¹)	% redução dos aromáticos (254 nm)	% descoloração
1	3	60	51,66	53,61
2	7	60	49,43	42,00
3	3	120	21,53	52,26
4	7	120	33,65	40,86
5	5	48	53,49	12,84
6	5	132	35,41	10,68
7	2,2	90	59,92	76,63
8	7,8	90	43,44	14,69
9	5	90	29,30	14,97
10	5	90	31,23	14,59
11	5	90	31,26	16,69

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando o software Statistica 7.0 obteve-se o modelo polinomial de 2ª ordem para as respostas da redução dos compostos aromáticos (R_{RCA}^{PFF}), conforme a Equação 7, cujos valores dos coeficientes da constante do modelo (a_0), lineares (a), quadráticos e das interações entre eles (b), apresentados na Tabela 8.

$$R_{RCA}^{PFF} = 30,72 - 1,66q_1 - 8,99q_2 + 3,59q_1q_2 + 8,31q_1^2 + 4,62q_2^2 \quad (7)$$

Tabela 8 – Valores do ajuste linear e da interação entre os POR que permite modelar a eficiência do Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato na redução dos compostos aromáticos, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ação dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t _{exp}	p-valor
q_0	a_0	30,72	0,65	47,39	0,0004
q_1	a_1	-1,66	0,40	-4,17	0,052
$(q_1)^2$	b_{11}	8,31	0,48	17,34	0,003
q_2	a_2	-8,99	0,40	-22,53	0,002
$(q_2)^2$	b_{22}	4,62	0,48	9,64	0,010
$q_1 \times q_2$	b_{12}	3,59	0,56	6,39	0,023

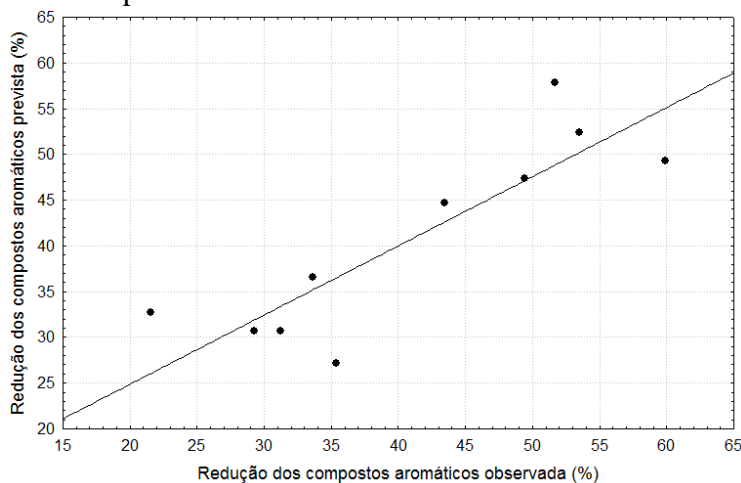
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota: $r^2 = 0,756$; $q_1 = \text{pH}$ da solução; $q_2 = []$ íons fêrricos.

Verifica-se pela Tabela 8, que os coeficientes das variáveis pH da solução (q_1) e concentração de íons férricos (q_2) são eficientes na reação para o coeficiente $a_0 = 30,72$, o termo quadrático do pH da solução ($(q_1)^2$) ($b_{11} = 8,31$), o termo linear da concentração de íons férricos (q_2) ($a_2 = -8,99$), o termo quadrático da concentração de íons férricos ($(q_2)^2$) ($a_2 = 4,62$) e para as interações entre eles ($q_1 \times q_2$) ($b_{12} = 3,59$), onde ambos apresentam $p < 0,05$.

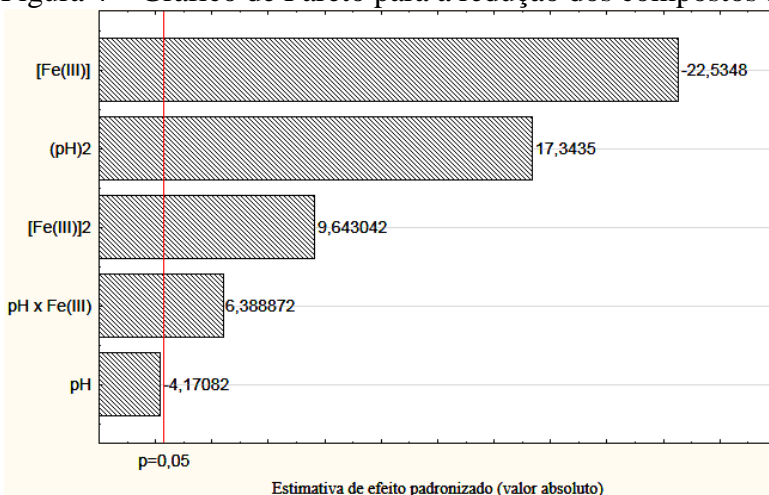
A reprodutibilidade dos dados experimentais é demonstrada pelo ajuste linear do modelo visualizado na Figura 3. Já a Figura 4 apresenta o gráfico de Pareto, que mostra a qualidade dos dados obtidos, confirmando pela estimativa de efeito padronizado e pelo valor de t_{exp} que o termo quadrático do pH da solução, o termo linear e quadrático da concentração de íons férricos e as interações entre eles são eficiente no processo.

Figura 3 – Correlação entre os valores observados na redução dos compostos aromáticos e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do lixiviado por Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4 – Gráfico de Pareto para a redução dos compostos aromáticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda, com o auxílio do software Statística 7.0 foi obtido o modelo polinomial de 2ª ordem para as respostas da redução da cor (R_{COR}^{FFF}), conforme a Equação 8, cujos valores dos coeficientes da constante do modelo (a_0), lineares (a), quadráticos e das interações entre eles (b), apresentados na Tabela 9.

$$R_{RCA}^{FFF} = 15,17 - 13,85q_1 - 0,70q_2 + 0,05q_1q_2 + 20,19q_1^2 + 2,90q_2^2 \quad (8)$$

Tabela 9 – Valores do ajuste linear e da interação entre os POR que permite modelar a eficiência do Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato na redução da cor, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ação dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p-valor
q_0	a_0	15,17	0,64	23,49	0,002
q_1	a_1	-13,85	0,40	-34,84	0,0008
$(q_1)^2$	b_{11}	20,19	0,48	42,31	0,0005
q_2	a_2	-0,70	0,40	-1,75	0,222
$(q_2)^2$	b_{22}	2,90	0,48	6,07	0,026
$q_1 \times q_2$	b_{12}	0,05	0,55	0,09	0,934

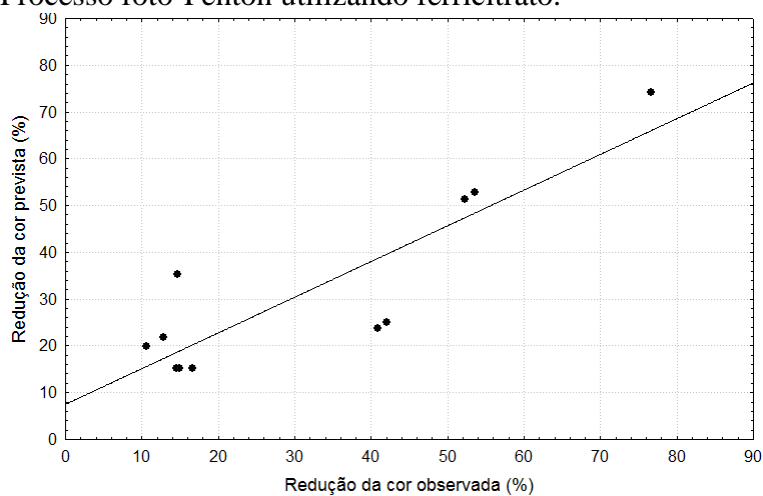
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota: $r^2 = 0,763$; $q_1 = \text{pH}$ da solução; $q_2 = []$ íons férricos.

Verifica-se pela Tabela 9, que os coeficientes das variáveis pH da solução (q_1) e concentração de íons férricos (q_2) são eficientes na reação o coeficiente $a_0 = 15,17$, o termo linear do pH da solução (q_1) ($a_1 = -13,85$), o termo quadrático do pH da solução ($(q_1)^2$) ($b_{11} = 20,19$) e o termo linear da concentração de íons férricos (q_2) ($a_2 = -0,70$), onde ambos apresentam $p < 0,05$.

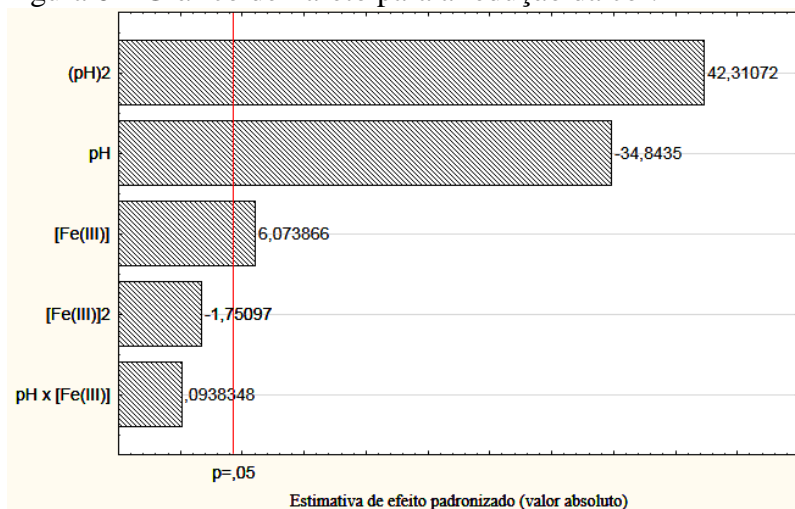
A reprodutibilidade dos dados experimentais é demonstrada pelo ajuste linear do modelo visualizado na Figura 5. Já a Figura 6 apresenta o gráfico de Pareto, confirmando pela estimativa de efeito padronizado e pelo valor de t_{exp} que o termo linear e quadrático do pH da solução e o termo linear da concentração de íons férricos são eficientes no processo.

Figura 5 – Correlação entre os valores observados na redução da cor e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do lixiviado por Processo foto-Fenton utilizando ferricitrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 – Gráfico de Pareto para a redução da cor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de analisar a qualidade do modelo para os valores da redução de compostos aromáticos e da cor foi realizada a análise de variância (2-way ANOVA). O teste F permite avaliar se o modelo proposto é estatisticamente significativo (SILVA, Syllós Santos et al., 2013). Foi executado o teste de F relativo aos desvios devidos à falta de ajuste e o erro puro. Como o $F_{\text{calculado}}$ é maior que o $F_{\text{estatístico}}$ pode-se observar que os valores das respostas experimentais resultaram em uma boa reprodução dos dados. A Tabela 10 apresenta os resultados da ANOVA.

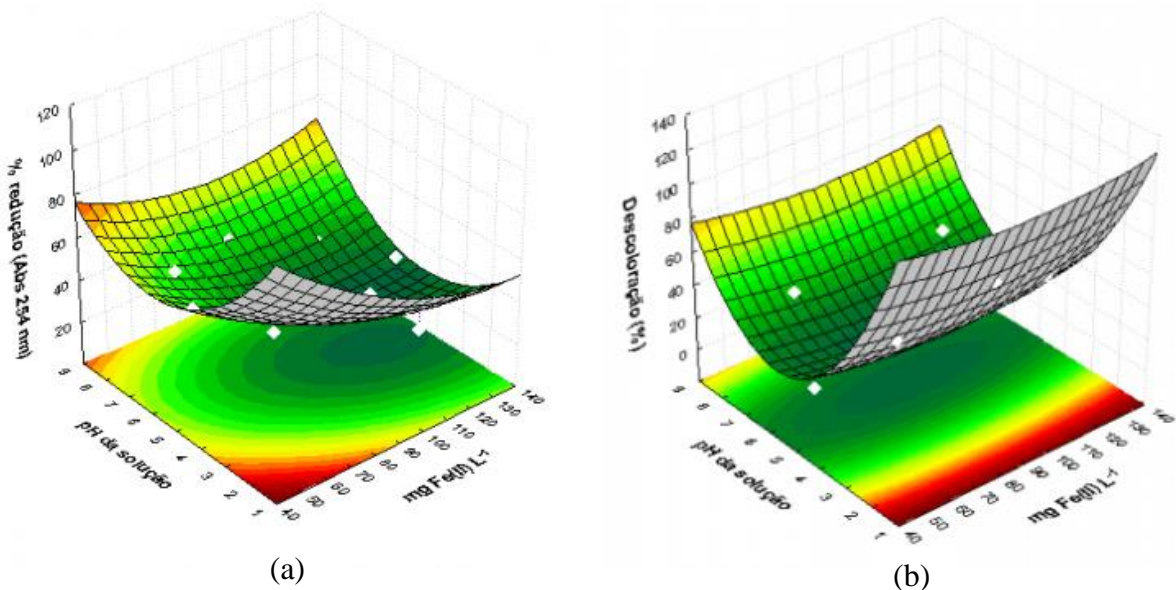
Tabela 10 – Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução dos compostos aromáticos e da cor para o tratamento de lixiviado por PFF utilizando ferricitrato, ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância
					Cal	Est	
Redução dos compostos aromáticos	Regressão	1210,552	5	242,110	210,97	5,05	0,05
	Residual	275,261	5	55,052	-	-	-
	Lack of fit	359,620	3	119,873	95,044	-	0,010
	Pure error	2,522	2	1,261	-	-	-
	Total	1485,813	10	-	-	-	-
Descoloração	Regressão	3811,785	5	762,357	608,847	5,05	0,05
	Residual	1184,388	5	236,878	-	-	-
	Lack of fit	1179,522	3	393,174	314,003	-	-
	Pure error	2,504	2	1,252	-	-	-
	Total	4996,173	10	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses resultados podem ser melhor visualizados pela Figura 7, onde é demonstrada a porcentagem de redução dos aromáticos (a) e a porcentagem de descoloração (b) em relação ao pH da solução e da concentração de íons férricos através do gráfico 3-D.

Figura 7 – Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental: (a) redução dos compostos aromáticos em função do pH inicial (q_1) e da concentração de íons férricos (q_2); (b) descoloração em função do pH inicial (q_1) e da concentração de íons férricos (q_2).



Fonte: Elaborado pelo autor.

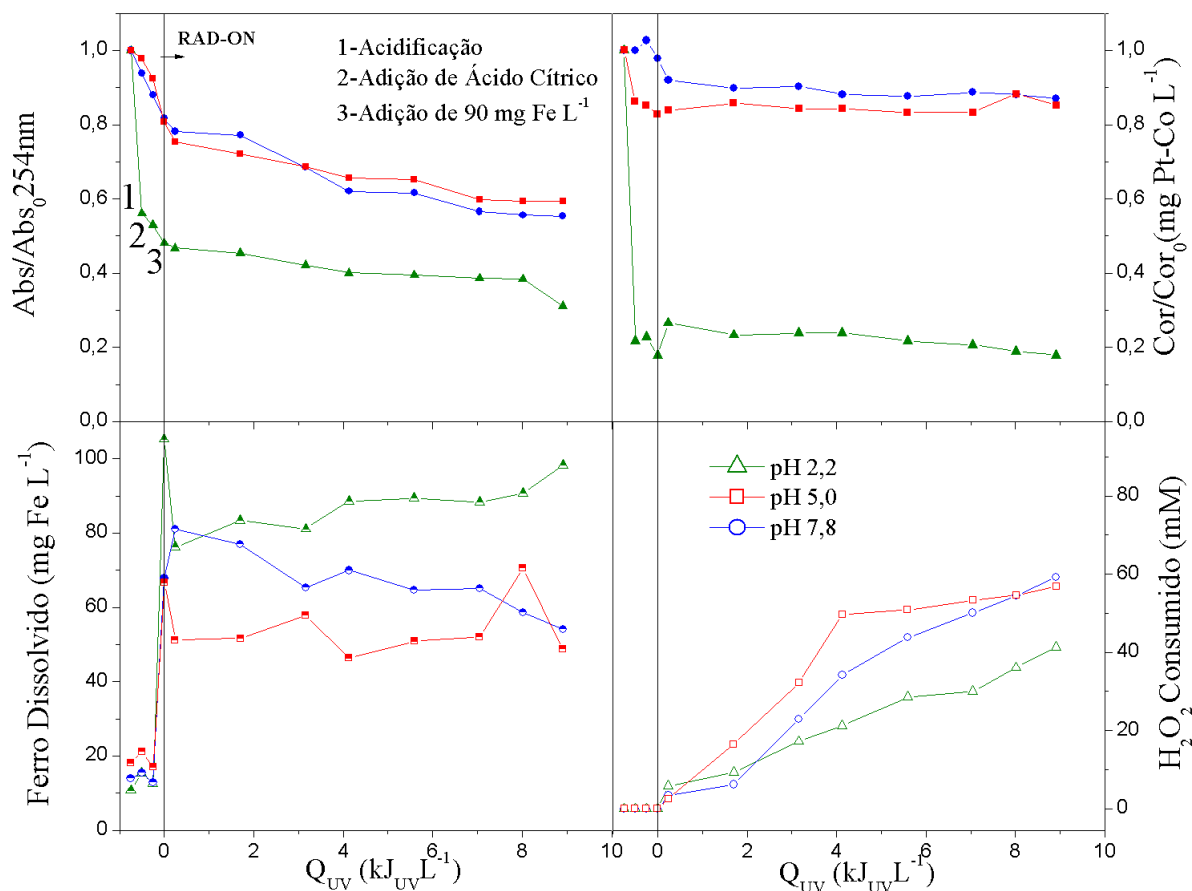
É possível observar na Figura 7(a) para a redução de compostos aromáticos e na Figura 7(b) para a descoloração que os melhores resultados são obtidos a pH 2,2 e 90 mg Fe L⁻¹. Porém, reações com pH ácido podem apresentar algumas implicações, como será demonstrado no Item 5.4.1.

5.4. ESTUDO DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DA REAÇÃO

5.4.1. Estudo da influência do pH inicial da solução

Na Figura 8 são demonstrados os gráficos obtidos nas reações foto-Fenton com ferricitrato a 90 mg Fe L⁻¹, para diferentes valores de pH (2,2, 5,0 e 7,8).

Figura 8 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido (mg L⁻¹) e H₂O₂ consumido (mM) utilizando o PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em 90 mg Fe L⁻¹ e diferentes pH (2,2; 5,0; 7,8).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A necessidade de acidificação no processo de foto-Fenton é descrita como um dos seus principais inconvenientes, tanto pelo custo do consumo de reagente utilizados para a acidificação e subsequente neutralização, como pelo aumento da salinidade do efluente tratado (MALATO et al., 2009). Os valores ótimos de pH encontrados para a máxima eficiência do PFF variam de 2,8 a 3,6 (MÓDENES et al., 2012; SOARES et al., 2014; MANENTI et al., 2014a).

Em pH 2,2 verifica-se um maior decaimento dos compostos aromáticos e da cor após a etapa de acidificação, reduzindo a absorvância 254 nm em cerca de 40% e a cor em aproximadamente 80%. Nesta etapa notou-se uma maior formação de espuma e lodo que pode ser associada à precipitação de compostos húmicos. De acordo com Silva, Tânia et al. (2013a) se a precipitação dos ácidos húmicos ocorrer durante o processo de acidificação e o tempo de tratamento oxidativo não for suficiente para degradar as moléculas complexas presentes na fase particulada, após a fase final de neutralização do efluente, esses compostos podem ser redissolvidos e descarregados em recursos hídricos.

Na presença de ligantes orgânicos (como o ferricitrato), que também são gerados através do processo de oxidação, possibilitam reações a um pH mais elevado que 2,8. Isso ocorre pelo fato de que o ferro pode formar complexos com bases de Lewis, sendo assim, na presença desses agentes complexantes a necessidade de acidificação pode ser diminuída (MALATO et al., 2009).

As reações com pH 5,0 e 7,8 se mostraram similares para o decréscimo das variáveis respostas analisadas. Em pH 5,0 para a redução de compostos aromáticos, a reação foto-Fenton induzida por ferricitrato proporcionou um abatimento de aproximadamente 35%, enquanto que a reação a pH 7,8 cerca de 45%. Para a descoloração nestas cinéticas, obteve-se: aproximadamente 20% e 15% para as reações com pH 5,0 e 7,8, respectivamente.

Ainda, nas reações a pH 5,0 e 7,8 houve maior redução da concentração de ferro dissolvido, podendo ser relacionada a menor dissolubilidade do íon ferro (SEIBERT, 2015). Por outro lado, há um maior consumo de H_2O_2 nessas reações, isso se explica por suas maiores eficiências, o que requer maiores quantidades de H_2O_2 para uma maior formação de $\bullet OH$.

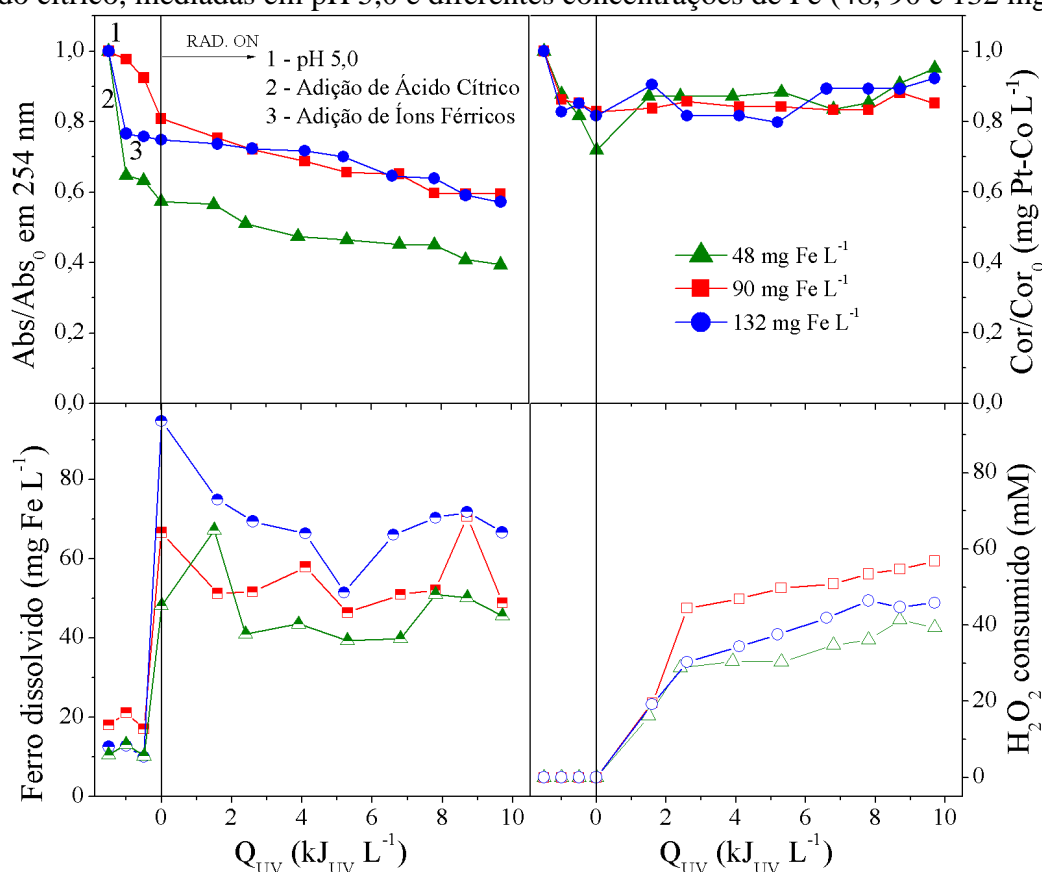
Com isso conclui-se que os valores de pH 5,0 e 7,8 apresentam os resultados mais significativos, com cinéticas de degradação similares, ocasionando a redução de cerca de 20% da cor e 40% dos compostos aromáticos, devido a maior disponibilidade de substâncias orgânicas disponíveis para serem abatidas, maior consumo de H_2O_2 em virtude disto e nestas

obtendo-se concentrações de íons férricos suficientes para que as taxas de redução fossem favoráveis pela baixa precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação e pequeno decaimento de íon ferro.

5.3.2. Estudo da influência da concentração de íons férricos ou catalisador

Para analisar a influência da concentração de íons férricos nas reações foto-Fenton utilizando o complexante ferricitrato foram realizados experimentos com pH fixo em 5,0, variando a concentração de íons férricos entre 48, 90 e 132 mg L⁻¹. Os resultados são demonstrados pela Figura 9.

Figura 9 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido (mg L⁻¹) e H₂O₂ consumido (mM) utilizando a reação PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em pH 5,0 e diferentes concentrações de Fe (48, 90 e 132 mg L⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que a remoção da cor demonstrou eficiência limitada nas três reações, não alcançando 15% de redução. Para a absorvância 254 nm nota-se um decaimento

maior após a etapa de acidificação, em virtude da precipitação dos compostos orgânicos, como os ácidos húmicos.

Na presença de radiação UV, no início da reação foto-Fenton, houve um rápido consumo de ferro dissolvido, o qual pode ser atribuído a formação de complexos de ferro com uma fração remanescente de matéria orgânica, observado também pela baixa quantidade de lodo formada (MANENTI et al., 2014b).

Na cinética mediada com 48 mg Fe L^{-1} foi observada maior redução dos compostos aromáticos, chegando a valores próximos a 55%. A concentração de ferro dissolvido e o consumo de H_2O_2 foram menores em relação às reações de 90 e 132 mg Fe L^{-1} , mesmo assim, com uma quantidade menor de catalisador foi possível a obtenção de cinéticas de reações favoráveis, isso pode ser explicado porque concentrações muito elevadas de ferro geram zonas escuras no fotorreator, pois o raio incidente é atenuado fortemente ao longo da trajetória óptica (MALATO et al., 2009). Por outro lado, alguns estudos indicam que em concentrações de ferro mais elevadas há um aumento na taxa da reação. Porém, sabe-se que a adição de altas concentrações de ferro faz com que ocorra a coagulação e não a oxidação. Na coagulação são utilizados íons de alta valência, o que favorece a sua capacidade de coagular. Os coagulantes mais usados em tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico (FeCl_3) (SILVA, 2009)

Uma das principais características de um fotorreator é a sua trajetória óptica. É necessário que quase todo o volume contido no fotorreator seja iluminado. O raio de luz é atenuado ao longo da trajetória óptica em função do coeficiente de extinção da solução, o qual está relacionado com a concentração de ferro. Dessa forma, para garantir a eficiência da reação é preciso otimizar a concentração de ferro que deve ser utilizada, sendo que o valor ótimo depende do tipo e concentração do poluente e da taxa de geração de radicais livres (MALATO et al., 2009).

Outra característica importante na reação com relação a concentração de ferro são os efeitos de filtro interno, que são a absorção competitiva de fótons por outras espécies como os contaminantes presente no efluente. Uma das formas de evitar os efeitos de filtro interno se dá pela utilização de ligantes orgânicos como o ácido cítrico, pois esses agentes quelantes absorvem comprimentos de onda mais elevados do que os contaminantes presentes nos efluentes. Além disso, o uso de ligantes orgânicos possibilita reações a maiores velocidades e pH mais elevado, também influenciam na economia do processo, já que os custos com reagentes diminuem (MALATO et al., 2009).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação foto-Fenton com a utilização do ligante orgânico ácido cítrico apresentou melhor eficiência em comparação a reação foto-Fenton convencional, uma vez que a utilização do ligante orgânico proporcionou a geração de estáveis e solúveis complexos com o Fe(III), evitando a formação de complexos poluentes de ferro. As reações foto-Fenton empregando o complexo ferricitrato a pH ácido mostraram maior eficiência na redução dos compostos aromáticos e da cor. Porém, este abatimento está relacionado à formação e precipitação de compostos húmicos, os quais foram observados durante a etapa de acidificação pela formação de espuma e lodo. Com a utilização do ligante orgânico foi possível realizar reações a um pH mais elevado, próximo do neutro, evitando um dos principais inconvenientes da reação foto-Fenton, que é a necessidade de acidificação. Dessa forma, os resultados mais expressivos foram obtidos a pH 5,0 e 7,8, as quais obtiveram resultados semelhantes. Visando a redução de custos da reação pelo consumo de reagentes utilizados para acidificação, os melhores resultados foram obtidos a pH 7,8 e 90 mg Fe L⁻¹, consumindo 59 mM de H₂O₂ e requerendo cerca de 7,8 kJ_{UV} L⁻¹ de energia UV acumulada. No entanto, como essa reação apresentou eficiência limitada na redução dos compostos aromáticos (≈40%) e da cor (≈20%) e tendo em vista que o lixiviado de aterro sanitário é um efluente complexo, com elevada carga orgânica e inorgânica, sugere-se que esse seja associado a outro processo de tratamento, como por exemplo, os biológicos e os sistemas de separação por membrana, com o objetivo de alcançar os parâmetros dispostos na legislação para lançamento de efluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419/1992**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13896/1997**: Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015**. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>. Acesso em: 06 out. 2016.

ALJUBOURY, Dheea al deen Atallah et al. Comparison and performance of petroleum wastewater treatment using photocatalytic TiO₂, photo-Fenton, TiO₂/Fenton and TiO₂/Fenton/ZnO processes. **Water Resources and Industry**. 23 f., 2016.

AMOR, Carlos et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**. 286, p. 261-268, 2014.

APHA (American Public Health Association);, AWWA (American Water Works Association);, WPCF(Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st edition, Washington, DC. 2005.

BERTAZZOLI, Rodnei; PELEGRINI, Ronaldo. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BORBA, Fernando Henrique et al. Mora Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**. v. 34, p. 653-661, 2013.

BORBA, Fernando Henrique et al. Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. n. 31, p. 44-53, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, p. 89.

BRASIL. Presidência da República. **Política Nacional dos Resíduos Sólidos**. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Publicação DOU, de 03/08/2010.

BROLLO, Maria José; SILVA, Mirtes Moreira. Política e gestão ambiental em resíduos sólidos: revisão e análise sobre a atual situação no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO

DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, n. XXI, 2001. **Anais eletrônicos...** ResearchGate, 2001. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/228885347>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

CHRISTENSEN, Thomas Hojlud et al. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, p. 659-718, 2001.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS. Disponível em: <<http://www.crvr.com.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

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

DEVI, Gomathi L. et al. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. **Desalination**. v. 270, p. 31-39, 2011.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson. F.; LITTER, Marta. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. La Plata: Rede CYTED, 2001. cap 1.

FERREIRA, Rui Pedro Oliveira Gomes. **Desenvolvimento de processos de oxidação fotocatalítica solar para depuração de lixiviados de aterro sanitários**. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade do Porto, Porto, 2012.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research**. v. 8, p. 501-551, 2004.

GORGATI, Cláudia Queiroz; LUCAS JÚNIOR, Jorge de. Compostagem de resíduos sólidos urbanos: equação de correlação entre a incidência de chuvas e a produção de chorume em área de proteção aos mananciais. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, n. VI, 2002. **Anais eletrônicos...** Vitória: VI SIBESA. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/sibesa6/cxxxviii.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA. **Manual de operação de aterros sanitários**. Disponível em:

<<http://www.unipacvaleadoaco.com.br/ArquivosDiversos/Cartilha%20Opera%C3%A7%C3%A3o%20Aterro%20Sanit%C3%A1rio%20CONDER.pdf>>. Acesso em: 20 de jan. 2016.

GUIDOLINI, Jefferson et al. **Arranjos alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz**. Revista Educação e Tecnologia, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2005.

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

KATSUMATA, Hideyuki et al. Degradation of reactive yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, p. 1455-1461, 2010.

LANGE, Liséte Celina et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por Processo Oxidativo Avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Ambiental e Sanitária**. v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LANZA, Vera Christina Vaz; CARVALHO, André Luciano de. **Orientações básicas para operação de aterro sanitário**. Fundação Estadual do Meio Ambiente/Projeto estruturador revitalização e desenvolvimento sustentável na Bacia do Rio São Francisco. Belo Horizonte, 2006. Disponível em: <<http://www.feam.br/images/stories/arquivos/Cartilha%20Aterro2.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

LIN, Sheng H.; CHANG, Chih C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**. v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

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

MALATO, Sixto et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**. 147, p. 1-59. 2009.

MANENTI, Diego Ricieri et al. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista de Ciências Exatas e Naturais**. v. 11, p. 111-128, 2009.

MANENTI, Diego Ricieri et al. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**. v. 12, n. 1. p. 22-32, 2010.

MANENTI, Diego Ricieri. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o Processo foto-Fenton**. 2011. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011.

MANENTI, Diego Ricieri et al. Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. **Engevista**. v. 16, n. 3, p. 420-431. 2014a.

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

MANENTI, Diego Ricieri et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III) – organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 266, p. 203-212, 2015.

MANNARINO, Camila Ferreira et al. *Wetlands* para o tratamento – experiências no aterro sanitário de Pirai e no aterro metropolitano de Gramacho (RJ). **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 11, n. 2, p. 108-112, 2006.

MARTTINEN, Sanna K. et al. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**. v. 46, n. 6, p. 851-858, 2002.

MCBEAN, Edward A.; ROVERS, Frank A.; FARQUHAR, Grahame J. Solid waste landfill engineering and design. In: **Principles of decomposition in landfills**. New Jersey (USA): Prentice Hall, 1995. p. 60-73.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo et al. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluent in a batch system. **Journal of Environmental Management**. v. 104, p. 1-8, 2012.

MONCAYO-LASSO, Alejandro et al. Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 229, p. 46-52, 2012.

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

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORAVIA, Wagner Guadagnin. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 f. Tese (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MOREIRA, José Miguel dos Santos. **Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade do Porto, Porto, 2009.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo; OLIVEIRA, Mirela Cristina; PATERLINI, Willian Cesar. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. 66, p. 86-91. 2005.

ORTEGA-GÓMEZ, Elisabet et al. Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity. **Applied Catalysis B: Environmental**. 181, p. 1-6, 2015.

PALÁCIO, Soraya Moreno. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil**. 2009. 246 f. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

PERA-TITUS, Marc et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B**. v. 47, p. 219-256, 2004.

PÉREZ-MOYA, Montserrat et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**. v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and technology**. v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PINTOR, Ariana Maciel Abranches; VILAR, Vítor Jorge Pais; BOAVENTURA, Rui Alfredo da Rocha. 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, Dorian; BUITRÓN, Germán. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of Hazardous Materials**. v. 217-218, p. 293-300, 2012.

RUALES-LONFAT, Cristina et al. Iron oxides semi-conductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**. 166-167, p. 448-457. 2015.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) **Resolução do CONSEMA nº 128/2006**. Publicação DOE, de 07/12/2006.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) **Resolução do CONSEMA nº 129/2006**. Publicação DOE, de 07/12/2006.

ROCHA, Elisângela Maria Rodrigues et al. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Chemical Engineering Journal**. v. 192, p. 1-9, 2010.

SEIBERT, Daiana et al. Avaliação da reação foto-fenton aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando EDTA e ácido cítrico como agentes complexantes. In: SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS, 3., 2016, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2016.

SERAGHNI, Nassira et al. Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. **International Journal of Photoenergy**. v. 2012, p. 1-11, 2012.

SILVA, Fernanda Barbosa. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, Milady Renata Apolinário. **Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar**. 2007. 191 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2007.

SILVA, Syllós Santos da et al. Photodegradation of nonionic surfactant with different ethoxy groups in aqueous effluents by photo-Fenton. **Journal Environment Technology**. 1028, p. 1-28, 2013.

SILVA, Tânia F. C. V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological Nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industriale Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**. 47, p. 6167-6186, 2013a.

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

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

SOARES, Petrick Anderson et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932-945, 2014.

SOTTORIVA, Patrícia Raquel da Silva. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2006.

TABRIZI, Gelareh Bankian; MEHRVAR, Mehrab. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science And Health**. v. 39, p. 3029-3081, 2004.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, Laboratório de Química Ambiental. Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2016.

TEIXEIRA, Pedro Rios de Moura. **Simulação do Processo de Combustão de Gases provenientes de Aterros Sanitários**. 2004. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

VILAR, Vítor Jorge Pais et al. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**. v. 161, p. 228-234, 2011a.

VILAR, Vítor Jorge Pais et al. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation process. **Solar Energy**. v. 84, p. 1927-1934, 2011b.