

FOTO-FENTON SOLAR APLICADO AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Marisa Morita dos Santos⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Ana Carolina Ferreira Figueiredo⁽²⁾

Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro).

Caio Victor Lourenço Rodrigues⁽³⁾

Doutor em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Deize Dias Lopes⁽⁴⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP)

Endereço⁽¹⁾: Rua Antonio Nogarolli, 278 - Bigorrihlo - Curitiba - Paraná - CEP: 80710-110 - Brasil - Tel: +55 (43) 99941-3341 - e-mail: marisamoritads@gmail.com

RESUMO

O processo Fenton tem se demonstrado eficiente na remoção da matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário. Este é baseado na produção de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que atuam como oxidante desta matéria orgânica. Entretanto, o volume de lodo produzido ainda é uma desvantagem. A introdução da radiação é uma forma de otimizar o tratamento, reduzindo o lodo gerado. Portanto, o objetivo deste trabalho é comparar o processo Fenton Convencional (FC) com o Foto-Fenton Solar (FFS) em relação à remoção de matéria orgânica e geração de lodo. Os fatores do planejamento experimental adotados foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]$, razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, tempo de reação e pH inicial. A remoção de DQO foi superior no FFS em todos os ensaios comparado ao FC, em especial na oxidação. A maior remoção de DQO total (FC = 83% e FFS = 91%) foi obtida para com $[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 580$ mmol, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$ e pH 5,8. Por fim, a geração de lodo em 2 horas de sedimentação foi menor em todos os ensaios de FFS (320 a 470 mL) comparadas aos ensaios do FC (435 a 610 mL) e a velocidade de sedimentação foi de 2 a 10 vezes maior que as dos ensaios do FC.

Palavras-chave: Foto-Fenton Solar, remoção de DQO, geração de lodo.

INTRODUÇÃO

O processo de decomposição dos resíduos aterrados gera subprodutos que não são totalmente mitigados na fonte de geração. Um desses subprodutos é o lixiviado, uma água residuária, que resulta da decomposição dos resíduos, somada à umidade natural e ao escoamento superficial, que é produzida continuamente durante a operação do aterro e continua por anos após o seu fechamento. O lixiviado possui concentração elevada de matéria orgânica e inorgânica.

O volume gerado e a composição qualitativa do lixiviado está relacionada ao regime de chuvas do local do aterro sanitário, à operação do aterro (cobertura, grau de compactação, entre outros) e ao grau de degradação dos resíduos, que varia em função do tempo de funcionamento do aterro. Em aterros mais jovens – fase ácida – o lixiviado possui pH baixo e apresenta maior concentração de compostos biodegradáveis. Em aterros mais velhos, com tempo de operação superior a 05 anos, o pH se eleva, a matéria orgânica presente e o efluente gerado tornam-se menos biodegradáveis (DBO/DQO < 0,1) (EL-FADEL *et al.*, 2002; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

O lixiviado pode causar a contaminação das águas subterrâneas e superficiais, além do solo. Por isso, é necessária a instalação de dispositivos de drenagem eficientes, bem como a impermeabilização de fundo para evitar a infiltração e a percolação do lixiviado pelo solo, que pode ser uma ameaça à qualidade das águas e a flora e a fauna aquática, bem como à saúde pública (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

A contaminação dos corpos receptores por esse efluente também deve ser evitada por conta da matéria orgânica de difícil biodegradação. Sua presença pode causar malefícios à saúde humana pela formação de compostos cancerígenos em caso de desinfecção com cloro (MARTTINEN *et al.*, 2002; SILVA, A. C.; DEZOTTI; SANT'ANNA, 2004).

Por conta da complexidade e variabilidade quali-quantitativa das características do lixiviado, sistemas de tratamento exclusivamente físico-químicos ou biológicos costumam não ser suficientes para seu tratamento. Os sistemas biológicos em geral têm menor custo, pois não necessitam da adição de reagentes químicos e geram menor quantidade de lodo, mas não removem a matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado maduro. Os sistemas físico-químicos possuem alta eficiência na remoção de matéria orgânica refratária, entretanto necessitam da adição de produtos químicos e há produção de lodo químico. De forma geral, como exposto por Kurniawan, Lo e Chan (2006), a combinação de processos biológicos e físico-químicos gera maior eficiência quando comparado com a aplicação destes processos isolados.

Como tratamento físico-químico para a remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados, destaca-se o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA's) como uma alternativa interessante devido a sua alta capacidade de oxidação de compostos orgânicos em pequeno intervalo de tempo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; NEYENS; BAEYENS, 2003; TORRETTA *et al.*, 2017).

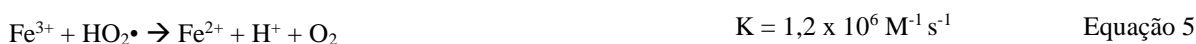
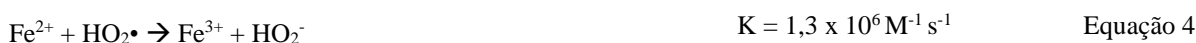
Os POAs baseiam-se no uso do radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que apresenta alto potencial oxidante e baixa seletividade. Os radicais livres atuam sobre a matéria orgânica podendo levar à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007). Mesmo se houver uma oxidação parcial, geralmente ocorre o aumento da biodegradabilidade dos poluentes, que poderão ser posteriormente removidos por processos biológicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DA COSTA *et al.*, 2018).

O processo Fenton é um POA que pode ser empregado no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Na literatura, constata-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica por este processo, em termos de DQO, pode alcançar valores entre 60 e 90% (AZEVEDO, 2018; CHEIBUB *et al.*, 2014; DA COSTA *et al.*, 2018, DENG; ENGLEHARDT, 2006; GÖDE *et al.*, 2019; LOPEZ *et al.*, 2004; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007; RODRIGUES, 2021; TENG *et al.*, 2020; ZHANG; HEUNG; HUANG, 2005).

O processo Fenton se baseia na reação entre Fe^{2+} (catalizador) e H_2O_2 (oxidante), que em condições ácidas geram o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). É um processo oxidativo avançado muito estudado para tratamento de águas residuárias e apresenta resultados eficientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante (NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O tratamento pelo processo Fenton consiste basicamente nas seguintes etapas: ajuste do pH, adição dos reagentes e oxidação, neutralização, coagulação/floculação e sedimentação. Os principais fatores que interferem na eficiência do processo são a dosagem de reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) e a razão molar entre eles, o pH e o modo de adição dos reagentes (DENG; ENGLEHARDT, 2006, RODRIGUES, 2013).

O processo de Fenton gera uma cadeia de reações, entre as quais, sem considerar a oxidação da matéria orgânica, destacam-se as Equações 1 a 5 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; TORRETTA *et al.*, 2017).



Na reação de Fenton, Equação 1, os íons Fe^{2+} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), ferro (III) e hidroxila, essa reação é um resumo do processo de Fenton e da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ (NEYENS; BAEYENS, 2003; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A Equação 3 é conhecida como Fenton modificado ou Fenton-*Like*. Nela os íons férricos (Fe^{3+}) reagem com o peróxido de hidrogênio e há a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$). Este radical possui um poder oxidante de $E^0 = 1,40\text{V}$ versus ENH, que equivale à metade do poder de oxidação do radical hidroxil ($2,80\text{V}$ versus ENH). Como os subprodutos desta reação são menos eficientes para oxidação da matéria orgânica, esta reação é menos desejável no processo. Essa reação se sobressai quando há excesso de H_2O_2 no meio reacional (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Na reação de Fenton-*Like* o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} , porém a oxidação do Fe^{2+} na reação de Fenton (Eq. 1) ocorre a uma taxa sete mil vezes superior. Assim, o consumo de Fe^{2+} é mais rápido que sua renovação o que faz com que esta seja uma etapa limitante no processo de Fenton (NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Como uma das desvantagens do uso do processo Fenton é a formação de lodo químico rico em ferro (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011), alternativas como o Foto-Fenton têm sido estudadas, visando minimizar a geração de lodo e aumentar a eficiência do uso dos reagentes. Porém, o elevado gasto energético com a radiação UV artificial torna sua aplicação em escala real mais distante. Neste cenário, o Foto-Fenton Solar pode ser uma alternativa para tornar este sistema mais sustentável e viável economicamente. Dentre as possibilidades, há os reatores parabólicos compostos que são capazes de aproveitar a radiação incidente direta e a difusa (MALATO *et al.*, 2009).

No sistema Foto-Fenton Solar, utilizam-se processos fotoquímicos e eletroquímicos para aumentar a produção de radicais $\bullet\text{OH}$. No processo de fotólise as ligações químicas dos contaminantes são quebradas com auxílio da radiação ultravioleta (UV), que possui comprimentos de onda entre 100-400 nm, sendo a radiação UV a mais comumente usada nos processos de degradação fotoquímica (MALATO *et al.*, 2009). Algumas das vantagens em relação ao processo Fenton Convencional são a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} mais rapidamente, a degradação de produtos intermediários e a fotólise do H_2O_2 .

O aumento na velocidade da redução dos íons de ferro (III) a íons de ferro (II) favorece a reação de Fenton (Equação 1) e garante a maior produção de radicais hidroxil. Assim, é possível aumentar a eficiência das reações de oxidação e a diminuição da precipitação dos íons férricos e, conseqüentemente, a menor produção de lodo (DENG; ENGLEHARDT, 2006; FENG *et al.*, 2017; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; SILVA *et al.*, 2013). Para uma mesma quantidade de reagentes aplicados, o processo Foto-Fenton produz mais radicais hidroxil em comparação ao Fenton Convencional ou ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e, conseqüentemente, aumenta a taxa de degradação de poluentes (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MARONEZE *et al.*, 2014).

O aprimoramento do processo está principalmente ligado à fotoquímica do Fe (III). Quando irradiados, os complexos de Fe (III) tendem a gerar uma transferência de cargas do tipo ligante-metal, dissociando-se para doar ao Fe (II) um ligante oxidado (Lox), como é observado na Equação 6 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007). O ligante pode ser qualquer base de Lewis capaz de formar um complexo com íons férricos, como: OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc. (MALATO *et al.*, 2009).



Assim, o sistema Foto-Fenton mostra vantagens em se trabalhar com radiação UV, mesmo no espectro da luz visível, o que facilita o desenvolvimento de um tratamento de menor custo de operação, ainda que os custos de implantação e manutenção possam ser maiores (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007).

Neste estudo aplicou-se o processo Fenton Convencional e Foto-Fenton Solar em condições semelhantes, no intuito de analisar o potencial da aplicação do processo fotoquímico como alternativa ao processo Fenton Convencional, considerando o consumo de reagentes e produção de lodo (CASTRO *et al.*, 2014; MICHELETTO *et al.*, 2020; REBOLLEDO *et al.*, 2019; VILAR *et al.*, 2013; SILVA, T. F. C. V. *et al.*, 2017).

Este tema se mostra relevante pelo cenário do tratamento de lixiviados de aterro sanitário no Brasil. Os principais sistemas de tratamento empregados são biológicos, como lagoas de estabilização, lodos ativados e filtros biológicos. Isto ocorre por serem tecnologias bem conhecidas, uma vez que também são utilizadas no tratamento de esgoto sanitário. Contudo, estes processos podem não ser suficientes para tratar lixiviados, uma vez que com o decorrer do tempo da operação do aterro há aumento da complexidade do efluente e diminuição da sua biodegradabilidade (COSTA *et al.*, 2019).

O estudo de alternativas para o tratamento de lixiviados que sejam viáveis economicamente se torna importante para que o efluente tratado atenda os padrões de lançamento da legislação vigente, como aqueles previstos na Resolução CONAMA 430/2011. Por fim, estudos que analisem a realidade do lixiviado de aterro sanitário no Brasil e suas peculiaridades são importantes para amparar a introdução de novos tratamentos mais eficazes e viáveis no país (COSTA *et al.*, 2019; DA COSTA *et al.*, 2018; CHEIBUB *et al.*, 2014; RODRIGUES, 2021).

OBJETIVOS

Avaliar o potencial da aplicação do processo Foto-Fenton Solar no tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em comparação ao processo Fenton Convencional, visando a menor produção de lodo.

METODOLOGIA UTILIZADA

Coleta e Caracterização do Lixiviado Bruto

O lixiviado utilizado foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Londrina, em operação desde 2010. Os parâmetros físico-químicos monitorados foram pH, alcalinidade, condutividade, DBO, DQO total, DQO filtrada, N-amoniaco, NKT e série de sólidos, todos conforme as metodologias de APHA (2005).

O dreno do qual o lixiviado foi coletado recebia efluente de células mais antigas e mais recentes, porém, as características gerais do lixiviado coletado eram compatíveis com lixiviados em fase madura (Tabela 1), condição desejável para os experimentos deste estudo.

Tabela 1– Caracterização do lixiviado (L01) maduro coletado na Central de Tratamento de Resíduos de Londrina - PR

Características do Lixiviado Bruto*			
pH	8,2	ST (mg.L ⁻¹)	13.903
Condutividade (ms.cm ⁻¹)	25,8	STF (mg.L ⁻¹)	9.265
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	13.087	STV (mg.L ⁻¹)	4.637
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	676	SST (mg.L ⁻¹)	1.126
DQO Total (mgO ₂ .L ⁻¹)	6.841	SSF (mg.L ⁻¹)	463
DQO Filtrada (mgO ₂ .L ⁻¹)	6.089	SSV (mg.L ⁻¹)	662
DBO/DQO	0,1	N-Amoniacal (mg.L ⁻¹)	2.117
Turbidez (NTU)	171,3	N-orgânico (mg.L ⁻¹)	848
		NKT (mg.L ⁻¹)	2.645

*Valores médios considerando diferentes coletas.

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2021).

Processo biológico de tratamento do lixiviado

O processo biológico de tratamento foi monitorado por Rodrigues (2021), que utilizou um reator aeróbio operado em bateladas sequenciais. O volume total do reator era de 50 L, sendo 20 L de volume residual, destinado ao acúmulo de lodo, e 30 L de volume útil para o tratamento. O processo biológico teve como objetivo a remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e alcalinidade. O Tempo de

detenção hidráulica (TDH) foi definido em função da oxidação do nitrogênio amoniacal, sendo que as bateladas eram finalizadas quando alcançada a oxidação de 70% de N-amoniacal. O lixiviado pré-tratado biologicamente foi armazenado em tanques de fibrocimento, à temperatura ambiente, para posterior utilização no processo Fenton.

O lixiviado pré-tratado biologicamente utilizado para os experimentos deste estudo tinha as características mostradas na Tabela 22.

Tabela 2 – Caracterização do lixiviado L02 utilizado na Etapa II B

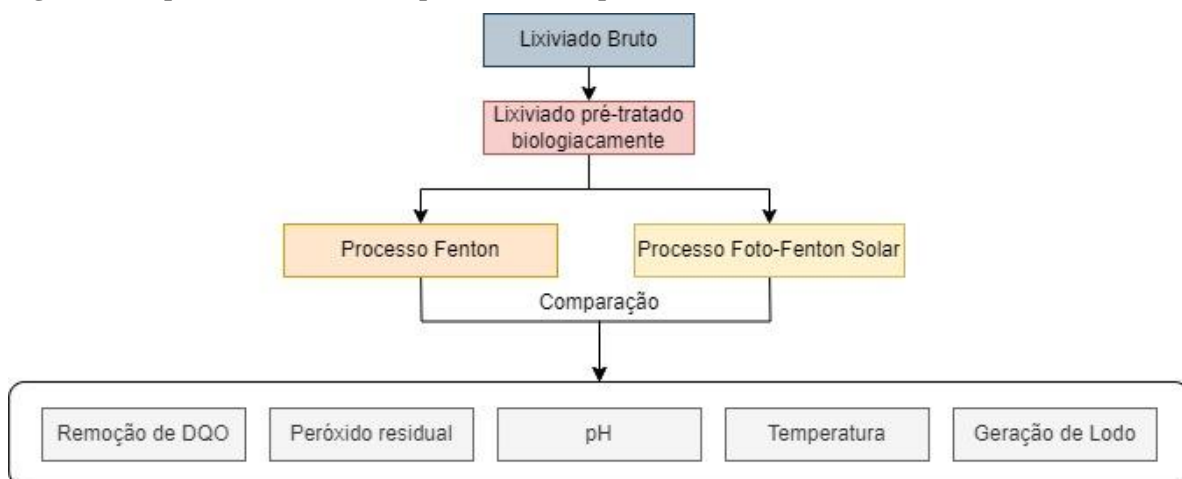
Características L02 Etapa II B	
pH	9,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	4382
DQO Inicial (mgO ₂ L ⁻¹)	4768
Condutividade (ms cm ⁻¹)	19,78
N.Amoniacal (mg N-NH ⁴⁺ L ⁻¹)	175

Fonte: Os autores.

Procedimentos Metodológicos:

A Figura 1 apresenta uma visão geral das etapas de desenvolvimento da pesquisa experimental.

Figura 1 – Experimentos realizados para avaliar a aplicabilidade do Foto-Fenton Solar



Fonte: Os autores.

Planejamento experimental

As condições experimentais utilizadas para aplicação do processo Fenton Convencional (FC) e Foto-Fenton Solar (FFS) estão apresentadas na Tabela 3 e foram selecionados a partir dos resultados obtidos em outra etapa da pesquisa, que não estão aqui apresentados.

Tabela 3 – Condições experimentais utilizadas para aplicação do Processo Fenton Convencional (FC) e foto-Fenton Solar (FFS)

Ensaio	H ₂ O ₂ (mmol. L ⁻¹)	H ₂ O ₂ /FE1 ⁺	pH	Tempo (min.)
E1	580	10	7,4	90
E2	580	10	5,8	90
E3	380	16	5,8	90
E4	580	16	7,4	90

Fonte: Os autores.

As variáveis respostas avaliadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis analisadas no planejamento fatorial

Variáveis (Y)	Descrição
Y1	Eficiência (%) global na remoção de matéria orgânica (DQO L04)
Y2	H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)
Y3	Volume de lodo por volume de lixiviado (mL L ⁻¹)
Y4	Velocidade de sedimentação (cm h ⁻¹)
Y5	Remol (mgDQO removida L ⁻¹ Lodo produzido)

Fonte: Os autores.

Procedimento experimental

Os ensaios comparativos do Processo Fenton e Foto-Fenton Solar foram realizados em escala de bancada com 1,2 L de lixiviado L02 e seguiram o roteiro apresentado na Figura 2. Antes de cada experimento, as amostras eram novamente caracterizadas.

Ao longo do procedimento experimental o lixiviado bruto foi identificado como L01 e o efluente do reator biológico como L02. No processo Fenton e foto-Fenton dois efluentes foram avaliados, o L03 (coletado imediatamente após o fim da oxidação) e o L04 (sobrenadante após a sedimentação). O lodo foi denominado Ld.

Figura 2 – Procedimento experimental: Fenton e Foto-Fenton Solar



Fonte: Os autores.

Inicialmente, o pH das amostras de lixiviado L02 foi ajustado à valores pré-estabelecidos na Tabela 3 pela adição de alíquotas de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em concentração 3M. O processo Fenton Convencional e o processo Foto-Fenton Solar foram realizados em béquer de 2,0 L de capacidade, com agitador magnético. No caso do Foto-Fenton Solar, o béquer foi colocado em uma superfície côncava revestida internamente de papel de alumínio com diâmetro de 40 cm e altura de 15 cm. A fim de minimizar

problemas de agitação, foram realizadas aberturas para encaixe do béquer em cima do agitador magnético. Na Figura 3 é apresentado o aparato experimental utilizado para o processo foto-Fenton solar.

Figura 3 – Aparato experimental utilizado para o processo foto-Fenton solar, composto por agitador magnético, superfície refletora ($\phi = 40$ cm; $h=15$ cm) e béquer de 2L



Fonte: Os autores.

As dosagens dos reagentes H_2O_2 (em solução 29% (v/v), padrão analítico – marca Synth) e sulfato ferroso ($Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ em forma granular, marca Synth) estabelecidas na Tabela 2, foram realizadas de maneira fracionada em três partes iguais e distribuídas em intervalos proporcionais ao tempo de reação. Esta condição operacional foi empregada para evitar efeitos de superdosagem dos reagentes e minimizar a formação de espuma ao longo do ensaio, que é gerada pela liberação de O_2 e CO_2 na reação entre a matéria orgânica presente na amostra e os reagentes (RODRIGUES, 2013). Ademais, conforme recomendação da literatura, no momento da dosagem, o sulfato ferroso foi adicionado primeiramente e, em seguida o peróxido de hidrogênio, devido à intensidade das reações iniciais (BIGDA, 1995; DENG; ENGLEHARDT, 2006; BAUTISTA et al., 2008; AMIRI; SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017).

Os experimentos com processo Foto-Fenton solar foram realizados em Londrina-PR, em dias ensolarados, entre 10h00min. e 14h00min. Ao longo do ensaio, foi realizada a medição da radiação UV com radiômetro da marca INSTRUTHERM, modelo MRU-201.

Para interromper a reação de oxidação, foi realizada a neutralização para pH igual ou maior que 7,0 com solução de NaOH 6M. Em seguida, o efluente era homogeneizado e vertido em provetas de 1L para verificação do volume final de lodo. O efluente permanecia em repouso para a sedimentação das partículas sólidas durante duas horas, sendo o efluente final o sobrenadante das provetas (L04).

Ao longo da etapa de reação, foram retiradas alíquotas antes da segunda e terceira dosagem e ao fim da reação, para traçar o perfil dos valores de DQO, pH e peróxido de hidrogênio residual no meio reacional. A temperatura das amostras foi avaliada no início dos ensaios e após o fim da reação. Os parâmetros monitorados durante os ensaios estão apresentados na Tabela 5.

Para aferir a concentração de peróxido de hidrogênio residual no lixiviado foi utilizado o método espectrofotométrico estabelecido por Oliveira; Nogueira e Neto (2001) e Nogueira et al., (2005). A partir dos resultados obtidos foi possível realizar a correção dos valores de DQO, por meio da metodologia descrita por Khang, Cho e Huang (1998).

Tabela 5 – Descrição da análise da evolução dos parâmetros: Temperatura, concentração de H₂O₂ e DQO ao longo dos testes com FFS

Ponto do Perfil	Tempo	Análises	Efluente
P1	Início oxidação (L02)	Temperatura e DQO	FC, FFS, BR
P2	1/3 do tempo de reação	Temperatura, Peróxido e DQO	FC, FFS
P3	2/3 do tempo de reação	Temperatura, Peróxido e DQO	FC, FFS
P4	Fim da oxidação (L03)	Peróxido, Temperatura e DQO	FC, FFS
P5	Sobrenadante (L04)	Peróxido, e DQO	FC, FFS

FC: Fenton Convencional; FFS: Foto-Fenton Solar; BR: Branco.

Fonte: Os autores.

Além destes parâmetros, foram realizados estudos centrados nas características do lodo, por meio da análise dos sólidos em suspensão e do ensaio de sedimentação, cujo tempo foi fixado em duas horas. Durante este período, a altura da interface foi medida em intervalos de 5, 10 e 20 minutos. Na Tabela 6 é possível observar os parâmetros avaliados no lodo.

Tabela 6 – Parâmetros para avaliação do lodo gerado no processo Fenton e foto-Fenton Solar

Parâmetros Avaliados	Método
Série de sólidos (totais) (mg L ⁻¹)	APHA 2540B
Série de sólidos (suspensão) (mg L ⁻¹)	APHA 2540B
Remol (g L ⁻¹)	Amiri e Sabour (2014)
Curva de sedimentação	Zodi et al. (2009)
Velocidade de Sedimentação (cm h ⁻¹)	Zodi et al. (2009)
Volume de Lodo (mL L ⁻¹)	N.D.

N.D.: Não Determinado.

RESULTADOS OBTIDOS

O lixiviado (L02) utilizado nesta etapa foi coletado no aterro sanitário e passou por um pré-tratamento biológico, sendo que suas características médias estão apresentadas na Tabela 2. Em seguida, serão apresentados os resultados dos experimentos realizados com processo Fenton Convencional e Foto-Fenton Solar. Para análise dos resultados foram realizados os perfis de peróxido de hidrogênio residual, DQO, pH e temperatura, os pontos analisados estão dispostos na Tabela 5.

Remoção de DQO

A principal variável resposta é a remoção de matéria orgânica, medida na forma de DQO, com os resultados apresentados na Tabela 6 e 7. A Tabela 7 apresenta a eficiência na remoção da matéria orgânica após a oxidação e a Tabela 8, a eficiência global. Deve-se ressaltar que a concentração de peróxido residual exerce DQO, por isso, os valores apresentados estão corrigidos, em função das concentrações apresentadas na Tabela 08.

Tabela 7 – Remoção de DQO por oxidação

Ensaio	Condições Experimentais				Remoção de DQO Oxidação (%)	
	[H ₂ O ₂] mmol/L	[H ₂ O ₂] / Fe ²⁺	Tempo (min)	pH	FC	FFS
E1	580	10	90	7,4	21%	45%
E2	580	10	90	5,8	37%	39%
E3	380	16	90	5,8	N.O.	51%
E4	580	16	90	7,4	N.O.	65%

N.O.: Não Observada.

Fonte: Os autores.

Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que a oxidação no FFS foi mais eficiente que o FC, exceto para o ensaio E2 que apresentou eficiência semelhante para os dos processos Fenton. Uma possível explicação é que a radiação solar permitiu maior aproveitamento dos reagentes e maior produção de radicais hidroxil.

Na Tabela 8 são mostrados os valores de remoção global de matéria orgânica (oxidação + coagulação/precipitação), em DQO, ao fim dos processos FC e FFS. De forma geral a remoção de DQO medida em todos os ensaios de FFS foi superior as dos ensaios de FC.

Este resultado é condizente com outros estudos realizados em aterros sanitários com lixiviados maduros no Brasil. Costa *et al.* (2018) obtiveram remoção de DQO com FC de 19% em comparação com 78,2% no FFS, em pH 3 e razão molar $[H_2O_2] / Fe^{2+}$ igual a 0,2. E Cheibub *et al.* (2014) alcançaram 63% de remoção com FC em comparação a 76% com FFS, em pH 4,0 e razão molar $[H_2O_2] / Fe^{2+}$ igual a 5,0. É importante ressaltar que em ambos os estudos o tratamento foi realizado em lixiviado bruto.

Tabela 8 – Remoção de DQO total

Ensaio	Condições Experimentais				Remoção de DQO Total (%)	
	$[H_2O_2]$ mmol/L	$[H_2O_2] / Fe^{2+}$	Tempo (min)	pH	FC	FFS
E1	580	10	90	7,4	55%	88%
E2	580	10	90	5,8	83%	91%
E3	380	16	90	5,8	65%	74%
E4	580	16	90	7,4	67%	73%

Fonte: Os autores.

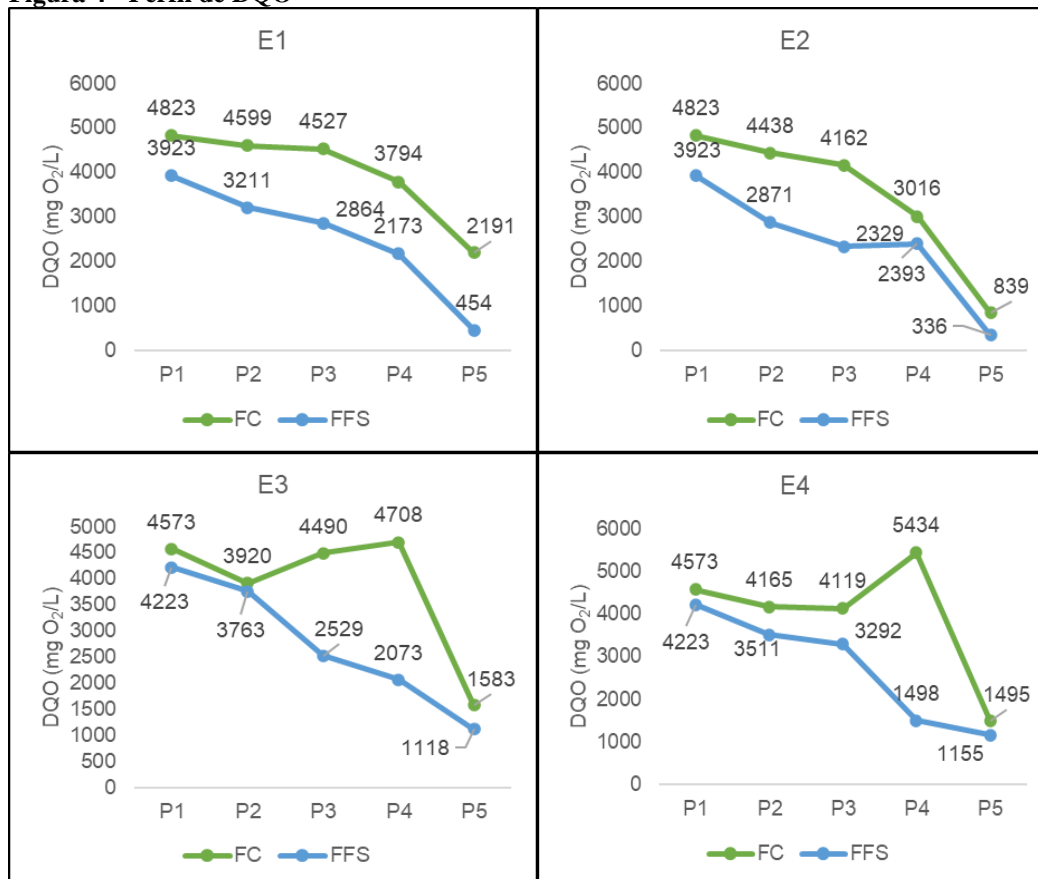
Além disto, Cheibub *et al.* (2014) observaram que quando a quantidade de ferro disponível não era suficiente para catalisar a decomposição do H_2O_2 , a remoção de DQO era menor e que a adição de ferro no processo, até um certo ponto, era a principal interferente.

Assim, em razões molares mais elevadas, a etapa limitante para o aumento da eficiência é a formação dos complexos férricos que podem ser reduzidos de volta a Fe^{2+} pela radiação UV e produzir radicais hidroxil, a partir da reação com o H_2O_2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHEIBUB *et al.*, 2014). Portanto, mais uma vantagem do processo Foto-Fenton, permitindo menores dosagens de ferro.

Na Figura 4, observa-se o perfil de DQO dos ensaios de Fenton Convencional e Foto-Fenton Solar. Nos ensaios com razão molar de 10 (E1 e E2), o comportamento do perfil de DQO foi semelhante no FC e no FFS. Os valores de DQO inicial (P1) foram diferentes por conta da variabilidade das características do lixiviado, mesmo após o pré-tratamento biológico. Nos ensaios com razão molar de 16 (E3 e E4), os resultados de DQO do FFS apresentaram decréscimo em todos os pontos, chegando ao menor valor no ponto P5, após a sedimentação. No FC, apesar dos valores em P5 serem semelhantes aos observados no FFS, obtiveram-se valores crescentes dentro do período de reação (P2 a P4), ao invés de decrescentes, como era o esperado.

A teoria inicial era de que esse fenômeno ocorresse em função da dosagem excessiva de peróxido de hidrogênio, que poderia exercer DQO no meio reacional. Entretanto, a partir da determinação da concentração residual de H_2O_2 (Tabela 08) e a correção dos valores de DQO residual (Tabela 06 e 07), entende-se que outros compostos podem estar interferindo no resultado. Duas hipóteses são possíveis, a primeira é a interferência de cloretos e nitritos na medição da DQO por medida colorimétrica com dicromato de potássio (KANG e HWANG, 2000) e a segunda a formação de subprodutos da oxidação. Considerando a última hipótese, a oxidação promovida pelo FFS foi mais eficiente, provavelmente por ter produzido mais radicais $\bullet OH$. Além do mais, necessitou de menor concentração de ferro para catálise do H_2O_2 .

Figura 4 - Perfil de DQO



Fonte: Os autores.

Concentração de H₂O₂ residual

Por conta dos problemas observados por Rodrigues (2021), que indicavam a presença de peróxido residual ao fim da oxidação, a concentração de H₂O₂ no meio reacional foi determinada ao longo dos ensaios, utilizando-se o método espectrofotométrico. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos no meio reacional logo após a oxidação (L03) para o processo Fenton Convencional e Foto-Fenton Solar. Para investigar o comportamento deste reagente ao longo da reação, foi traçado um perfil, que pode ser observado na Figura 5.

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual após a etapa de oxidação do processo Fenton corroborou com algumas discussões apresentadas no tópico anterior. Primeiramente, pôde-se verificar que mesmo com a correção dos valores de DQO, o FC apresentou aumento da concentração de matéria orgânica. Outra inferência está relacionada ao consumo dos reagentes, no FFS o consumo do H₂O₂ foi total.

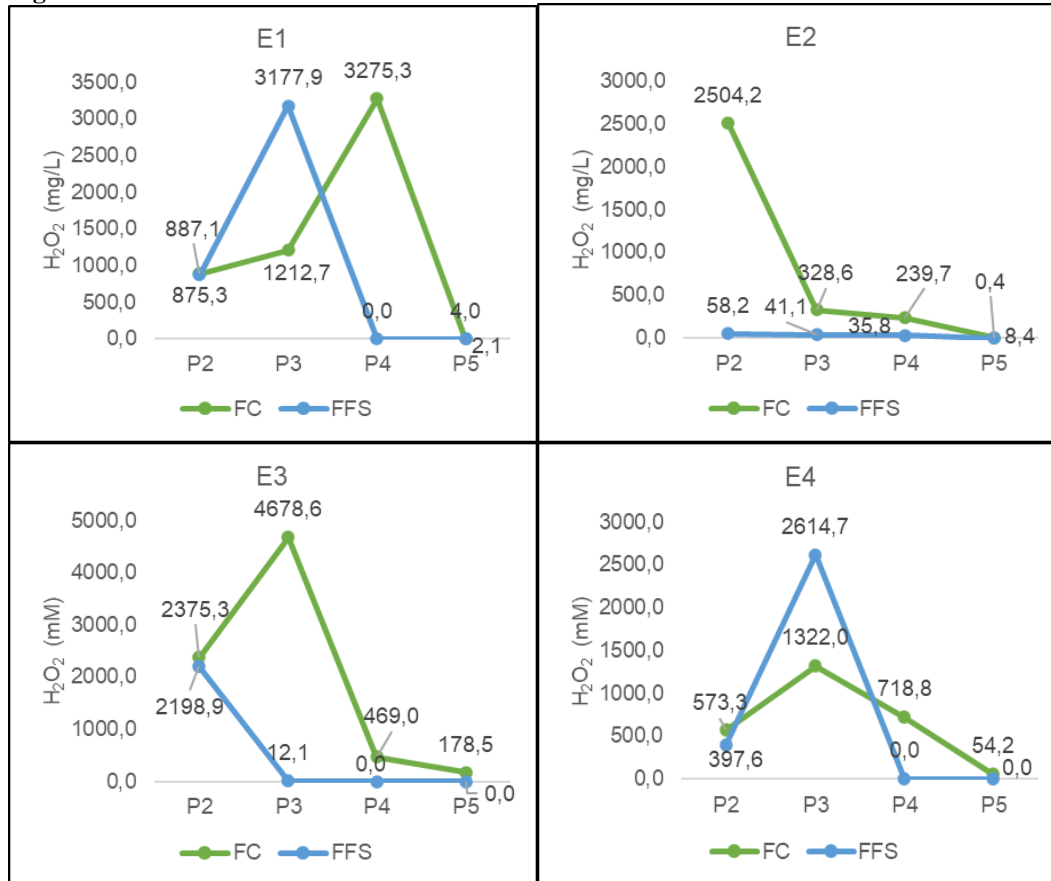
Tabela 9 – H₂O₂ remanescente no lixiviado oxidado (L03)

Ensaio	Condições Experimentais					H ₂ O ₂ remanescente			
	[H ₂ O ₂] mmol/L	[H ₂ O ₂] mg/L	[H ₂ O ₂] / FE1 ⁺	Tempo (min)	pH	FC		FFS	
						Concentração (mg/L)	Consumo (%)	Concentração (mg/L)	Consumo (%)
E1	580	19278	10	90	7,4	3.275,26	85,8%	0,00	100,0%
E2	580	19278	10	90	5,8	239,74	99,0%	1,06	100,0%
E3	380	12925	16	90	5,8	469,04	97,0%	0,00	100,0%
E4	580	12925	16	90	7,4	718,84	95,4%	0,00	100,0%

FC – Fenton Convencional; FFS: foto-Fenton Solar.

Fonte: Os autores.

Figura 5 – Perfil de H₂O₂ residual



Fonte: Os autores.

De forma geral, foi possível observar que o consumo do peróxido de hidrogênio foi mais eficiente nos ensaios de FFS. Nos Ensaios com FC, foi possível medir concentrações de peróxido residual ao longo de todo o ensaio, exceto no último ponto do perfil, o P5 (após a sedimentação) onde não foram mais detectadas. Os ensaios que apresentaram valores mais elevados de peróxido residual ao fim da oxidação foram o E1 (H_2O_2 dosagem = 19.278 mg/L) com 3.275,3 mg/L e o E4 (H_2O_2 dosagem = 12.925 mg/L) com 718,8 mg/L, os dois ensaios foram realizados em pH inicial de 7,4. Os ensaios E2 e E3 apresentaram menores concentrações residuais, o E2 com dosagem de peróxido de 580 mmol (19.278 mg/L), razão molar igual a 10 e pH inicial de 5,6 teve peróxido residual ao fim da reação de 239,7 mg/L. O ensaio E3, com dosagem de peróxido de 380 mmol (12.925 mg/L), razão molar igual a 16 e pH inicial de 5,6, teve concentração residual igual a 469,0 mg/L.

Os valores residuais de H₂O₂ podem ser explicados pela razão molar determinada no planejamento experimental deste trabalho (10 e 16). Estes valores podem ser considerados elevados, indicando que as dosagens de ferro foram insuficientes para catalisar a reação e gerar radicais hidroxil a partir do H₂O₂ (Equação 1).

De acordo com Zhang, Choi e Huang (2005), a oxidação por Fenton depende da taxa de decomposição do peróxido. Os íons ferrosos adicionados inicialmente reagem rapidamente com o H₂O₂ e produzem radicais hidroxila (Equação 1), o peróxido de hidrogênio residual após estas reações iniciais é então decomposto lentamente pelos íons férricos (Equação 3). Desta forma observa-se que nos intervalos de medição de peróxido residual, pode não ter havido tempo hábil para redução dos íons férricos.

Neste sentido, Neyens e Bayens (2003) observaram que com uma razão molar que indica uma quantidade menor de ferro em relação ao peróxido, em um meio sem matéria orgânica, a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxil é mais lenta em comparação com outras dosagens estudadas, porém ainda

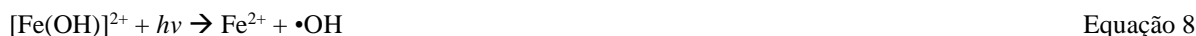
ocorre. Ainda, o H_2O_2 pode reagir com os radicais hidroxil formados, gerando os radicais hidroperoxila, como descrito na Equação 7.



É possível que os íons de ferro II não tenham sido suficientes para catalisar o peróxido de hidrogênio e formar radicais hidroxil (Equação 1). As elevadas dosagens de peróxido e as maiores razões molares deveriam levar a uma predominância da oxidação (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005), porém nas razões aqui usadas e para o efluente estudado, o excesso de peróxido no meio pode ter causado interferências negativas no processo. Além disto, os íons Fe^{3+} podem ter reagido com o H_2O_2 (Equação 3). O produto desta reação é o radical hidroperoxila, que possui menor poder oxidante que o radical hidroxil e esta é uma reação mais lenta que a do Fe^{2+} com o H_2O_2 (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

Zhang, Choi e Huang (2005), observaram um aumento do peróxido residual no meio em função do aumento do pH. Isto está diretamente relacionado ao ferro disponível para reação, uma vez que os íons férricos podem se tornar insolúveis em pH próximo a 4. Além disto, também observaram que, em razões molares ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) acima de 2 a quantidade de peróxido residual no meio aumentava em mais de 10 vezes em relação a razões molares de 1 a 2 testadas no estudo.

Nos ensaios FFS, houve excesso de H_2O_2 nos pontos 3 das reações dos ensaios E1 e E4, que apresentaram pH inicial mais elevado. Porém, em todos os ensaios o peróxido foi totalmente consumido até o final da oxidação. Com a introdução da radiação UV, os íons férricos são reduzidos a ferrosos mais rapidamente (Equações 8 e 9) e a reação representada pela Equação 1 pode ocorrer de forma continuada, aumentando a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

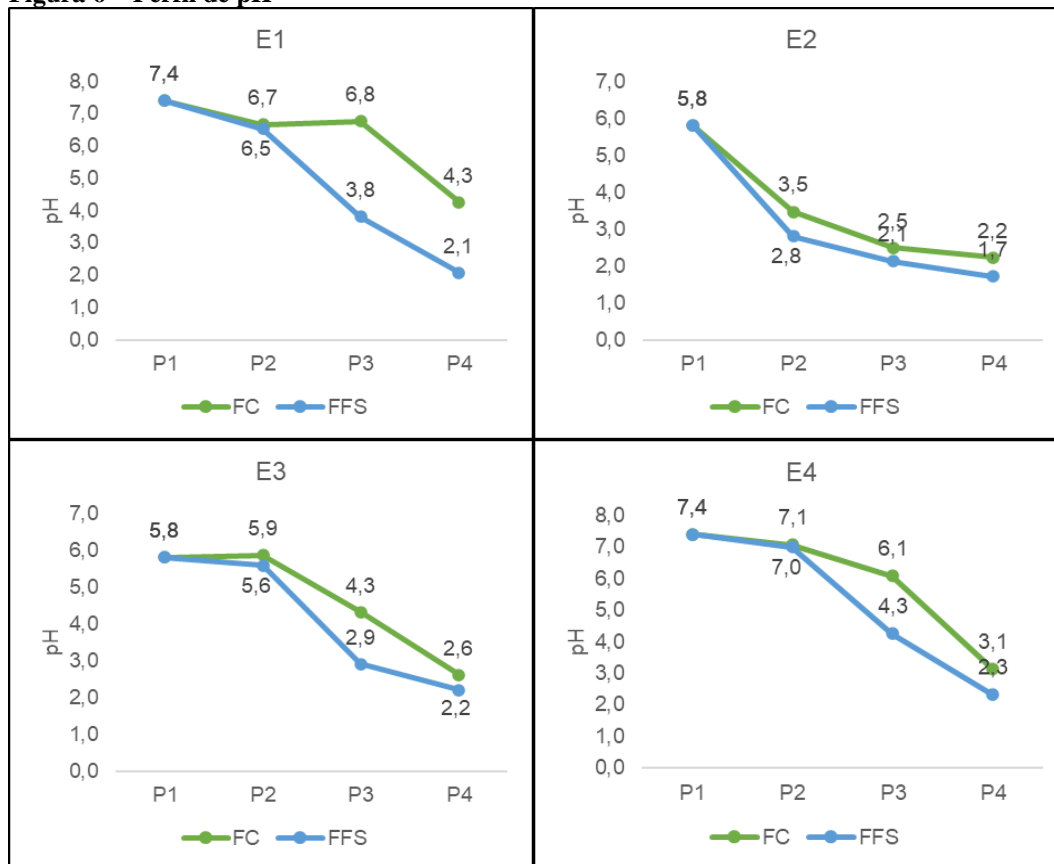


Por conta disto, foi possível observar um aproveitamento mais eficiente dos reagentes. Por causa deste efeito, na oxidação com Foto-Fenton Solar a superdosagem de FeSO_4 pode ter consequências negativas, uma vez que a presença dos íons de ferro no meio aumentam a turbidez e podem diminuir a eficiência da fotólise e dos efeitos sinérgicos por ela causados (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

pH e Temperatura

Em relação ao pH (Figura 6), nos ensaios de Fenton, observou-se que nos experimentos E2 e E3 – que tinham pH inicial mais baixo (5,8) – houve a diminuição do pH ao longo do processo. Isto levou o meio à faixa de pH recomendada para o FC como ótima (2 a 4) no período de oxidação (NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; ZHANG; HEUNG; HUANG, 2005). No Ensaio E2, o pH no P2 era de 3,5 e no E3 o pH no P3 era de 4,3. Nos outros experimentos (E1 e E4), com pH inicial de 7,4, o pH se manteve entre 6 e 7 durante a oxidação. Nos experimentos com Foto-Fenton Solar, houve uma diminuição mais rápida do pH em todos os experimentos, mas a diferença de comportamento em relação ao FC pode ser observada nos experimentos E1 e E4 com pH inicial mais elevado.

Figura 6 – Perfil de pH



Fonte: Os autores.

Nas primeiras duas dosagens (P2 e P3), observou-se pH acima de 3,0 em E1 (FC e FFS), E2 (FC), E3 (FC) e E4 (FC e FFS). Após a reação que ocorre com a introdução dos reagentes no meio, a formação de íons férricos em pH acima de 3,0 pode levar a formas insolúveis deste íon, que se precipitam rapidamente (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007). Este fenômeno pode interromper a recuperação – ainda que mais lenta no FC – dos íons ferrosos e levar a maior formação de lodo.

É importante observar que a formação destes compostos pode ser negativa inclusive para o Foto-Fenton, uma vez que as formas fotoativas de ferro III também dependem do pH do meio (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; SILVA *et al.*, 2017).

O ensaio com maior remoção de DQO, tanto no FC quanto FFS, foi o E2, em que o pH reacional esteve na faixa ótima estipulada para o Fenton, apesar de iniciar em 5,8. Os Ensaios E3 e E4 obtiveram resultados semelhantes em remoção de DQO, apesar de diferenças no perfil de pH.

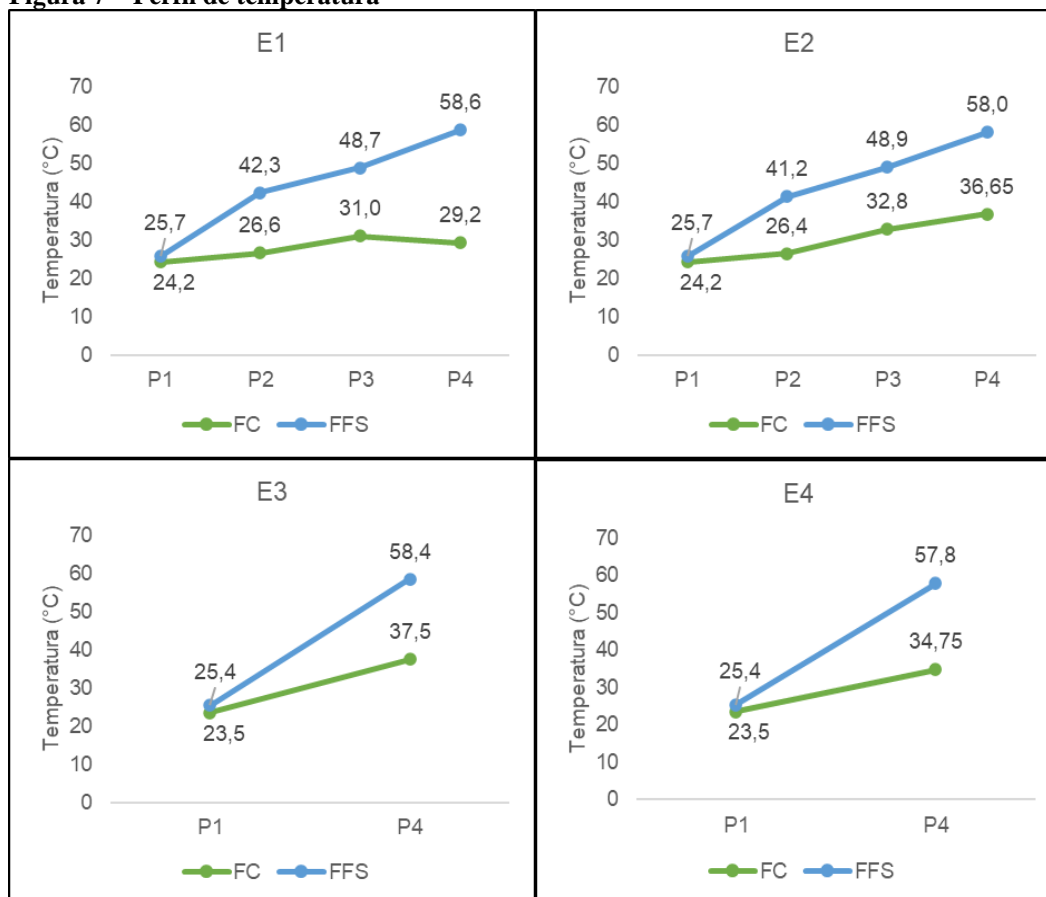
Isto pode ter ocorrido por conta da presença ácidos húmicos no lixiviado que podem agir como quelantes e tornar a catálise homogênea do processo Fenton viável mesmo em pH mais elevado (PAPOUTSKAIS *et al.*, 2015).

Na Figura 7 pode-se observar o perfil de temperatura dos ensaios de FC e FFS. De forma geral, a temperatura aumenta durante a oxidação, dada a natureza exotérmica das reações. No FFS isso é observado de forma mais expressiva, por contar com a radiação solar.

A temperatura pode interferir na disponibilidade de ferro e aumentar a cinética da fotólise, especialmente na presença de quelantes (PAPOUTSKAIS *et al.*, 2015). Além disso, reações térmicas são envolvidas na redução do ferro, de forma que em temperaturas mais elevadas, a taxa a que esta redução ocorre – em especial no FFS – é mais elevada, aumentando a eficiência do processo como um todo (SILVA *et al.*, 2015). Apesar disto, o

consumo de peróxido em temperaturas acima de 30 °C tende a se elevar, o que pode ter influenciado na diminuição dos índices de peróxido residual em relação ao FC (Figura 5).

Figura 7 – Perfil de temperatura



Fonte: Os autores.

Geração de Lodo

Na Tabela 10 e na Tabela 11, tem-se a geração de lodo em volume e os sólidos em suspensão da amostra sedimentada. É possível observar que a geração de lodo em volume e em massa foi, de forma geral, menor nos ensaios de FFS. O ensaio no qual esta diferença foi menos sentida, inclusive com a massa de sólidos superior no FFS, foi o ensaio E2. As maiores quantidades de sólidos em suspensão foram condizentes com a maiores gerações de lodo em volume após o processo Fenton, indicando a relação entre estes parâmetros.

Tabela 10 – Volume de lodo após 2h

Ensaio	Condições Experimentais				Volume de Lodo após 2h (mL/L)		Remol (g/L)	
	[H ₂ O ₂] mmol/L	[H ₂ O ₂] / FE1 ⁺	Tempo (min)	pH	FC	FFS	FC	FFS
E1	580	10	90	7,4	435	360	6,0	9,6
E2	580	10	90	5,8	575	470	7,1	7,6
E3	380	16	90	5,8	560	320	5,5	9,7
E4	580	16	90	7,4	610	330	5,1	9,3

Fonte: Os autores.

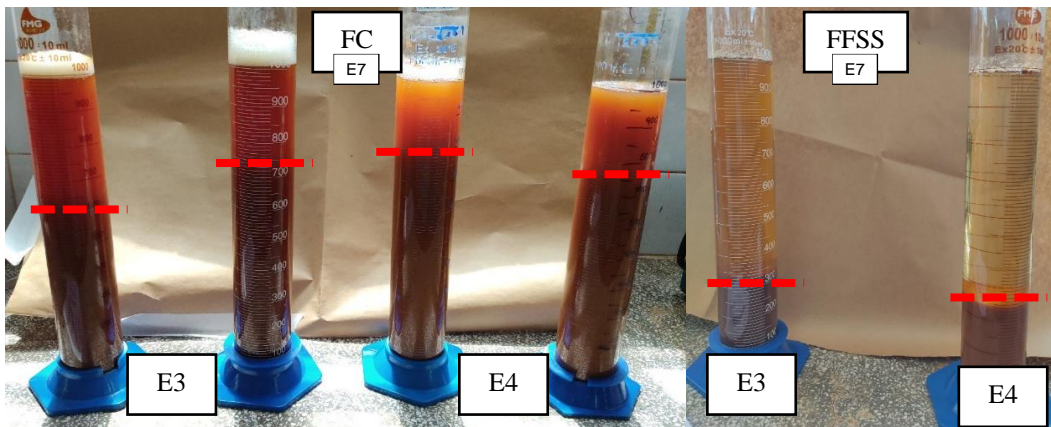
Tabela 11– Sólidos em suspensão do lodo

Ensaio	Condições Experimentais				Sólidos em Suspensão (Lodo)					
	[H ₂ O ₂] mmol/L	[H ₂ O ₂] / FE1 ⁺	Tempo (min)	pH	FC			FFS		
					SST	SSF	SSV	SST	SSF	SSV
E1	580	10	90	7,4	10.515	8.380	2.135	6.060	4.265	1.795
E2	580	10	90	5,8	5.315	3.590	1.725	9.010	5.045	1.140
E3	380	16	90	5,8	2.435	1.475	960	1.700	1.075	625
E4	580	16	90	7,4	3.540	2.365	1.175	2.305	1.535	770

Fonte: Os autores.

No que diz respeito ao índice Remol, por conta da diminuição da geração de lodo e do aumento da remoção de DQO em todos os ensaios, também foi observado um aumento do índice Remol. Na Figura 8, vê-se a comparação entre os ensaios E3 e E4 com Fenton Convencional e Foto-Fenton Solar após duas horas de sedimentação. Além da diminuição do volume de lodo de quase 50% no FFS, o sobrenadante encontrava-se mais clarificado.

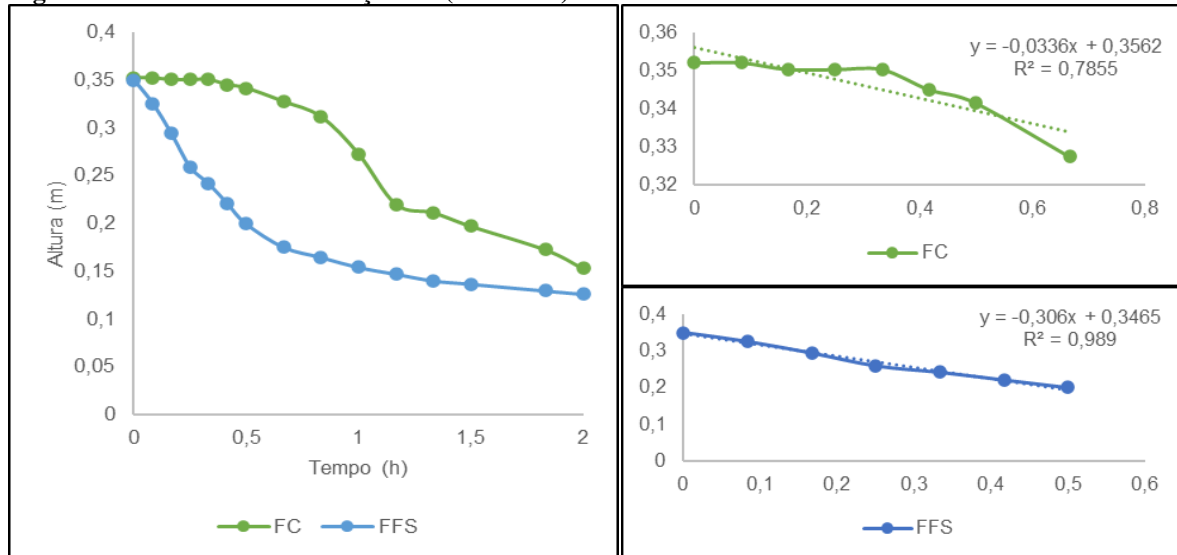
Figura 8 – Ensaio de sedimentação FC e FFS (E3 e E4)



Fonte: Os autores.

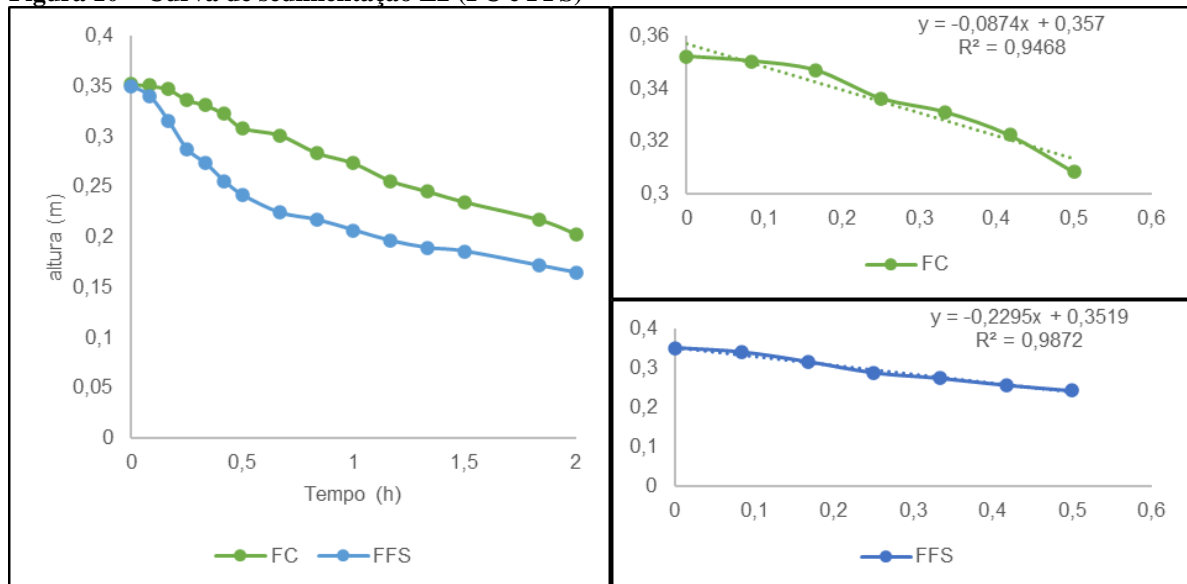
Constatou-se o impacto na etapa de sedimentação no FFS. Nos ensaios com Foto-Fenton Solar, o tempo de sedimentação foi muito mais baixo e se iniciou mais rapidamente, como pode ser observado nas Figura 9 e Figura 10. Em um estudo realizado por Pereira *et al.* (2018) observou-se que a sedimentação se iniciava mais rapidamente nos ensaios de Foto-Fenton Solar em relação aos ensaios de Fenton Convencional. No presente estudo, a velocidade de sedimentação no FFS foi mais de três vezes superior que a do FC no E1 e quase três vezes superior no ensaio E2.

Figura 9 – Curva de sedimentação E1 (FC e FFS)



Fonte: Os autores.

Figura 10 – Curva de sedimentação E2 (FC e FFS)



Fonte: Os autores.

Em suma, o ensaio E1 teve resultados superiores com a aplicação do Foto-Fenton Solar. Porém, sem um planejamento estatístico não é possível afirmar que este tenha sido o experimento com as melhores condições, mas, a principal conclusão se baseia no fato de que a partir do planejamento fatorial fracionário inicial (Rodrigues, 2021), foi possível obter melhores resultados de remoção de matéria orgânica, sedimentação e menor geração de lodo em todos os experimentos. Para tal, não foi necessário aumento na complexidade do sistema ou gastos energéticos e possibilitou-se um melhor aproveitamento dos reagentes, o que pode levar a bons resultados com menores dosagens, inclusive com reaproveitamento dos íons férricos no lodo.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

A aplicação do processo Fenton apresentou resultados de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, satisfatórios (>60%) para a maior parte das condições experimentais. No Fenton Convencional o mecanismo principal de remoção de matéria orgânica ocorreu por meio da coagulação química. Entretanto, a elevada razão molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, igual a 16, resultou em excesso de peróxido não catalisado, que interferiu de forma negativa na etapa de oxidação.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o FFS foi mais eficiente com relação a remoção de DQO pelo mecanismo de oxidação, com melhor aproveitamento dos reagentes. Além disso, a geração de lodo (volume de lodo/volume de lixiviado tratado) foi menor no FFS em relação ao FC, já o índice Remol (massa de matéria orgânica removida por volume de lodo gerado) aumentou, indicando que se obteve uma melhor relação entre a remoção de matéria orgânica e do lodo produzido.

A partir do perfil de peróxido de hidrogênio residual, DQO, pH e temperatura, foi possível observar a forma com que o processo FFS possibilitou a continuidade da formação de radicais por meio da redução do ferro oxidado (Fe^{3+}), levando à catálise do peróxido disponível no período de oxidação e conseqüentemente, a maior remoção da matéria orgânica. Além disto, favoreceu a manutenção do pH em valores nos quais os compostos de ferro III são solúveis e fotoativos (próximo a 3).

Observou-se que a radiação solar exerceu influência positiva na remoção de DQO por oxidação e, de forma menos expressiva, na remoção de DQO total (oxidação+coagulação/precipitação). Além disto, a velocidade de sedimentação do lodo nos ensaios de FFS foram de 3 a 10 vezes superiores que no FC.

Com estes resultados, concluiu-se que o uso da radiação solar trouxe vantagens em relação ao processo Fenton Convencional na remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de aterros sanitários. Somado a isto, o FFS em comparação ao FC, gerou menor volume de lodo, evidenciou melhor aproveitamento dos reagentes e foi possível obter bons resultados em pH mais próximo a neutralidade, o que torna os resultados obtidos importantes, especialmente para viabilização da aplicação destes tratamentos em escala real, ainda que precisem ser aprofundados e otimizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZEVEDO, Camila Souza. Processo combinado biológico/Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2018. 79f olhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) –Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.
2. BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
3. BIGLARIJOO, N.; MIRBAGHERI, S. A.; EHTESHAMI, M. *Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. Process Safety and Environmental Protection*, v. 104, p. 150–160, 2016.
4. CASTRO, L. A. S. et al. *Foto reator solar para remoção de poluentes e desinfecção de água: critérios de projeto e montagem*. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XX.*, 2014, Florianópolis. Anais eletrônicos [...] Campinas: Galoá, 2014. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/foto-reator-solar-para-remocao-de-poluente-e-desinfeccao-de-agua--critérios-de-projeto-e-montagem>.
5. COSTA, F. M. et al. *Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. Ambiente & Água*, v. 10, n.1, p. 108-116. 2014. Disponível em: <https://doi:10.4136/ambi-agua.1483>.

6. CHEN, Y. LIU, C.; NIE, J.; WU, S.; WANG, D. *Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 16, n. 1, p. 189–193, 2014.
7. CHEN, Y. LIU, C.; NIE, J.; WU, S.; WANG, D. *Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 16, n. 1, p. 189–193, 2014.
8. DA COSTA, F. M.; DAFOLON, S. D. A.; BILA, D. M.; DA FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C. *Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates afterpretreatment using advanced oxidative processes. Waste Management*, v. 76, p. 606-613, Elsevier, 2018.
9. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. *Treatment of landfill leachate by the Fenton process. Water Research*, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>
10. EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. *Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. Waste Management*, v. 22, p. 269–282, 2002.
11. FENG, J.; LI, S.; SHENG, Y.; XIONG, Y.; LAN, S.; TIAN, S.; KONG, L.; FAN, C. *Remarkable improvement of cycling Fenton process for catalytic degradation of phenol: Tuning of triggering effect. Applied Catalysis A: General*, v. 542, p. 21–27, 2017.
12. HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. Science of the Total Environment*, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 2009.
13. KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786–2790, 2000.
14. KIM, S. M.; VOGELPOHL, A. *Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton Process. Chemical Engineering and Technology*, v. 21, n. 2, p. 187–191, 1998.
15. KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P. *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.
16. KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. *Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. Chemical Engineering Journal*, v. 125, n. 1, p. 35–57, 2006.
17. LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A.C. *Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. Chemosphere*, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, 2004.
18. MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAL, W. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today*, v. 147, p. 1–59, 2009.
19. MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R. M.; RINTALA, J. A. 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.
20. MICHELETTO, J.; TORRES, M. A.; DE PAULA, V. C. S.; CERUTTI, V. E.; PAGIORO, T. A.; CASS, Q. B.; MARTINS, L. R. R.; DE LIZ, M. V.; DE FREITAS, A. M. *The solar photo-Fenton process at neutral pH applied to microcystin-LR degradation: Fe²⁺, H₂O₂ and reaction matrix effects. Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 19, n. 8, p. 1078–1087, 2020.

21. MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. *Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.
22. NEYENS, E.; BAEYENS, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.
23. NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
24. OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. *Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.
25. PAPOUTSAKIS, S.; BRITES-NÓBREGA, F. F.; PULGARIN, C.; MALATO, S. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 303–304, p. 1–7, 2015.
26. PEREIRA, S. A. G.; FERNANDES, T. B. *Influência da variação de FeSO₄ no tempo de decantação dos sólidos sedimentáveis de resíduo líquido de laticínio nos processos fenton e foto fenton solar. Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.7, n.1, p.156-169, 2018.
27. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2007.
28. PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. *Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 834–842, 2008.
29. PUPO NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. *Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
30. REBOLLEDO, L. P.; ARANA, V. A.; TRILLERAS, J.; BARROS, G. E.; GONZÁLEZ-SOLANO, A. J.; MAURY-ARDILA, H. *Efficiency of combined processes coagulation/solar photo Fenton in the treatment of landfill leachate. Water (Switzerland)*, v. 11, n. 7, p. 1–16, 2019.
31. RODRIGUES, C. V. L. *Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante e cor. 2013. 136 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Recursos Hídricos – Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.*
32. RODRIGUES, C. V. L. *Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário. 2021. 219 páginas. Tese de doutorado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.*
33. SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. *Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. Chemosphere*, v. 55, n. 2, p. 207–214, 2004.
34. SILVA, A.F.; MARTILDES, J. A. L.; CESÁRIO, J. A.; DA SILVA, T. J. R. D.; DO NASCIMENTO, M. B.; MEDEIROS, J. L. S.; DE PAIVA, W. *Técnicas utilizadas para o tratamento do lixiviado gerado por aterros sanitários. Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v.7, n.17, p. 1231-1239, 2020.

35. SILVA, T.F.C.V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; et al. *Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological proces, at pre-industrial scale. Water Research*, v. 47, p3543-3557, 2013.
36. SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. *Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. Journal of Environmental Management*, v. 164, p. 32-40, 2010.
37. SILVA, T. F. C. V.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. *An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. Science of the Total Environment*, v. 576, p. 99–117, 2017.
38. TENG, C.; ZHOU, K. ZHANG, Z.; PENG, C.; CHEN,W. *Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during Fenton oxidation process using spectroscopic analyses. Environmental Pollution*, v. 256, p. 113467, 2020.
39. ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. *Landfill leachate treatment by Fenton's reagent. The variation of leachate characteristics. Fresenius Environmental Bulletin*, v. 14, n. 12 B, p. 1178–1183, 2005.
40. ZHANG, H.; HEUNG, J. C.; HUANG, C. P. *Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1–3, p. 166–174, 2005.
41. ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. *Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. Separation and Purification Technology*, v. 69, n. 1, p. 29–36, 2009.