

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

JADER DE OLIVEIRA SILVA

AVALIAÇÃO ISOLADA E INTEGRADA DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-
FLOCULAÇÃO-DECANTAÇÃO E FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE
CHORUME

UBERLÂNDIA

2017

JADER DE OLIVEIRA SILVA

AVALIAÇÃO ISOLADA E INTEGRADA DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-
FLOCULAÇÃO-DECANTAÇÃO E FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE
CHORUME

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em
Química, Doutorado, do Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

T583a Silva, Jader de Oliveira, 1978-
2017 Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação-
floculação-decantação e foto-Fenton para o tratamento de chorume /
Jader de Oliveira Silva. - 2017.
156 f. : il.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Aterro sanitário - Teses. 3. Oxidação - Teses.
I. Trovó, Alam Gustavo. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 66/PPQUI.**

DATA: 28/04/2017

DISCENTE: Jader de Oliveira Silva

MATRÍCULA: 11223QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton para o tratamento de chorume.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Aplicação de tecnologias avançadas para degradação de poluentes orgânicos persistentes em chorume gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG: avaliação como tratamento único ou combinado com processo biológico.

Às quatorze horas do dia vinte e oito de abril do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Frederico Garcia Pinto, da Universidade Federal de Viçosa, Adilson Cândido da Silva, da Universidade Federal de Ouro Preto, Sebastião de Paula Eiras e Douglas Queiroz Santos, da Universidade Federal de Uberlândia e Alam Gustavo Trovó, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 10 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto – UFV

Prof. Dr. Sebastião de Paulá Eiras – UFU

Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva –
UFOP

Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos – UFU

Professor(a) Orientador(a): Alam Gustavo Trovó – IQUFU

Dedico aos meus amores: Ana Luisa,
Kátia e Luis Eduardo

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre ao meu lado e por me conceder saúde e força para vencer os obstáculos.

À minha querida esposa Kátia Alves Melo Tostes e aos meus queridos filhos Ana Luisa Alves Silva e Luis Eduardo Alves Silva pela paciência, amor e carinho sem limites.

Ao Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó por sua orientação, ensinamentos, paciência, confiança e amizade, o qual mesmo sabendo de minhas limitações nunca mediu esforços em ajudar.

Aos colegas de laboratório: Valdislaine Maria da Silva, Oswaldo Gomes Júnior, Batuiria Martins da Costa Filho, Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Bárbara Rezende Gonçalves, Arlene Bispo dos Santos Nossol, Eduardo Oliveira Marson, Nayara de Melo Costa, Cleiseano Emanuel Paniagua e Ivo Amildon Ricardo pela amizade, companheirismo, disponibilidade, compreensão e todo auxílio na execução dos trabalhos que contribuíram para este estudo.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado e ao técnico e Físico Paulo Souza Müller Júnior pela contribuição aos trabalhos realizados no LAFOT.

À Professora Dr^a Vicelma Luiz Cardoso pelo suporte e auxílios prestados.

À Professora Dr^a Raquel Maria Ferreira de Sousa pela contribuição nas análises em cromatógrafo gasoso.

À Dr^a Carla Zanella Guidini e as Mestres Natália Rodrigues de Araújo Felipe Rocha e Betânia Braz Romão alunas da Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química pelos valiosos auxílios prestados no laboratório.

Aos professores membros da banca de qualificação e da defesa, Dr. Douglas Queiroz

Santos, Dr. Sebastião de Paula Eiras, Dra. Sueli Moura Bertolino, Dr. Adilson Cândido da Silva e Dr. Frederico Garcia Pinto pelas contribuições valiosas.

À secretária do Programa de Pós-graduação em Química da UFU, Mayta, pela atenção, simpatia e ajuda.

À Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Instituto de Química pela análise no. CG-FID.

Ao Professor Dr. Natal Junio Pires que sempre apoiou a realização deste trabalho.

À ex-aluna de graduação em Química, Bianca Maragno Backes, pelo auxílio nos experimentos de fotodegradação iniciais.

Às engenheiras ambientais da Limpebrás: Mariana Rodrigues da Cunha e Alana Frazão, por estarem de portas abertas para realização da pesquisa, permitindo as coletas de chorume do aterro sanitário.

Ao DMAE Uberlândia pela oportunidade de realização desta pesquisa.

A Secretaria de Educação de Minas Gerais.

A Araxá Ambiental pelas análises de metais.

Aos meus pais Ademar e Odete, irmão Éverton, irmã Larissa, cunhada Aline e ao meu cunhado Jardel pelos incentivos e auxílios sempre que precisei.

Pensar sobre o futuro da natureza deverá ser o primeiro dever da humanidade, uma vez que o homem não só se converteu em um perigo para si mesmo, assim como para toda a biosfera.

“Lilian Simone Godoy Fonseca”.

RESUMO

Chorume de aterro sanitário contém uma variedade de substâncias contaminantes orgânicas e inorgânicas, dissolvidas e em suspensão, como ácidos húmicos e fúlvicos, xenobióticos, metais (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$) e nitrogênio amoniacal, os quais lhe conferem características de baixa biodegradabilidade, elevada carga orgânica e toxicidade. Diante da preocupação com os danos que esta composição poderá causar ao meio ambiente e aos animais e vegetais, a utilização e combinação de novas tecnologias de tratamento tem elevado interesse de pesquisa. Na primeira parte deste trabalho, fatores interferentes na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de chorume pelo processo foto-Fenton e o acoplamento de tratamentos foram avaliados. Primeiramente a aplicação isolada do processo foto-Fenton foi empregada, avaliando-se a influência da concentração de Fe^{2+} (25, 50, 100 e 200 mg L^{-1}) na eficiência de remoção de COD, sendo obtido melhores resultados na presença de 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Contudo, foi necessário um longo tempo de tratamento (20 h) e elevado consumo de peróxido de hidrogênio. Em seguida, foi avaliada a influência de dois íons coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}) assim como diferentes dosagens na remoção da cor aparente, turbidez e COD pelo processo de coagulação-floculação na matriz de chorume em pH 3. Foi definido como melhor coagulante e dosagem, 240 mg L^{-1} de Fe^{3+} , o que resultou, em 60, 80 e 11%, respectivamente, de remoções de cor aparente, turbidez e COD. Também foi avaliada a influência da composição da matriz (íons SO_4^{2-} e Cl^- e presença de cor e turbidez) no processo foto-Fenton. Para isso, foi feita a precipitação isolada ou combinada dos íons SO_4^{2-} e Cl^- com Ba^{2+} e Ag^+ , respectivamente, assim como a aplicação de um pré-tratamento de coagulação-floculação no chorume. Foi observado que o processo foto-Fenton na ausência de íons inorgânicos resultou em uma cinética 2,4 vezes melhor, consumindo metade da quantidade de oxidante quando comparado ao tratamento do chorume bruto, com maior interferência dos íons sulfatos. Por outro lado, aplicando pré-tratamento de coagulação-floculação utilizando Fe^{3+} e na sequência processo foto-Fenton, obteve-se similar eficiência no tratamento do chorume bruto (70 - 77% remoção COD), com apenas 17% do tempo e 7% do consumo de H_2O_2 . Em uma segunda etapa foi avaliado um protocolo para tratamento de chorume de aterro sanitário através da integração de coagulação-floculação, etapa de filtração para eliminação de material em suspensão e processo foto-Fenton solar em pH próximo da neutralidade. O processo de coagulação-floculação foi aplicado em pH natural do chorume bruto (7,9), avaliando-se diferentes concentrações dos agentes coagulantes – Fe^{3+} ou Al^{3+} e sais de diferentes ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}). Melhor eficiência em termos de remoção de turbidez (66%) foi obtida utilizando 4,4 $\text{mmol Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$ (119 $\text{mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$) como sal de nitrato. Posteriormente, o processo foto-Fenton foi aplicado ao sobrenadante visando à degradação do COD residual, sendo avaliados dois complexos de ferro - FeOx e FeCit , como fontes de ferro e, a influência do pH. Melhores resultados foram obtidos empregando FeOx após ajuste do pH do efluente a 5,0 e filtração em membrana, promovendo desta forma remoção de 68% do COD. Nestas condições também foi avaliada a remoção da fração orgânica por CG-FID, onde foi verificada a degradação dos compostos orgânicos de maior cadeia carbônica em compostos de menor cadeia carbônica. Utilizando este protocolo de tratamento, foi possível remover 86% de COD, sendo uma alternativa de tratamento para este tipo de efluente.

Palavras chave: Processos de Oxidação Avançada. Aterro sanitário. Mineralização. Parâmetros operacionais. Complexos de ferro.

ABSTRACT

Landfill leachate contains a variety of contaminating substances organic and inorganic, dissolved and at suspension, such as humic and fulvic acids, xenobiotics, metals (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$) and ammoniacal nitrogen, which give it characteristics of low biodegradability, high organic load and toxicity. In the face of concern about the damages that this composition may cause to the environment and to animal and plant, the use and combination of new treatment technologies has a high research interest. In the first part of this work, interfering factors in the removal of dissolved organic carbon (DOC) of leachate by the photo-Fenton process, it's the coupling of treatments were evaluated. Firstly, the isolated application of the photo-Fenton process was employed, evaluating the influence of the concentration of Fe^{2+} (25, 50, 100 and 200 mg L^{-1}) on DOC removal efficiency, obtaining better results in the presence of 100 mg L^{-1} of Fe^{2+} . However, a long treatment time (20 h) and high consumption of hydrogen peroxide was required. Then, the influence of two coagulant ions (Al^{3+} and Fe^{3+}) was evaluated as well as different dosages in the removal of the apparent color, turbidity and DOC by the coagulation-flocculation process in the leachate matrix at pH 3. It was defined as the best coagulant and dosage, 240 mg L^{-1} of Fe^{3+} , which resulted in 60, 80 and 11%, respectively, of apparent color, turbidity and DOC removals. The influence of the matrix composition (SO_4^{2-} and Cl^- ions and presence of color and turbidity) in the photo-Fenton process was also evaluated. For this, the isolated or combined precipitation of the SO_4^{2-} and Cl^- ions with Ba^{2+} and Ag^+ , respectively, as well as the application of a coagulation-flocculation pretreatment using Fe^{3+} in the leachate were carried out. It was observed that the photo-Fenton process in the absence of inorganic ions resulted in a kinetic 2.4 times better, consuming half of the amount of oxidant when compared to the treatment of the raw leachate, with greater interference of sulfate ions. On the other hand, applying coagulation-flocculation pretreatment using Fe^{3+} and in sequence photo-Fenton process, resulted in a similar efficiency in the treatment of raw leachate (70-77% DOC removal), with only 17% of the time and 7% of the consumption of H_2O_2 . In a second step, a protocol was evaluated for the treatment of landfill leachate by the integration of coagulation flocculation, filtration stage for the elimination of suspended material and solar photo-Fenton process at pH close to neutrality. The coagulation-flocculation process was applied at natural pH of the raw leachate (7.9), evaluating different concentrations of the coagulating agents - Fe^{3+} or Al^{3+} and salts of different anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}). Improved turbidity removal efficiency (66%) was obtained using 4.4 $\text{mmol Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$ (119 $\text{mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$) as nitrate salt. Afterwards, the photo-Fenton process was applied to the supernatant aiming to the degradation of residual DOC, being evaluated two iron-FeOx and FeCit complexes, as iron sources and, pH influence. Better results were obtained using FeOx after adjusting the pH of the effluent to 5.0 and membrane filtration, thus promoting 68% of DOC removal. In these conditions the organic fraction removal by GC-FID was also evaluated, where it was verified the degradation of the organic compounds of greater carbonic chain in compounds of lower carbonic chain. Using this treatment protocol, it was possible to remove 86% DOC, being an alternative treatment for this type of effluent.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Landfill. Mineralization. Operational parameters. Iron complexes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Concentrações de DBO e DQO indicativos da biotratabilidade de um efluente.	21
Figura 2- Modelo estrutural do (a) ácido húmico e (b) ácido fúlvico.	23
Figura 3- Distribuição do espectro eletromagnético e região espectral da radiação ultravioleta.	26
Figura 4- Tipos de radiação UV que atingem a superfície terrestre.	28
Figura 5- Especiação de Fe(III) entre pH 1 e 4 a 25 °C e com força iônica 0,1.	37
Figura 6- Configuração esquemática da dupla camada elétrica.	45
Figura 7- Representação esquemática de um reator UASB.	47
Figura 8- Alguns tratamentos sequenciais aplicados ao chorume, baseados na reação de Fenton.	50
Figura 9- Representação esquemática do processo foto-Fenton.	54
Figura 10- Local de despejo do chorume no interior do aterro sanitário.	64
Figura 11- Foto do sistema (A) e do reator com as duas lâmpadas de luz negra (B) utilizado durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.	66
Figura 12- Representação das principais etapas envolvidas no trabalho proposto.	68
Figura 13- Efeito da concentração de Fe^{2+} na (a) mineralização; (b) concentração de ferro total dissolvido e (c) consumo de H_2O_2 durante o processo foto-Fenton de tratamento do chorume bruto. Condições iniciais: $COD = 680 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$; $H_2O_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (substituído quando em torno de 200 mg L^{-1}); $pH = 2,5-2,8$.	82
Figura 14- Efeito da dosagem do íon coagulante na remoção de turbidez, cor aparente e COD do chorume bruto por coagulação usando Fe^{3+} (símbolos sólidos) e Al^{3+} (símbolos abertos) como coagulantes.	85
Figura 15- Influência de íons cloreto e sulfato e do pré-tratamento na (a) mineralização; (b) COD normalizada; (c) consumo de H_2O_2 , durante o processo foto-Fenton aplicado ao chorume bruto (símbolos cheios) e pré-tratados com Fe^{3+} (símbolos abertos), utilizando 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . As condições iniciais: $COD_{\text{chorume bruto}} = 673 \text{ mg L}^{-1}$ e $COD_{\text{precipitação íons ou pré-tratamento}} = 449 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$; $H_2O_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (nova reposição após consumo de 90% da concentração inicial); $pH = 2,5-2,8$.	87
Figura 16 – Chorume após precipitação dos íons cloreto e sulfato.	88
Figura 17- Especiação do ácido oxálico em solução.	97
Figura 18- Estrutura do íon oxalato.	97
Figura 19- Diagrama de especiação de complexos férricos como função do pH para uma solução constante de $40 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$, $189 \text{ mg C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ de ácido oxálico, $2,14 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Cl^- e $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de SO_4^{2-} . Força iônica ($\mu = 0,13 \text{ M}$) e temperatura = 30°C. Software: MINEQL+.	101
Figura 20- Estrutura do íon citrato.	103
Figura 21- POA empregados no tratamento de efluentes.	105
Figura 22- Principais etapas envolvidas no sistema foto-Fenton com complexos férricos.	113
Figura 23- Agregação das partículas coloidais negativas pela reação com íons	116

- positivos e reestabilização na forma coloidal de carga positiva.
- Figura 24-** Influência do íon coagulante, fonte do sal e dosagem na remoção de (a) cor aparente (concentração inicial = 3135 mg Pt-Co L⁻¹) (n = 3) e (b) turbidez (concentração inicial = 137 NTU) (n = 3) por coagulação-floculação usando Fe³⁺ (símbolos sólidos) e Al³⁺ (símbolos abertos) em pH natural do chorume (7,9). 117
- Figura 25-** Influência da fonte de ferro sobre a mineralização (símbolos sólidos) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o tratamento do chorume pré-tratado a pH 7,7 (pH natural do efluente) utilizando o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [FeCit ou FeOx] = 2 mmol Fe³⁺ L⁻¹; [H₂O₂] foi mantida entre 200 – 500 mg L⁻¹ por adições sequenciais de H₂O₂ durante o experimento. 123
- Figura 26-** Espectro de absorção de soluções aquosas ferro-citrato e ferro-oxalato a pH 5,0 e 7,7. 124
- Figura 27-** Influência da fonte de ferro na mineralização (símbolos sólidos) da carga orgânica e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos), durante o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton a pH 5,0. Condições iniciais: [FeCit] = [FeOx] = 2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] foi mantida entre 200 – 500 mg L⁻¹ por adições sequenciais de H₂O₂ durante experiências. 126
- Figura 28-** Perfil de (a) mineralização e (b) ferro total dissolvido durante o tratamento foto-Fenton a pH 5 do chorume do aterro pré-tratado, com e sem filtração através de membranas com tamanho de poro de 0,45 µm. Condições iniciais: [FeOx] = 2 mmol L⁻¹ [H₂O₂] foi mantida entre 200 – 500 mg L⁻¹ por adições sequenciais de H₂O₂ durante experiências. 127
- Figura 29-** Dados da análise GC-FID do (a) chorume após coagulação-floculação, (b) chorume após tratamento foto-Fenton e (c) mistura padrão de alcanos de C10 a C30. O GC-FID do chorume bruto não foi feito devido à grande quantidade de material particulado na sua composição. 128
- Figura 30-** Eficiências alcançadas nas diferentes etapas de tratamento do chorume. 130
- Figura 31-** Foto do chorume após as etapas de tratamento: coagulação-floculação, filtração, ajuste do pH e foto-Fenton solar. 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Alguns parâmetros físico-químicos para chorumes em diferentes estágios	22
Tabela 2- Intervalo de concentração (em mg L ⁻¹ , exceto pH) para alguns constituintes inorgânicos e orgânicos em chorumes de aterro sanitário	24
Tabela 3- Faixas de comprimentos de ondas UV	27
Tabela 4- Classificação dos POA	30
Tabela 5- Constantes cinéticas (k) de segunda ordem do ozônio e dos radicais hidroxila, para uma variedade de compostos	32
Tabela 6- Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.	33
Tabela 7- Diferenciação entre processos Fenton, foto-Fenton e tipo-Fenton	38
Tabela 8- Reações adicionais que ocorrem na presença dos íons cloreto e sulfato durante processo Fenton/foto-Fenton	40
Tabela 9- Eficiência das técnicas de tratamento de chorume em função da idade	52
Tabela 10- Rendimentos quânticos de formação de Fe ²⁺ para diferentes soluções de Fe ³⁺	57
Tabela 11- Acoplamento de coagulação-floculação e reações de Fenton	59
Tabela 12- Métodos de análise	69
Tabela 13- Caracterização de alguns parâmetros físico-químicos do chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG antes e após ajuste do pH da amostra com H ₂ SO ₄	80
Tabela 14- Prováveis complexos de ferro-oxalato e valores das constantes de dissociação globais (K _d) a 25 °C	98
Tabela 15- Processos de tratamento foto-Fenton convencional e modificado aplicado à diferentes matrizes	107
Tabela 16- Caracterização do chorume antes e após tratamento de coagulação-floculação-decantação usando 4,4 mmol L ⁻¹ Al ³⁺ como Al(NO ₃) ₃	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-Cromatografia gasosa

CI-Carbono inorgânico

COD-Carbono orgânico dissolvido

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT-Carbono orgânico total

COV-Carga orgânica volumétrica

CT-Carbono total

DBO-Demanda bioquímica de oxigênio

DBO₅- Demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias

DQO-Demanda química de oxigênio

DQO₀-Demanda química de oxigênio inicial

DQO_s-Demanda química de oxigênio solúvel

EDDS-Etileno diamino di-succínico

EDTA-Ácido etilenodiaminotetracético

ETE-Estação de tratamento de esgoto

FeCit-Ferro-citrato

FeOx-Ferro-oxalato

FID-Flame ionization detector (detector por ionização em chama)

L-Ligantes formadores de complexos metálicos

LD-Limite de detecção

LMCT-Ligand to metal charge transfer (transferência de carga ligante-metal)

LQ-Limite de quantificação

NTA-Ácido Nitrilotriacético

NTU-Unidade nefelométrica de turbidez

PAD-polietileno de alta densidade

PCBs-Bifenilas policloradas

POA-Processos de oxidação avançada

pH₀-Potencial hidrogeniônico inicial

ppm-Partes por milhão

ppb-Partes por bilhão

RAFA-Reator anaeróbio de fluxo ascendente

rpm-Rotação por minuto

SDT-Sólido dissolvido total

SST-Sólidos suspensos totais

ST-Sólidos totais

TAO-Tecnologia avançada de oxidação

TRH-Tempo de retenção hidráulico

UASB / RAFA-Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)

UV-ultravioleta

VIS-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ -Comprimento de onda

M-Concentração molar

μ -Força iônica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- Avaliação da composição da matriz durante o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	18
1.1 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE CHORUME	20
1.2 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	25
1.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)	29
1.3.1 POA em sistemas homogêneos	34
1.3.2 Processos baseados nas reações de Fenton	34
1.4 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO	42
1.5. INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS	46
1.6 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO FOTO-FENTON DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	54
2 OBJETIVOS	61
2.1 GERAL	61
2.2 ESPECÍFICOS	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 REAGENTES	62
3.2 ORIGEM, COLETA, PRESERVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME	63
3.3 TRATAMENTO DE CHORUME	64
3.3.1 Experimentos foto-Fenton com radiação artificial	64
3.3.2 Pré-tratamento do chorume: coagulação/floculação/decantação	66
3.3.3 Precipitação de íons inorgânicos interferentes / experimento foto-Fenton em chorume após etapa de precipitação de íons / experimento foto-Fenton em chorume após pré-tratamento	67
3.4 ANÁLISES QUÍMICAS	68
3.4.1 Carbono orgânico dissolvido (COD)	70
3.4.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	71
3.4.3 Peróxido de hidrogênio	71
3.4.4 Ferro total dissolvido	72
3.4.5 Sólidos suspensos totais	72
3.4.6 Sólidos dissolvidos totais	73
3.4.7 Sulfato (SO_4^{2-})	74
3.4.8 Cloretos (Cl^-)	75
3.4.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	75
3.4.10 Determinação da cor aparente e real e, turbidez	76
3.4.11 Alcalinidade	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME	78
4.2 EXPERIMENTOS FOTO-FENTON	81
4.2.1 Influência da concentração de Fe^{2+} no processo foto-Fenton	81
4.2.2 Aplicação do processo de coagulação em chorume bruto	83
4.2.3 Influência dos íons cloreto e sulfato e acoplamento de tratamentos	86
5 CONCLUSÕES	91

CAPÍTULO 2 – Integração dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton solar modificado para o tratamento de chorume em pH próximo a neutralidade

1 INTRODUÇÃO	92
1.1 COMPLEXOS FÉRRICOS E O PROCESSO FOTO-FENTON	94
1.2 REAÇÕES DE QUELAÇÃO E FOTOQUÍMICAS	95
1.3 COMPLEXOS Fe(III)-OXALATO	101
1.4 COMPLEXOS Fe(III)-CITRATO	102
1.5 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO DE CHORUME COM USO	104
COMPLEXOS-FÉRRICOS EM SISTEMAS FOTO-FENTON	
2 OBJETIVOS	109
2.1 GERAL	109
2.2 ESPECÍFICOS	109
3 MATERIAIS E MÉTODOS	110
3.1 REAGENTES	110
3.2 ORIGEM, COLETA, PRESERVAÇÃO DO CHORUME	111
3.3 METODOLOGIA	111
3.3.1 Pré-tratamento do chorume: coagulação/floculação/decantação	111
3.3.2 Experimentos foto-Fenton com radiação solar	111
3.4 ANÁLISES QUÍMICAS	114
3.4.1 CG-FID	114
3.4.2 Espectro UV-VIS	114
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.1 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO	115
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME APÓS COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO	119
4.3 INTEGRAÇÃO DOS TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS E FOTO-FENTON SOLAR MODIFICADO	123
5 CONCLUSÕES	132
6 REFERÊNCIAS	134
ANEXO I: TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE	155
ANEXO II: RESULTADOS DAS ANÁLISES DE METAIS (1ª CARACTERIZAÇÃO)	156

CAPÍTULO 1- Avaliação da composição da matriz durante o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A deterioração crescente da qualidade das águas em todo o mundo (geração de efluentes por poluição química e microbiológica), associada à escassez deste recurso em várias nações, é evidente. Tendo conhecimento da importância de água potável para a sobrevivência biológica dos seres humanos e animais, e para o seu próprio desenvolvimento, preservar este recurso é essencial. Pesquisas comprovam que o uso da água em todo o mundo tem aumentado mais de três vezes quando comparado ao crescimento populacional. Assim, sua disponibilidade é um importante fator nas esferas econômica, social, ambiental e de saúde pública (MACHULEK JUNIOR et al., 2013).

Com a intensificação do processo de urbanização, há uma tendência das cidades contribuírem significativamente para a degradação dos recursos hídricos, e quanto maior for o consumo de água, maior será a poluição dos mananciais (CALIJURI; CUNHA, 2013).

Um efluente de cor escura e odor fétido formado em aterros sanitários proveniente do lixo gerado nas cidades, e que se destaca pelas elevadas concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas é o chorume. Segundo Deng, Muniz e Ma (2012), a descarga descontrolada de chorume diretamente no meio aquático tem impactos tanto agudo como crônico sobre o ambiente, podendo diminuir severamente a biodiversidade e as populações de espécies sensíveis, causando efeitos negativos sobre o ambiente e saúde pública.

Na busca para minimizar o impacto causado no ambiente pelo lançamento de chorume gerado nos aterros sanitários diretamente em corpos d'água, vários estudos vêm sendo feitos (IFEANYICHUKWU, 2008; GUO et al., 2010; VEDRENNE et al., 2012). Alternativas de tratamento que sejam eficientes e de baixo custo contribuem significativamente para o combate da poluição aquática dos mananciais e merecem atenção, já que a geração de chorume decorrente da disposição do lixo em aterros sanitários tem aumentado nos últimos anos. Para Amin et al. (2014), é um desafio atual a busca pelo tratamento do chorume com redução total do impacto negativo sobre o ambiente, utilizando processos de custo-efetivos, tais como os biológicos e aplicáveis em escala real.

Atualmente, pelo fato da composição do chorume de aterro sanitário refletir as consequências do progresso material que as sociedades modernas estão sujeitas, a sua remediação tem recebido bastante atenção nas últimas décadas. Uma variedade de compostos tóxicos e não biodegradáveis de natureza sintética despertam interesse pela dificuldade de tratamento e não indicação de emprego dos métodos biológicos, notadamente a mais adequada técnica para eliminar matéria orgânica da solução por ser bem conhecida e relativamente econômica.

Métodos convencionais de tratamento de águas residuais como os físicos ou químicos também não são adequados no tratamento de chorume, uma vez que respectivamente, transferem os poluentes da fase líquida para uma nova fase em vez de ocasionar a mineralização da matéria orgânica, conversão a dióxido de carbono e água. Assim, a aplicação desses processos requer um pós-tratamento, o que encarece o processo, além de utilizar oxidantes (cloro, dióxido de cloro, ácido peracético e permanganato de potássio) que combinados com os compostos tóxicos originais podem gerar substâncias mais tóxicas e assim agravar o problema ambiental. Processos de oxidação avançada (POA) são métodos alternativos de tratamento de águas residuais que tem se destacado por serem ambientalmente adequados, uma vez que dão origem a produtos inócuos e totalmente oxidados como CO_2 e H_2O . Eles são baseados na geração de espécies altamente reativas, conhecidos como radicais hidroxila, que são os responsáveis em oxidar os poluentes orgânicos alvo.

O POA empregado neste trabalho para tratamento de chorume foi o sistema foto-Fenton homogêneo, o qual requer íons do metal ferro na presença do peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (UV) para produzir radicais hidroxila. Primeiramente focou-se em avaliar a efetividade do tratamento foto-Fenton do chorume sujeito a interferência causada por íons cloreto oriundos da matriz e íons sulfato adicionados via reagente de Fenton. A combinação do processo fotocatalítico artificial mencionado anteriormente, sujeito a um pré-tratamento de coagulação-floculação que melhora a transmissão de radiação também foi avaliada.

Por último avaliou-se o artifício de trabalhar com tratamento de chorume em pH próximo à neutralidade, empregando complexos de Fe^{3+} com grupos policarboxilatos no

processo foto-Fenton solar após coagulação-floculação do efluente e filtração das partículas em suspensão.

1.1 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE CHORUME

Por muitos anos, os tratamentos biológicos convencionais e métodos físico-químicos clássicos foram considerados as mais adequadas tecnologias para o tratamento e gestão de efluentes de alta resistência, como o chorume de aterros sanitários. Apesar das vantagens do método biológico de nitrificação/desnitrificação para eliminar nitrogênio em lixiviados, os tratamentos biológicos em geral, são limitados para degradação de substâncias tóxicas (hidrocarbonetos poliaromáticos, halogênios orgânicos adsorvíveis e bifenilas policloradas), e de compostos orgânicos recalcitrantes (ácidos húmicos e surfactantes) (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Outros compostos que contribuem para a toxicidade do chorume e que são comumente encontrados nesta matriz incluem: bisfenol A, ftalatos, fenol, pesticidas e fosfatos orgânicos (OLIVERO-VERBEL; PADILLA-BOTTET; DE LA ROSA, 2008).

Além desses compostos tóxicos, nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) tem sido identificado como um dos principais agentes tóxicos para os organismos vivos. Altas concentrações de $\text{NH}_3\text{-N}$ não tratado pode estimular o crescimento de algas, consumo de oxigênio dissolvido através da eutrofização e efeitos tóxicos nos organismos aquáticos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Desta forma, a integração de processos físicos, químicos e biológicos (qualquer que seja a ordem), contribui para melhorar as limitações dos processos individuais, aumentando a eficiência do tratamento global e a redução de custos (CHAN; EL-DIN; BOLTON, 2012; MIRALLES-CUEVAS et al., 2015(b)).

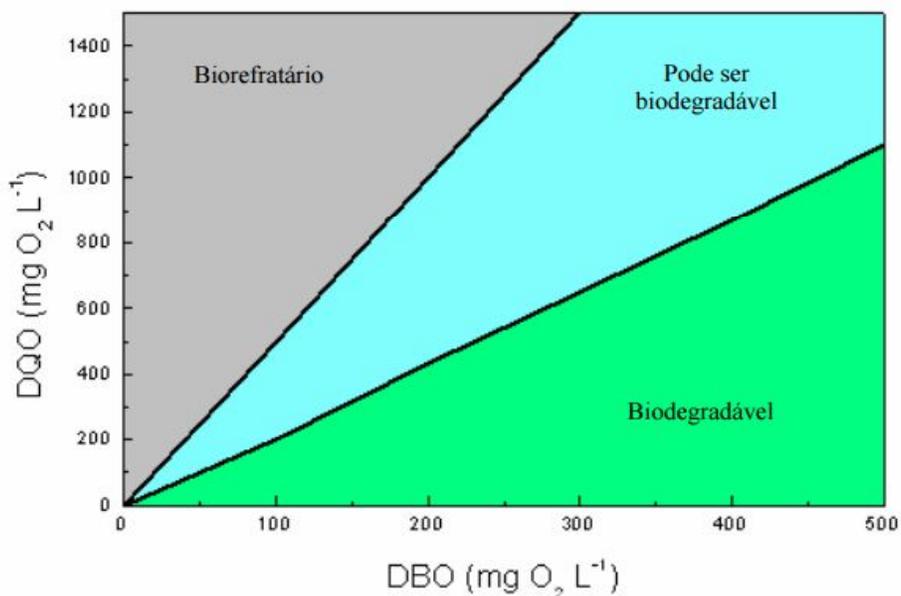
Métodos de tratamento de lixiviados convencionais, tais como *air stripping*, coagulação, floculação e sedimentação, são muitas vezes dispendiosos em termos de aquisição inicial de equipamentos, requisitos de energia e frequente utilização de produtos químicos. Outros métodos tais como osmose reversa ou adsorção em carvão ativado, demandam a aplicação de um segundo tratamento para destruição dos contaminantes.

Nos últimos anos, POA têm sido avaliados como uma alternativa para a mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em chorume, assim como

para efluentes gerados em uma variedade de setores industriais (farmacêutico, papel e celulose, veterinário, têxtil, produtos de higiene pessoal, tabagista e de alimentos) (OLLER et al., 2011; DULOVA; TRAPIDO, 2011; LUCAS et al., 2012; MANSOUR et al., 2013; MICHAEL et al., 2013; PAPAPHILIPPOU et al., 2013; MANENTI et al., 2015).

A biodegradabilidade de efluentes tem sido definida pela razão DBO_5/DQO (CORTEZ et al., 2010). Os compostos orgânicos biodegradáveis de um efluente são mais comumente determinados em termos da demanda bioquímica de oxigênio (DBO^*), e a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada pela demanda química de oxigênio (DQO), método que acarreta na oxidação drástica da matéria orgânica. Assim, calculando a razão DBO/DQO do efluente-alvo, um processo biológico pode ser ou não uma alternativa de tratamento (Figura 1).

Figura 1- Concentrações de DBO e DQO indicativas da biotratabilidade de um efluente



Fonte: JARDIM; CANELA (2004).

No caso do chorume de aterro sanitário, os constituintes orgânicos do tipo húmico e os clorados, são os principais grupos refratários à biodegradação (BARBUSINSKI; PIECZYKOLAN, 2010).

* DBO – Demanda bioquímica de oxigênio é uma medida da quantidade de matéria orgânica potencialmente e biodegradável de um efluente, sob condições aeróbias (MONTAÑO, 2007).

Segundo Kurniawan, Lo e Chan (2006), as características dos chorumes dependem do tipo de resíduo sólido urbano descartado, grau de estabilização dos resíduos sólidos, da hidrologia local, do teor de umidade, das variações climáticas sazonais, da idade do aterro e do estágio de decomposição existente. Desta forma, a partir de suas características (Tabela 1), é possível ter conhecimento da natureza da matéria orgânica, estado de estabilização do aterro e classificação do chorume, as quais influenciarão diretamente na tecnologia de tratamento a ser adotada.

Tabela 1- Alguns parâmetros físico-químicos para chorumes em diferentes estágios.

Parâmetros	Tipo de chorume		
	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade do chorume (anos)	<1	1-5	>5
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DBO/DQO	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
DQO (mg L ⁻¹)	>15.000	3.000-15.000	<3.000
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)	<400	400	>400
COT/DQO	<0,3	0,3-0,5	>0,5
Nitrogênio Kjehdal (mg L ⁻¹)	100-2000	Sem dados	Sem dados

Fonte: (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; ABBAS et al., 2009).

De acordo com Singh e Tang (2013), chorumes jovens contém majoritariamente matéria orgânica biodegradável de baixa massa molar, estando sujeito a um processo de tratamento biológico padrão. Uma vez atingida à fase metanogênica, ocorre estabilização da decomposição, e o chorume é denominado de matéria orgânica biologicamente refratária pelo fato da presença de ácidos húmicos e fúlvicos (Figura 2), os quais contribuem para reduzir a eficiência dos processos de tratamento biológicos, sendo necessária a aplicação de processos físico-químicos de tratamento.

Tabela 2- Intervalo de concentração (em mg L⁻¹, exceto pH) para alguns constituintes inorgânicos e orgânicos em chorumes de aterro sanitário.

Parâmetros	Intervalo
K ⁺	200-1000
Na ⁺	200-1200
Ca ²⁺	100-3000
Mg ²⁺	100-1500
Cl ⁻	300-3000
SO ₄ ²⁻	10-1000
Alcalinidade	500-10000
Fe (total)	1-1000
Mn ²⁺	0,01-100
Cu ²⁺	<10
Ni ²⁺	0,01-1
Zn ²⁺	0,1-100
Pb ²⁺	<5
Hg	<0,2
NO ₃ ⁻	0,1-10
NH ₄ ⁺	10-1000
P como PO ₄ ³⁻	1-100
Nitrogênio orgânico	10-1000
Carbono orgânico dissolvido	10-1000
DQO	1000-90.000
Sólido dissolvido total	5000-40.000
pH	4,0-8,0

Fonte: RITTMANN e MCCARTY (2001)

Segundo Vilar et al. (2011a) e Renou et al. (2008), as tecnologias de tratamento convencionais como os processos biológicos e os físico-químicos clássicos, podem não ser suficientemente eficientes dependendo das características do chorume e da eficiência requerida pelas mais restritas regulamentações ambientais. Para atendimento aos padrões de

descarga de efluentes como preconizado no Capítulo 2, seção II da Resolução CONAMA Nº 430 (2011, p.4), POA que combinam oxidantes fortes (O_3 ou H_2O_2) com uma fonte de radiação UV ou energia solar, e catalisadores como Fe^{2+} ou TiO_2 têm sido sugeridos como alternativas de tratamento para este tipo de efluente.

1.2 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Segundo Jing e Cao (2012), radiação ultravioleta é uma forma alternativa de desinfecção de águas de abastecimento e águas residuárias, com o intuito de substituir os métodos químicos tradicionais (ex: cloração).

Na desinfecção de água, a radiação ultravioleta atua por meio físico, sendo os microrganismos inativados devido às reações fotoquímicas. A absorção de luz pelos ácidos nucleicos dos microrganismos danifica esta molécula impedindo sua reprodução, e, conseqüentemente inativam vírus e bactérias (TURTOI, 2013). Visto que a qualidade da água a ser tratada é um importante fator a ser considerado na utilização deste processo de desinfecção, o uso da radiação UV é mais efetiva para águas com cor e turbidez de pequeno valor, devido à necessidade de penetração da luz no meio, uma vez que a matéria dissolvida ou em suspensão reduz a infiltração da radiação (MALATO et al., 2009).

A luz, bem como outras radiações eletromagnéticas, é composta de pequenos “pacotes” de energia denominados fótons, cuja energia, E , é definida pela Equação 1 (POLEZI, 2003):

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} = h \times \nu \quad (1)$$

sendo : E = energia do “quantum” em joules (J)

h = constante de Plank ($6,026 \times 10^{-34}$ J s)

c = velocidade da luz ($3,00 \times 10^8$ m s^{-1})

ν = freqüência em ciclos (s^{-1})

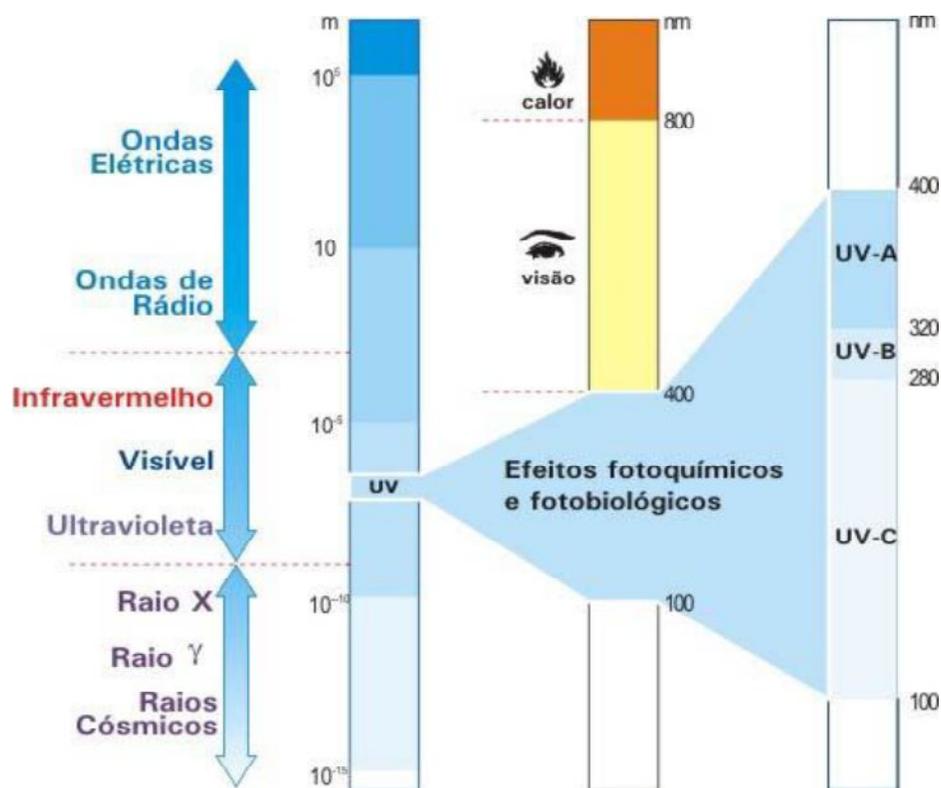
λ = comprimento de onda (m)

Um fóton é um quantum de energia eletromagnética (SCHAUM, 1976).

A transferência da energia radiante pode ocorrer basicamente de duas formas diferentes: onda em movimento ou movimento de partículas subatômicas. As ondas de energia radiante possuem três características principais: comprimento de onda, frequência e intensidade (Equação 1).

O comprimento de onda é a distância entre os picos de duas ondas consecutivas; a frequência mostra o número de ondas formadas por segundo e a intensidade é a altura da onda a qual está relacionada com a quantidade total de energia que é transferida de uma fonte emissora. A energia radiante é mais comumente classificada de acordo com o seu comprimento de onda (λ), dado em nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A Figura 3 mostra o espectro eletromagnético.

Figura 3- Distribuição do espectro eletromagnético e região espectral da radiação ultravioleta.



Fonte: VANICEK, (2006).

A radiação ultravioleta, importante por suas aplicações no campo científico, pertence ao espectro eletromagnético (Figura 3) e está situada na faixa de 100 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível (GOUVÊA et al., 2014). A radiação ultravioleta pode ser subdividida em três diferentes faixas de comprimento de onda (Tabela 3).

Tabela 3- Faixas de comprimentos de ondas UV.

Tipo de luz UV	Faixas de λ (nm)
UV-VIS	400 a 450
UV-A	320 a 400
UV-B	280 a 320
UV-C	100 a 280

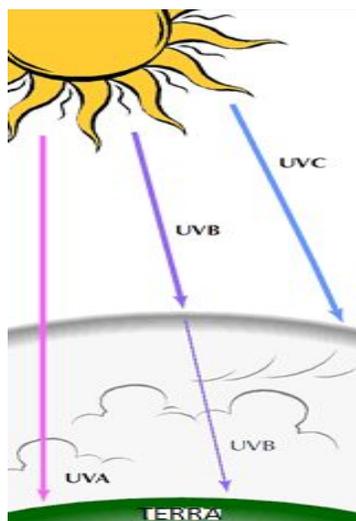
Fonte: FRANÇA, (2011).

Segundo Flor, Davolos e Correa (2007), a superfície terrestre é atingida pelo espectro solar, formado predominantemente por três radiações do espectro eletromagnético: ultravioleta (100-400 nm), visível (400-800 nm) e infravermelho (acima de 800 nm).

A radiação UV do espectro solar é percebida pelo nosso organismo através das reações fotoquímicas, visto que estimulam a produção de melanina e o consequente bronzeamento da pele, podendo originar inflamações e até queimaduras na estrutura da pele, ocasionar mutações genéticas e comportamentos anormais das células além de causar o fotoenvelhecimento (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

A maior parte da radiação UV-C solar compreendida na faixa entre 120 e 220 nm é absorvida pelo gás O₂ acima da estratosfera, sendo o restante da luz nessa região filtrada pelo O₃ da própria estratosfera. Grande parte da radiação UV-B (70 a 90%) também é absorvida pela camada de ozônio, e o restante desta radiação atinge a superfície terrestre (USEPA, 2010). Por outro lado, toda a radiação UV-A (320 – 400 nm) atinge a superfície terrestre por não existir espécies absorventes na atmosfera dentro desta faixa de comprimento de onda (Figura 4) (BAIRD, 2002).

Figura 4- Tipos de radiação UV que atingem a superfície terrestre.



Fonte: (USEPA, 2010).

Na fotólise direta com ultravioleta (UV), a radiação é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente; entretanto esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas (SCHRANK, 2003). O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas (DANIEL et al., 2001), promovendo uma fragmentação nas ligações químicas, e a consequente degradação dos compostos orgânicos (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Para ocorrer fragmentação da molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton exceda a energia de ligação a ser clivada (POLEZI, 2003). Esse fenômeno, na maioria das vezes, está relacionado a comprimentos de onda na região do espectro correspondente à radiação ultravioleta. Compostos que absorvem radiação ultravioleta e apresentam alto rendimento quântico de fotólise (que é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica definida como o número de mols de um produto formado ou reagente consumido por número de mols de fótons absorvidos), são bons candidatos à fotodegradação (DANIEL et al., 2001).

A radiação UV pode ser utilizada para outros fins, por exemplo: a fração mais energética do espectro ultravioleta (UV) é comumente usada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo emprego de lâmpadas germicidas (254 nm) (FREIRE, 2012), sem eliminar a massa microbiana, muito menos os compostos orgânicos da água. Ela atua por meio físico, atingindo o material

genético dos microrganismos, através da absorção de energia pelas moléculas dos seus ácidos nucleicos, realizando reações fotoquímicas inativadoras de vírus e bactérias (DANIEL et al., 2001).

A radiação UV utilizada para inativação de microrganismos está inserida na faixa do UV-C, que é conhecida faixa germicida (TURTOI, 2013). A radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio ionizado sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e com diversos valores de potência. A excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV (KAMMRADT, 2004). Isso significa que o método de desinfecção com radiação ultravioleta utiliza a energia elétrica a fim de gerar radiação para a inativação ou a inviabilização de microrganismos (TURTOI, 2013).

Quando se irradia moléculas de água com a radiação UV-VÁCUO (1-200 nm), utilizando lâmpadas de Xe ($\lambda = 172$ nm), ocorre o rompimento de ligações, ou seja, ocorre a fotólise da água, com a produção de radicais hidroxilas (HO^\bullet) e átomos de hidrogênio (H^\bullet), poderosos agentes oxidantes e redutores respectivamente, (Equação 2), os quais degradam os contaminantes presentes na água (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).



Além da aplicação na fotólise direta (fotodegradação), a radiação ultravioleta pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. A eficiência da luz UV na degradação de poluentes orgânicos em efluentes é significativamente aumentada, quando combinada com agentes oxidantes (DANTAS, 2005).

1.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)

O princípio dos POA consiste na geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), agente altamente oxidante ($E = + 2,8$ V) (AL-DAWERY, 2013; CORTEZ et al., 2011) e não seletivo (MORADI; GHANBARI, 2014; SERNA-GALVIS et al., 2016) a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), combinados ou não com a radiação, a partir de reações fotocatalisadas (usando óxidos ou metais fotoativos,

como dióxido de titânio) ou por meio de reações quimicamente catalisadas (reagente de Fenton – peróxido de hidrogênio com íons ferrosos) (VILAR et al., 2011b). A classificação desses processos, considerando a presença de catalisadores em diferentes estados físicos e irradiação, está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4- Classificação dos POA.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /HO ⁻	TiO ₂ /UV	Eletro-Fenton
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-VIS (foto-Fenton)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		

Fonte: TAUCHERT, (2006).

Os radicais hidroxila formados por qualquer um dos processos acima, são capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO₂, H₂O (TOKUMURA et al., 2009) e íons inorgânicos (KLAMERTH, 2011; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013), principalmente por meio de quatro mecanismos de reação: abstração de átomo de hidrogênio, transferência eletrônica, por adição eletrofílica e reações radical-radical (NOGUEIRA et al., 2007), dependendo da natureza do contaminante.

As principais vantagens do uso dos POA são:

- Úteis para degradação de contaminantes refratários, que resistem aos outros métodos de tratamento, principalmente ao biológico;
- Podem ser utilizados para degradar contaminantes em baixas concentrações, da ordem de µg L⁻¹. Segundo Zolfaghari et al. (2014), o processo foto-Fenton se destaca no tratamento de micropoluentes refratários presentes em água e no esgoto;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Podem contribuir para eliminar os efeitos negativos sobre a saúde humana (mutagênese e carcinogênese) provocada por desinfetantes e oxidantes como o cloro (CHONG et al., 2010), os quais reagem com ácidos húmicos naturais, e levam ao

aparecimento de haletos orgânicos, especialmente trialometanos na etapa de cloração das águas para consumo humano (WEI et al., 2011). A desinfecção utilizando fotocatalise com TiO_2 imobilizado pode ser utilizada para inativação de bactérias como *E. coli*, *E. cloacae*, *P. aeruginosa* e *S. typhimurium*, constituindo uma opção alternativa de desinfecção (MALATO et al., 2009);

Como desvantagens, pode-se citar:

- Em alguns casos, podem ser formados produtos de degradação com maior toxicidade que o composto-alvo e/ou formação de intermediários estáveis que são menos biodegradáveis do que os compostos iniciais, inviabilizando um pós-tratamento biológico (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011);
- Às vezes são necessários alto tempo de retenção, chegando a ser utilizado em reatores de batelada (POLEZI, 2003);
- Demandam reagentes caros como H_2O_2 , e/ou O_3 , o que limita sua implementação em larga escala (DEZOTTI; RUSSO, 1997);
- São mais indicados para efluentes com uma carga orgânica (DQO) relativamente baixa ($\leq 5 \text{ g L}^{-1}$), devido ao menor consumo com reagentes. Para efluentes com alta carga orgânica, é recomendado outro tipo de pré-tratamento (SILVA, 2009). Rodrigues et al. (2017) aplicaram a integração dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton no tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar com alta DQO (12.550 mg L^{-1}), oriunda de uma destilaria de etanol;
- É necessário mão de obra especializada e qualificada (POLEZI, 2003).

Os radicais hidroxila são espécies com vida curta (da ordem de microsegundos) (DENG; ZHAO, 2015). No entanto, constitui uma espécie extraordinariamente reativa, pois ataca uma grande variedade de moléculas orgânicas com constantes de reação da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) (Tabela 5). Além disso, por apresentarem alta reatividade e tempo de vida muito curto, ele deve ser gerado *in situ* (DENG; ZHAO, 2015). O grande sucesso dos POA reside no fato dos mesmos apresentarem constantes de reação bastante elevadas.

Tabela 5- Constantes cinéticas (k) de segunda ordem do ozônio e dos radicais hidroxila, para uma variedade de compostos.

Compostos orgânicos	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	
	O ₃	HO•
Benzeno	2	7,8x10 ⁹
Tolueno	14	7,8x10 ⁹
Clorobenzeno	0,75	4x10 ⁹
Tricloroetileno	17	4x10 ⁹
Tetracloroetileno	<0,1	1,7x10 ⁹
<i>n</i> -Butanol	0,6	4,6x10 ⁹
<i>t</i> -Butanol	0,03	0,4x10 ⁹

Fonte: (GONZAGA, 2005).

Geralmente, os radicais hidroxila reagem cerca de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o O₃. A Tabela 6 apresenta os potenciais de redução de várias espécies. Após o flúor, o radical livre HO• é o oxidante que possui o maior potencial de oxidação (WANG; LIU; SUN, 2012; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Tabela 6- Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Reação Redox	E° (V)
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	3,08
$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,73
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4 + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
$HBrO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	1,24
$ClO_2(g) + 1e^- \rightleftharpoons ClO_2$	1,15
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0,99
$ClO_2(aq) + 1e^- \rightleftharpoons ClO_2$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0,90
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	0,87
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4OH^-$	0,78
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 4OH^-$	0,70
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons I^-$	0,54

Fonte: ANDREOZZI et al., (1999).

Os POA são bastante versáteis pelo fato de frequentemente apresentarem diferentes caminhos para a produção de radicais hidroxila (MURUGANANDHAM et al., 2014, ROCHA et al., 2011), (Tabela 4), permitindo assim melhor adequação às necessidades específicas do tratamento.

No entanto, a complexidade dos POA torna muito difícil prever a eficiência de um processo específico para um determinado efluente. Desta forma, os fabricantes de

equipamentos utilizam sistemas piloto de irradiação para testar *in loco* a eficiência em um processo (KAMMRADT, 2004).

1.3.1 POA em sistemas homogêneos

Nestes sistemas geralmente são utilizados POA acoplados a radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), visto que as reações de geração de radicais hidroxila em alguns casos são lentas, como é o caso do processo foto-Fenton (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Esta combinação visando uma melhor eficiência pode ocorrer de diferentes maneiras, tais como: H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV ou H₂O₂/Fe²⁺/UV (VILAR et al. 2011b).

1.3.2 Processos baseados nas reações de Fenton

O uso do reagente Fenton para oxidar compostos orgânicos tóxicos começou a ser utilizado a partir dos anos sessenta (HUANG; DONG; TANG, 1993; NEYENS; BAEYENS, 2003), embora previamente em 1894, H. J. H. Fenton tenha descoberto que a presença de ferro catalisa a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Entre esta descoberta e sua real utilização, Haber e Weiss em 1934 haviam proposto que na ausência de luz, um radical intermediário, hoje conhecido como radical hidroxila, seria o responsável pela oxidação do ácido carboxílico mencionado anteriormente (OLALLA, 2007).

De acordo com a clássica reação de Fenton, o radical HO[•] é produzido na solução pela reação química entre Fe²⁺ e H₂O₂ (Eq. 3) (LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008):



Segundo Ahmadian et al. (2013), particular atenção deverá ser dada a dosagem de Fe²⁺, de modo a evitar a ocorrência da reação de consumo dos radicais hidroxila (Eq. 4) produzidos de acordo com a equação 3. Tal consumo poderá ocorrer na presença de um excesso de Fe²⁺, ou na ausência de compostos orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007).



Os radicais hidroxila formados oxidam compostos orgânicos (RH) pela abstração de prótons produzindo radicais orgânicos (R[•]) (Eq. 5), os quais são altamente reativos e que também podem ser oxidados (Eq. 6) (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



A sequência de reações 3 a 6 constituem o aceitável esquema para a cadeia da reação Fenton.

Embora seja considerada uma variável envolvida no processo, não há acordo na razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ que proporciona a obtenção de alta eficiência de degradação. Grandes excessos de H_2O_2 e Fe^{2+} podem ser prejudiciais, uma vez que estas espécies podem reagir com alguns dos intermediários como $\bullet\text{OH}$ (equações 4 e 7), responsáveis pela oxidação direta da carga orgânica.



A razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ótima a ser adotada nos processos de oxidação Fenton e foto-Fenton varia muito principalmente devido ao tipo de poluente presente, efeito de matriz em águas residuárias complexas como é o caso do chorume, e variação do método de determinação da dosagem ótima (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Se houver um excesso de Fe^{2+} maior que a dose ótima para geração de radicais, também haverá um comportamento semelhante ao excesso de peróxido de hidrogênio (Eq. 4), conforme mencionado anteriormente.

Além de maximizar a eficiência do processo, a investigação da concentração ideal de ferro se faz necessária visando a redução dos custos operacionais (MOHAJERY et al., 2010; SILVA et al., 2015).

Uma vez que a constante de velocidade de íons ferrosos é dez vezes maior do que a constante de velocidade do peróxido de hidrogênio, não é surpresa que a maioria das razões H_2O_2/Fe^{2+} seja maior que um (Eq. 8).

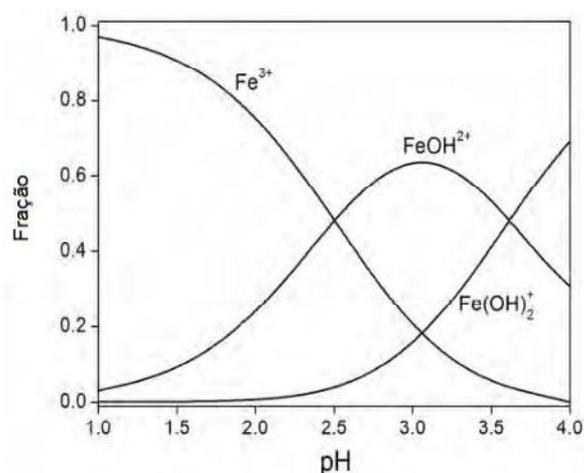
$$\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \text{ ótima} = k_4/k_7 \quad (8)$$

Em outras palavras, a razão molar ótima H_2O_2/Fe^{2+} será mantida se a taxa de eliminação de radicais hidroxila por H_2O_2 e Fe^{2+} for a mesma, ou seja, se nem H_2O_2 nem Fe^{2+} estiver em excesso. Duesterberg e Waite (2006) validaram a pesquisa de Tang e Huang (1997) usando modelos matemáticos e concluíram que a razão ótima de H_2O_2/Fe^{2+} deve estar no intervalo de 1 a 11 dependendo da quantidade de sequestradores de radicais hidroxila, tais como HCO_3^- ou CO_3^{2-} presentes no chorume.

Um aumento na temperatura, apesar da reação ser altamente exotérmica, tem um efeito favorável na reação de Fenton, uma vez que o aumento da temperatura acelera a geração de radicais hidroxila e assim a oxidação da reação. Para valores superiores a 40-50 °C o H_2O_2 decompõe-se rapidamente em água e oxigênio, diminuindo em muito a eficiência do processo. Assim, a faixa ótima para a maioria das aplicações está entre 20 e 40 °C (ARAUJO, 2008).

A eficiência do tratamento de Fenton é altamente dependente do pH, e tal dependência causa diferentes remoções de DQO. Os melhores resultados são obtidos na faixa de pH de 2,0 a 3,0, pois em pH acima de 3,0 o Fe(III) precipita, o que diminui sua interação com peróxido de hidrogênio, enquanto que em baixos valores de pHs, as altas concentrações de H^+ , sequestram os radicais HO^\bullet (NOGUEIRA et al., 2007). Além disso, a variação do pH influencia diretamente na especiação de Fe(III) (Figura 5) (MACHULEK JÚNIOR et al., 2012).

Figura 5- Especiação de Fe(III) entre pH 1 e 4 a 25 °C e com força iônica 0,1.



Fonte: MACHULEK JÚNIOR et al., (2012).

Em pH abaixo de 2, a espécie dominante é o Fe³⁺ (Figura 5), a qual absorve fracamente no UV acima de 300 nm. Acima de pH 3, a espécie predominante em solução aquosa é FeOH²⁺, que absorve em comprimentos de onda na maior parte da região do espectro UV, conduzindo assim a ocorrência de uma foto reação de redução, relativamente eficiente, a qual produz Fe²⁺ e radicais hidroxila. A foto-atividade da espécie predominante em pH superior a 4,0, Fe(OH)₂⁺, não foi quantificado segundo Spuhler, Rengifo-Herrera e Pulgarin (2010) mas deve ser muito menor do que o da espécie mais fotoativa (FeOH²⁺), segundo este estudo.

A outra forma de gerar radicais hidroxila para oxidação de compostos orgânicos, ocorre pela irradiação UV na presença de íons férrico em meio ácido. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo [Fe(H₂O)₆]³⁺ em pH 0. Na ausência de outros ligantes e com aumento do pH, ocorre hidrólise (Eq. 9), formando espécies hidroxiladas (NOGUEIRA et al., 2007).



Quando complexos férricos são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de

carga ligante-metal, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Eq. 10), formando radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007):



O Fe^{2+} regenerado durante irradiação reage com o peróxido de hidrogênio, dando sequência à reação de Fenton (Eq. 3). A combinação da reação de Fenton com irradiação é denominado processo foto-Fenton.

Com relação aos processos Fenton e foto-Fenton a distinção dos mesmos em relação a novos processos desenvolvidos e conhecidos como Fenton modificado ou ainda processos do tipo Fenton ou Fenton-like é importante (Tabela 7).

Tabela 7- Diferenciação entre processos Fenton, foto-Fenton e tipo-Fenton.

Processo	Descrição
Fenton	Ocorre através da combinação do oxidante H_2O_2 e sais de Fe^{2+} para geração de HO^{\bullet} .
Foto-Fenton	Combinação de H_2O_2 , sais de Fe^{2+} e radiação UV para geração de HO^{\bullet} .
Tipo-Fenton	São relacionados ao processo Fenton mas com alguma modificação, como: complexos de Fe^{3+} , catalisador suportado, utilização de outros metais de transição como cromo ou cobre.

Fonte: REINA (2013)

Apesar de serem eficientes processos de degradação de compostos orgânicos biorefratários em matrizes aquosas, os tratamentos Fenton e foto-Fenton podem sofrer inibição na presença de íons inorgânicos (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Isso ocorre pela reação destes íons com ferro, produzindo complexos menos reativos, os quais diminuem a eficiência global do processo. Sintetizando, na presença destes ânions a velocidade da reação de H_2O_2 com íons ferrosos é diferente (BOUASLA; ISMAIL; SAMAR, 2012).

Segundo Rodríguez (2003), o poder de eliminação dos radicais hidroxila é particularmente forte para os íons bicarbonato e fosfato. No entanto, esta eliminação pode

ser reduzida durante a degradação dos poluentes orgânicos pelo processo Fenton, através da necessidade de aplicação desta técnica em pH moderadamente baixo, uma vez que o íon interferente (HCO_3^-) é eliminado na forma de dióxido de carbono.

De Laat, Le e Legube (2004), afirmam que os possíveis efeitos de ânions inorgânicos como (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) na velocidade de reação global do processo Fenton está relacionada com (i) a ocorrência de reações de complexação com Fe(II) ou Fe(III) as quais podem afetar a distribuição e reatividade das espécies de ferro, (ii) reações de precipitação de fosfato, as quais conduzem para uma diminuição da atividade do ferro(III) dissolvido, (iii) consumo dos radicais hidroxila e formação de radicais inorgânicos menos reativos (Cl^{\bullet} , Cl_2^{\bullet} e SO_4^{\bullet}) e (iv) reações de oxidação envolvendo estes radicais inorgânicos. A Tabela 8 apresenta algumas reações dos íons cloreto e sulfato.

Tabela 8- Reações adicionais que ocorrem na presença dos íons cloreto e sulfato durante processo Fenton/foto-Fenton.

Equação	Reações	Constante
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	$2,88 \text{ mol L}^{-1} (\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
12	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$	$6,61 \text{ mol L}^{-1} (\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
13	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$	$10,47 \text{ mol L}^{-2} (\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
14	$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}\cdot^-$	$4,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
15	$\text{ClOH}\cdot^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
16	$\text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\cdot^-$	$8,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
17	$\text{Cl}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
18	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$4,1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
19	$\text{Cl}^\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	$5,9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
20	$\text{Cl}_2\cdot^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
21	$\text{Cl}^\cdot + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	2,41 V
22	$\text{Cl}_2\cdot^- + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	2,09 V
23	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4$	$2,29 \times 10^1 \text{ mol L}^{-1} (\text{I} = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
24	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	$3,89 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} (\text{I} = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
25	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$4,47 \times 10^3 \text{ mol L}^{-2} (\text{I} = 0,1 \text{ mol L}^{-1})$
26	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
27	$\text{HSO}_4^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
28	$\text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$	$1,2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
29	$\text{SO}_4\cdot^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3,0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
30	$\text{SO}_4\cdot^- + 1\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,43 V

Fonte: DE LAAT; LE; LEGUBE, (2004); DENG; MUNIZ; MA, (2012).

As equações 11-13 e 23-25 envolvem reações de complexação das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , com os íons Cl^- e SO_4^{2-} , respectivamente. As equações 14, 26 e 27 representam reações de eliminação dos radicais hidroxila na presença de altas concentrações de íons cloreto e sulfato, com a formação de radicais inorgânicos menos reativos. Estes radicais cloreto e sulfato menos reativos decompõem o peróxido de hidrogênio (equações 17, 18 e 28), ou então oxidam Fe^{2+} (equações 19, 20 e 29), aumentando o consumo destes reagentes.

Segundo Caregnato et al. (2013), o efeito de íons Cl^- na degradação de poluentes é um importante fator a ser considerado, já que o mesmo pode eliminar os radicais HO^\bullet e Cl^\bullet provenientes dos POA, para formar $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, e ser capaz de complexar o íon Fe^{3+} no processo foto-Fenton. Ambos efeitos reduzem o rendimento da atividade oxidante.

Os compostos orgânicos também podem reagir com átomos de cloro e radicais $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, produzindo alterações na via foto-oxidativa e formação de produtos clorados tóxicos indesejáveis. Na presença de altas concentrações de ânions cloreto, a velocidade de formação e a reatividade do radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ tornam-se importantes para avaliação da eficiência do POA (CAREGNATO et al., 2013).

O radical sulfato $\text{SO}_4^{\bullet-}$ também pode reagir com compostos orgânicos em sistemas aquosos e trata-se de uma espécie altamente oxidante. No entanto, suas constantes de velocidade de segunda ordem para reação com orgânicos são muitas vezes mais baixas do que HO^\bullet (DÍAZ et al., 2010).

1.4 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

Coagulação-floculação é um dos processos físico-químicos de separação sólido-líquido mais amplamente utilizado, o qual remove sólidos suspensos e dissolvidos, colóides e matéria orgânica presentes no esgoto de forma simples e eficiente. É amplamente usado para o tratamento de diversos tipos de efluentes, como o de indústrias de óleo de palma, têxteis, papel e celulose, águas residuais oleosas, chorume de aterro sanitário e outras (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Partículas coloidais encontradas em efluentes têm dimensões de 1 a 1.000 nm e carga superficial negativa, de modo que a repulsão entre estas cargas é maior do que a atração. Cargas elétricas presentes sobre as superfícies dos colóides responsáveis pela sua estabilidade podem ser adquiridas através de imperfeições na estrutura cristalina, ionização dos grupos carboxila ($R-COO^-$) e amina ($R-NH_3^+$) em proteínas, como função do pH, ou da adsorção de íons da solução na superfície das mesmas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Devido ao tamanho micrométrico das partículas coloidais e uma estabilidade proporcionada na repulsão das cargas elétricas superficiais negativas, a aglutinação e formação de partículas maiores é um desafio para obtenção da separação sólido-líquido (PEGORARO, 2015; DUAN; GREGORY, 2003).

A coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais, de modo a promover o crescimento das mesmas, como resultado de suas colisões, através da utilização de coagulantes químicos, já que tais partículas não podem ser removidas por sedimentação em um curto período de tempo por ação da gravidade (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

O método físico-químico de coagulação-floculação é explicado em termos de dois mecanismos distintos: neutralização das cargas negativas dos colóides por produtos de hidrólise catiônica, seguido pela incorporação das impurezas em um precipitado hidróxido amorfo, formando grandes aglomerados de partículas desestabilizadas, as quais são capazes de serem separadas através da gravidade, em um processo conhecido como floculação (GHAFARI; AZIZ; BASHIR, 2010; GOHARY; TAWFIK; MAHMOUD, 2010; TZOUPANOS; ZOUBOULIS, 2008) seguido por sedimentação.

No processo de coagulação, quando o coagulante é adicionado ao efluente, ocorre uma redução das forças que tendem a manter as partículas coloidais separadas ou até

mesmo a anulação destas forças de repulsão, por meio dos mecanismos descritos acima (VAZ, 2009). Quando o íon metálico proveniente de um sal inorgânico comumente utilizado como coagulante (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), é adicionado ao efluente a ser tratado nas corretas condições de dosagem e pH, formam-se cátions de alta valência no interior da solução, e estes podem interagir fortemente com os coloides negativos, originando uma desestabilização e conseqüente coagulação (DUAN; GREGORY, 2003). Os cátions assim produzidos na solução reduzem o seu potencial zeta até próximo à zero (MORADI; GHANBARI, 2014) permitindo a aproximação e aglomeração das partículas e formação dos flocos. Desse modo, os flocos formados poderão ser separados por sedimentação gravitacional, flotação ou filtração. A coagulação ocorre em um curto espaço de tempo, podendo variar de décimos de segundo a um período da ordem de 100 segundos (TZOUPANOS; ZOUBOULIS, 2008). O tratamento físico-químico por coagulação seguido de precipitação química envolve reações químicas, sendo a teoria dessas reações complexas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Na literatura, os termos coagulação e floculação são definidos de formas diferentes. Dentre elas, pode-se destacar Borchate, Kulkarni e Kore (2014) que definiram a coagulação como aquele processo obtido por coagulantes que neutralizam as cargas elétricas repulsivas (geralmente negativas) que cercam as partículas, permitindo-lhes ficarem juntas, obtendo os flocos. Já a floculação seria o processo obtido por floculantes, os quais facilitam a aglomeração das partículas coaguladas para formar flocos maiores e assim acelerar a sedimentação gravitacional. Teh et al. (2016) definiram a coagulação como a desestabilização das suspensões, dando origem a agregações e o termo floculação é utilizado para descrever o processo no qual as partículas desestabilizadas são induzidas a fazer contato, e como resultado formam-se agregados maiores.

De acordo com Santos (2001), a formação dos flocos ocorre em três etapas distintas: coagulação/precipitação, floculação, e separação de partículas (sedimentação ou flotação e filtração). Após a coagulação, as partículas com tamanho variando entre 0,5 e 5 μm são chamadas de partículas primárias. Na etapa seguinte, floculação, os flocos maiores formados com tamanho de 100 a 500 μm são capazes de sedimentar. Segundo Ramphal e

Sibiya (2014), a distribuição do tamanho das partículas dos flocos é um importante modelo e parâmetro de controle durante a coagulação-floculação.

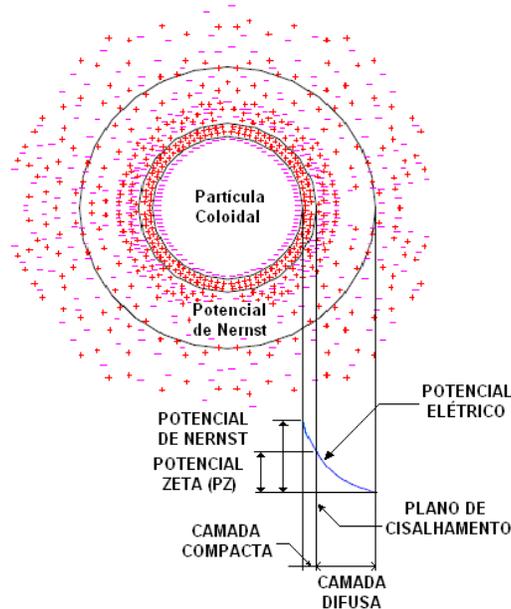
Pelo que foi apresentado anteriormente, coagulantes catiônicos fornecem cargas elétricas positivas para reduzir a carga negativa (potencial zeta) dos colóides. Potencial zeta é portanto uma medida da estabilidade de uma partícula e indica o potencial necessário para romper a película protetora de íons, que rodeiam a partícula. Do ponto de vista eletrostático, a coagulação é a redução do potencial zeta pela adição de íons específicos. Observa-se que a coagulação ocorre quando a adição de um eletrólito catiônico abaixa o potencial zeta, pois o eletrólito reduz as forças repulsivas das partículas coloidais, permitindo que a ação das forças atrativas de van der Waals promovam a aglutinação. Também é importante apontar neste momento, que as dosagens de eletrólitos dependem da concentração dos colóides (DI BERNARDO; COSTA, 1993).

No tratamento de efluentes muitas das partículas em suspensão são de natureza coloidal. Segundo Hassemer (2000), os sistemas coloidais podem ser classificados em hidrofóbicos ou instáveis (argilas, microrganismos e óxidos metálicos) e hidrófilos ou estáveis (proteínas, amidos, sabões, detergentes sintéticos). A estabilidade depende da resultante final das forças de atração e repulsão que agem entre as moléculas. Entre as propriedades dos colóides que influenciam na coagulação estão, portanto, envolvidas a hidrofobia, a hidrofília e a mobilidade eletroforética.

No meio aquático as dispersões coloidais mais comumente encontradas são as emulsões (dispersão líquido-líquido) e as suspensões (dispersão sólido-líquido) (MÁXIMO, 2007).

Quando a superfície do colóide fica carregada, alguns íons de carga contrária (contra-íons) aderem à superfície. Os íons são mantidos na superfície por forças de atração eletrostáticas e forças de Van der Waals (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016). Como a superfície da partícula é negativa há um acúmulo de íons positivos na região de interface sólido-líquido, formando desse modo a dupla camada elétrica, também denominada camada compacta. Íons negativos se aproximam da camada compacta e atraem íons positivos, resultando a camada difusa, que engloba a primeira. Este modelo foi proposto por Stern em 1924 e, pode ser utilizado para descrever a distribuição do potencial elétrico na superfície coloidal, de acordo com a Figura 6 (MÁXIMO, 2007).

Figura 6- Configuração esquemática da dupla camada elétrica.



Fonte: PAVANELLI (2001).

Existe uma concentração elevada de íons positivos e íons negativos próximos à superfície do colóide (Figura 6), também denominada camada de Stern (camada compacta), a partir da qual se forma a camada difusa, na qual a concentração de íons é menor, e incapaz de formar uma dupla camada compacta devido à agitação térmica das espécies. O potencial elétrico criado pela presença do colóide diminui com a distância, a partir da superfície do mesmo (Figura 6), onde é máximo e denominado potencial de Nerst.

Segundo Stern existe uma distância mínima entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária (positivos), no qual o potencial elétrico decresce linearmente. Em seguida, há uma diminuição exponencial passando pela fronteira entre a camada compacta e a difusa, local denominado potencial Zeta, que está associado à aplicação da diferença de potencial em uma amostra de líquido contendo colóides negativos de tal forma que certa porção do meio, em torno da partícula, caminha junto com esta ao eletrodo positivo, caracterizando o plano de cisalhamento (DI BERNARDO, 1993). O potencial Zeta é comumente medido em operações nas estações de tratamento de esgoto (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

Resumindo, o processo de tratamento químico com sais metálicos envolve três operações unitárias: uma de mistura rápida, uma etapa lenta de floculação e a última etapa

de sedimentação. No início, os produtos químicos são adicionados e completamente dispersos em toda água residual, permitindo o contato rápido entre coagulante e partículas coloidais. Se a mistura for insuficiente, o coagulante não será uniformemente disperso e conseqüentemente, uma grande quantidade de massa líquida não será coagulada.

As partículas coaguladas são então reunidas via floculação por choques entre as partículas formadas anteriormente, de modo a produzir outras de volume e densidade muito maiores, agora chamadas de flocos. Finalmente, os materiais sólidos ou flocos, que são as impurezas que se deseja remover são separados em uma unidade clarificação por gravidade.

1.5 INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

Um antigo processo utilizado no tratamento biológico de águas residuárias é conhecido como digestão anaeróbia, o qual envolve a decomposição biológica da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigênio molecular. Como resultado da conversão anaeróbia, vários produtos finais são obtidos, incluindo dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) de elevado potencial energético (WISZNIOWSKI et al., 2006). O tratamento é adequado para efluentes de elevadas cargas orgânicas, como os chorumes provenientes de aterros jovens.

Os sistemas de tratamento biológico da fase líquida, muito utilizados em países de clima tropical como o Brasil, Colômbia e outros de favoráveis condições climáticas, também situados na América Latina como o México, são os reatores anaeróbios conhecidos internacionalmente como reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors*) (CHERNICHARO et al., 2015; SILVA et al., 2012).

Muitos processos anaeróbios tem mostrado serem eficientes no tratamento de chorume de aterro sanitário. Liu et al. (2011) utilizaram um biorreator de leito de lodo granular expandido (reator EGSB) para tratar chorume contendo altas concentrações de cálcio em condições mesofílicas (35 °C), alcançando eficiência de remoção de DQO de 90%. Bohdziewicz, Neczaj e Kwarciak (2008) utilizando um biorreator anaeróbio de membrana obtiveram remoções de DQO superiores a 90% no tratamento de uma mistura

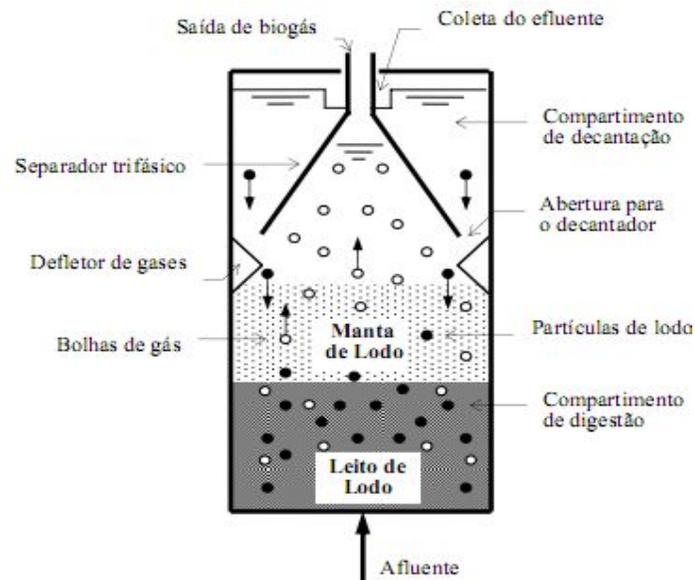
contendo até 20% (v/v) de chorume diluído com esgoto sintético, ou quando utilizada uma mistura tratada em um TRH de 2 dias e COV de até 2,5 kg DQO m⁻³ d⁻¹.

Uma ressalva sobre os processos de tratamento biológico do chorume é que os mesmos são eficazes no tratamento de chorume jovem, podendo ser ineficazes quando o tratamento a ser considerado é o de chorume de aterro antigo (SIVAN; LATHA, 2013).

No início de operação do reator UASB, há um período espontâneo de imobilização do lodo (entre 2 e 8 meses). Após este período, há a formação de um leito de lodo granular (Figura 7) extremamente denso, com elevada propriedade de sedimentação (CHONG et al., 2012). Segundo Liu et al. (2011), a biomassa granular proveniente de reatores anaeróbios apresenta maior quantidade de microrganismos por espaço do que aquelas que se encontram na forma floculenta.

Além disso, acima do leito de lodo há uma zona de manta de lodo (Figura 7), de crescimento difuso e na qual as partículas sedimentam lentamente, na qual as reações biológicas ocorrem ao longo de ambas às regiões (CHONG et al., 2012).

Figura 7- Representação esquemática de um reator UASB.



Fonte: (CHERNICHARO, 1997).

Wang et al. (2012) combinaram processos de tratamento incluindo reações de Fenton, filtro biológico anaeróbico (BANF) e filtro biológico aerado (BAF) em dois estágios

para remoção de DQO, nitrogênio total e amônia de chorume de aterro sanitário. O tratamento gerou um efluente com concentrações de DQO $< 70 \text{ mg L}^{-1}$, nitrogênio total $< 40 \text{ mg L}^{-1}$ e amônia $< 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Vilar et al. (2011b) aplicaram o processo foto-Fenton no tratamento de chorume, visando o aumento de sua biodegradabilidade, seguido de um acoplamento com um processo biológico. Houve uma boa remoção biológica de nitrogênio com auxílio de um processo de dois estágios: nitrificação aeróbia de amônia para nitrito e posteriormente para nitrato, seguido por desnitrificação anóxica de nitrato para nitrito, óxidos nítricos e nitrosos e gás nitrogênio, usando uma fonte externa de carbono.

Os pré-requisitos para o lançamento de chorume em corpos d'água naturais são a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal (CASTRILLÓN et al., 2010). Devido a sua natureza complexa, como a presença de substâncias perigosas e tóxicas e com baixa razão DBO/DQO, os processos biológicos aplicados como única forma de tratamento a este tipo de efluente são limitados. Processos químicos são recomendados para o tratamento da fração líquida gerada na decomposição do lixo doméstico, como pré-tratamento ou pós-tratamento, com base na qualidade química do lixiviado (MORADI; GHANBARI, 2014).

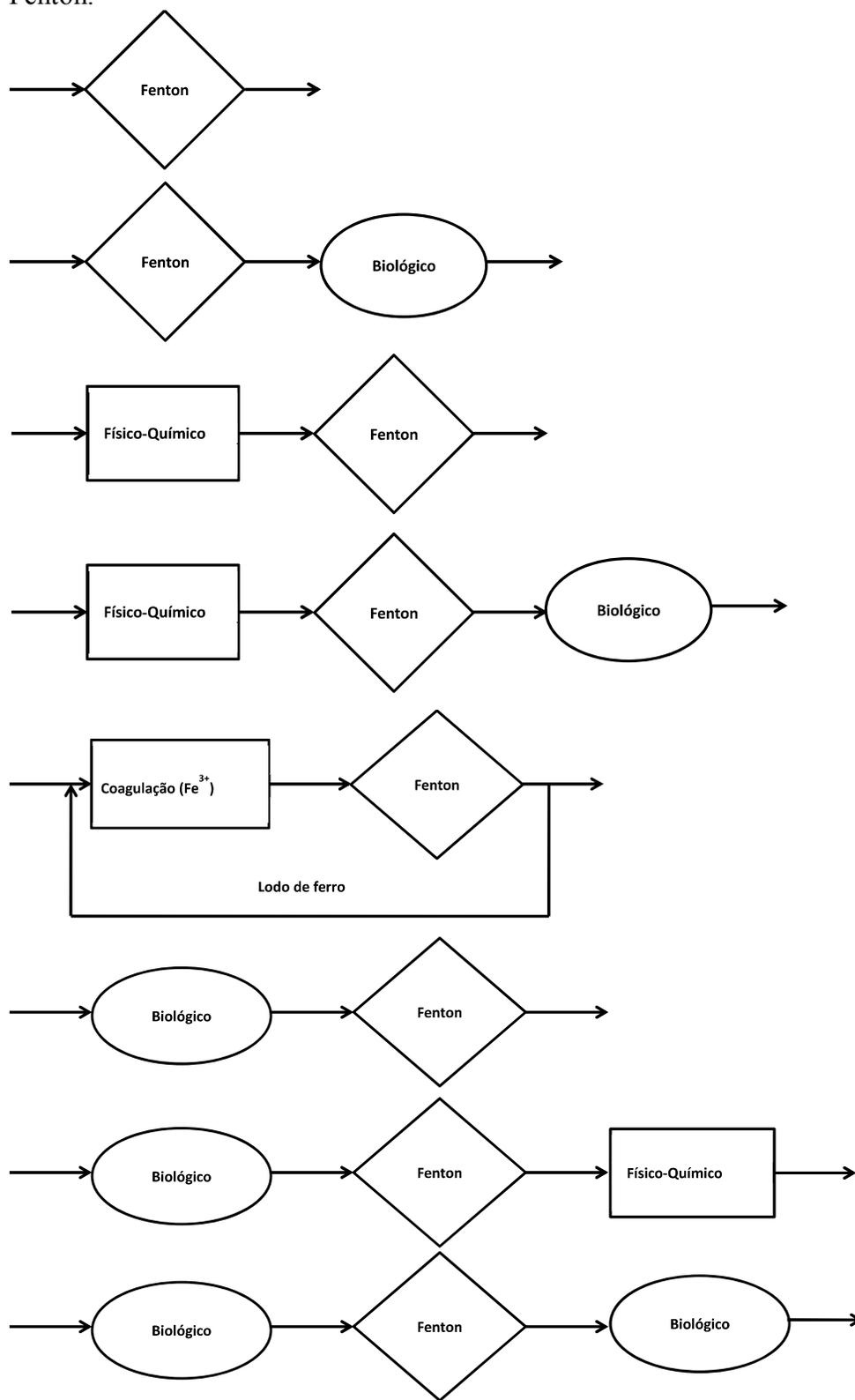
Por outro lado, processos químicos, como os POA, embora eficientes na remoção de compostos orgânicos solúveis, se aplicados isoladamente, podem ocasionar altos custos de tratamento devido ao alto consumo de energia (luz ultravioleta) e/ou reagentes (ozônio e peróxido de hidrogênio) (ESPLUGAS et al., 2002). O acoplamento é uma grande tendência para sanar as limitações de cada processo. Por exemplo, a combinação de POA e biológicos no tratamento do chorume, somado a possibilidade de uso da radiação solar como fonte de energia (processos foto-Fenton e fotocatalise heterogênea), pode reduzir os custos do tratamento, obtendo boas eficiências de degradação.

A aplicação de um pré-tratamento biológico ao processo Fenton ou foto-Fenton, quando os efluentes envolvidos forem os chorumes jovens ou aqueles com elevado percentual de compostos orgânicos biodegradáveis, é extremamente indicado, uma vez que os poluentes já citados serão desta forma, economicamente removidos (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Reatores anaeróbios UASB são processos de alta eficiência para tratamento de chorume de aterro sanitário, com diferentes cargas orgânicas e tempos de retenção hidráulica (CASTRILLÓN et al., 2010).

A escolha de um adequado tratamento para o chorume de aterros sanitários deve levar em consideração vários fatores como: a eficiência requerida, a disposição final que será dada ao efluente tratado, custos de operação, características do poluente e a complexidade operacional. Alguns tratamentos sequenciais aplicados ao chorume, baseados na reação de Fenton, são apresentados na Figura 8. Conforme ilustrado, é possível ter diferentes categorias de tratamento: processo Fenton aplicado diretamente ao chorume bruto, processo Fenton como pré-tratamento antes do tratamento biológico, tratamento Fenton precedido por tratamento físico-químico, eventualmente seguido por tratamento biológico, e finalmente, processo Fenton precedido por tratamento biológico, ocasionalmente seguido de algum tratamento físico-químico ou biológico (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Figura 8- Alguns tratamentos sequenciais aplicados ao chorume, baseados na reação de Fenton.



Fonte: DENG; ENGLEHARDT, (2006).

A aplicação direta do processo Fenton, ou como um pré-tratamento para o processo biológico, é apropriado para chorume maduro (com baixas relações DBO/DQO) e elevada fração de constituintes orgânicos refratários de alta massa molar.

Pouran, Aziz e Daud (2015) mencionam que a maioria dos compostos aromáticos de alta massa molar são resistentes à biodegradação, ou seja, são recalcitrantes, sendo o grau de recalcitrância dependente da sua estrutura molecular. Além disso, relatam que compostos de maior massa molar apresentam maior hidrofobicidade, persistindo por maior tempo no ambiente do que compostos hidrofílicos, que são mais biodegradáveis e passíveis de serem tratados biologicamente. Devido as grandes quantidades de moléculas aromáticas recalcitrantes de alta massa molar presentes no chorume, este apresenta uma baixa biodegradabilidade. Segundo Klammerth et al. (2011), substâncias húmicas são substâncias orgânicas de ocorrência natural proveniente de transformações microbiológicas e químicas de detritos orgânicos. São classificados como ácidos húmico, fúlvico e humina, segundo sua solubilidade, e se comportam como coloides, apresentando grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxilas, amino e amida, o que os torna uma estrutura complexa de difícil biodegradação.

Uma sequência bastante adotada para tratar chorume nos esquemas da Figura 8 é um pré-tratamento físico-químico de coagulação-floculação-decantação, seguido do processo Fenton. Eficiências de remoção de DQO para coagulação entre 10 e 80% têm sido obtidas (MORADI; GHANBARI, 2014; VELI; OZTÜRK; DIMOGLO, 2008; VEDRENNE et al., 2012), as quais dependem da espécie de coagulante utilizada, dose de coagulante adotada, pH e das características dos chorume. Vale ressaltar que o tratamento por coagulação favorece a remoção de compostos de alta massa molar presentes no chorume (DENG et al., 2007).

Quando a coagulação com sais de ferro (III) for adotada como pré-tratamento ao processo Fenton, uma parte do lodo gerado nesta última etapa pode ser recirculado para o tanque de coagulação, visando aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica, reduzindo o consumo do coagulante além dos custos necessários para a gestão do lodo.

A utilização do tratamento biológico como um pré-tratamento ao processo Fenton é indicado quando o chorume é jovem e possui uma grande parcela de compostos orgânicos biodegradáveis, favorecendo a redução dos custos operacionais.

Por outro lado, para o penúltimo esquema apresentado na Figura 8, um pós-tratamento físico-químico como a adsorção em carvão ativado para redução da matéria orgânica do efluente Fenton pode ser empregado, já que a fração líquida tratada por este POA apresenta uma elevada fração de compostos orgânicos de baixa massa molar (DENG; ENGLEHARDT, 2006). A Tabela 9 apresenta um comparativo de técnicas físico-químicas e biológicas, como eficientes métodos de tratamento em função das diferentes idades dos chorumes (AZIZ et al., 2014).

Tabela 9- Eficiência das técnicas de tratamento de chorume em função da idade.

Nº	Tipo de tratamento	Idade do chorume (anos)		
		Jovem (<5)	Médio (5 a 10)	Velho (>10)
1	Tratamento combinado com esgoto doméstico	Bom	Satisfatório	Ruim
2	Reciclagem*	Bom	Satisfatório	Ruim
3	Processo aeróbio	Bom	Satisfatório	Ruim
4	Processo anaeróbio	Bom	Satisfatório	Ruim
5	Coagulação/floculação	Ruim	Satisfatório	Satisfatório
6	Precipitação química**	Ruim	Satisfatório	Ruim
7	Adsorção	Ruim	Satisfatório	Bom
8	Oxidação	Ruim	Satisfatório	Satisfatório
9	Stripping	Ruim	Satisfatório	Satisfatório
10	Troca iônica	Bom	Bom	Bom
11	Microfiltração	Ruim	-	-
12	Ultrafiltração	Ruim	-	-
13	Nanofiltração	Bom	Bom	Bom
14	Osmose Reversa	Bom	Bom	Bom

Fonte: (AZIZ et al., 2014).

* Trata-se de uma técnica bastante utilizada em aterros, e que consiste em reciclar o chorume de volta em uma ponta deste, por ser uma opção menos dispendiosa de tratamento (ABBAS et al., 2009).

** Método de tratamento de águas e efluentes que visa à remoção de compostos orgânicos não-biodegradáveis, amônia e metais tóxicos dissolvidos, através da adição de produtos químicos, que leva a uma reação química com formação de partículas sólidas, que podem ser removidas por sedimentação (TAVARES, 2011).

Pode ser observado que quando os chorumes são jovens ou recentes (< 5 anos) processos de tratamento biológicos são eficazes, mas ineficazes para chorumes de aterro mais velhos (> 10 anos de idade) (Tabela 9). Por outro lado, os métodos físico-químicos são recomendados para o tratamento de chorumes mais velhos e pouco indicados para o tratamento de chorumes jovens.

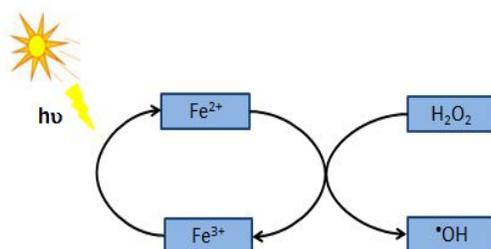
Neste contexto, conhecer a composição química do chorume é muito importante, pois a escolha do método de tratamento dependerá destas características. Por exemplo, o tratamento biológico do chorume é viável quando este é proveniente de um aterro jovem, ou seja, quando o conteúdo de material orgânico biodegradável é elevado, apesar de que altas concentrações de nitrogênio amoniacal e componentes do tipo húmicos podem ser inibitórias ou tóxicas (LOZADA, 2010). Da mesma forma, o processo de coagulação-floculação com cloreto férrico ou compostos a base de alumínio são melhores aplicados para remover compostos de elevada massa molar que representam a maior parte da matéria orgânica de chorumes estabilizados brutos ou aqueles pré-tratados biologicamente (DBO/DQO < 0,1) (BAIG et al., 1996).

Tecnologias de filtração em membrana tais como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa são atualmente utilizadas para tratamento de chorume (Tabela 9). Dentre elas, a osmose reversa tem uma melhor eficiência de descontaminação e parece ser a tecnologia mais promissora. No entanto, aspectos negativos relativos ao seu uso são: saturação da membrana, o que requer extensos pré-tratamentos ou limpezas químicas encurtando a sua vida útil e diminuição da produtividade do tratamento; geração de grandes volumes de concentrados tóxicos que demandam posterior tratamento para degradação (SOUSA, 2010), os elevados custos de investimento e consumo de energia (ROCHA et al. 2011).

1.6 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO FOTO-FENTON DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

O emprego da reação foto-Fenton em processos de tratamento de uma variedade de efluentes teve início a pouco mais de duas décadas já que a descoberta da combinação da reação Fenton com radiação UV/visível aumenta a velocidade da degradação de poluentes orgânicos (Eq. 10) (MACHULEK JR et al., 2012, TORRADES et al., 2003, HUSTON; PIGNATELLO, 1999). A presença de radiação UV proporciona tanto a formação de radicais hidroxila adicionais como também uma rápida regeneração de íons Fe^{2+} através da fotoredução dos íons Fe^{3+} , os quais atuam como catalisadores na decomposição do H_2O_2 (Figura 9). Neste processo, é esperado que o aumento da concentração de Fe^{2+} proporcione um aumento na velocidade da reação global (URMI; KURNY; GULSHAN, 2015).

Figura 9- Representação esquemática do processo foto-Fenton.



Fonte: JURADO (2009).

No processo foto-Fenton a quantidade de Fe^{2+} adicionada para o tratamento da água residuária pode ser bastante reduzida em relação às doses empregadas no processo Fenton, devido à regeneração do Fe^{2+} por fotólise. Na ausência do peróxido de hidrogênio a concentração de Fe^{2+} pode aumentar de 30% através da regeneração fotolítica (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Visto que o tratamento do chorume de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton requer uma concentração adequada de ferro para iniciar a reação apropriadamente, já que o processo de degradação fotoquímica é inibido quando um excesso do íon Fe^{2+} é usado, devido à competição destes íons com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila, a determinação da melhor concentração de Fe^{2+} foi realizada neste estudo, já que a mesma

poderá diferir de outros estudos, devido a variação na composição do chorume das diferentes localidades.

Morais e Zamora (2005) para um chorume com uma DQO inicial de 5200 mg L^{-1} e adotando um tempo de reação de 60 minutos aplicaram $10 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 a um pH de 2,8 e, alcançaram 58% de remoção de DQO através do processo foto-Fenton. Kim, Geissen e Vogelpohl (1997) obtiveram 70% de remoção de DQO também utilizando processo foto-Fenton no tratamento de chorume a um pH de 3,0 com as dosagens de $56 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e tempo de reação de 120 minutos e com uma razão molar de DQO: H_2O_2 =1:1 e efluente com uma DQO inicial de 1150 mg L^{-1} .

Rocha et al. (2011) avaliaram quatro diferentes concentrações de Fe^{2+} (20, 40, 60 e 80 mg L^{-1}) visando determinar a concentração ideal do catalisador em um processo foto-Fenton de mineralização da matéria orgânica presente no chorume. Observaram que para a menor concentração de ferro avaliada, a geração de radicais hidroxila é baixa, comprovado por uma menor velocidade de reação e de consumo de H_2O_2 . Perceberam ainda a ocorrência de um período de indução para esta concentração, já que praticamente nenhuma mineralização ocorreu em um primeiro período de reação. Estes mesmos autores, observaram que o aumento da concentração de ferro aumentava a eficiência do processo de mineralização até uma certa concentração do catalisador. Tal comportamento foi justificado pelo fato de uma determinada concentração do catalisador ser capaz de absorver toda radiação, ocorrendo a regeneração fotocatalítica de íons ferrosos a partir de íons férricos de forma rápida, os quais reagem rapidamente com peróxido de hidrogênio, produzindo radicais hidroxila. Eles determinaram que a concentração ideal de ferro foi de 60 mg L^{-1} . Contudo, vale destacar que a concentração do catalisador depende da geometria do reator bem como composição da matriz avaliada.

Segundo Vedrenne et al. (2012) doses elevadas de sais de ferro podem iniciar fenômenos de coagulação-floculação fato este que aumenta a turbidez da solução, dificultando ainda mais a penetração da radiação, que já é dificultada pela coloração escura do chorume, assim a matéria suspensa afeta na transmissão da radiação UV, seja por absorção ou dispersão, evitando que a mesma atinja as espécies reativas, afetando a eficiência de remoção do material orgânico. Badawy, Ghaly e Gad-Allah (2006) ao avaliar o tratamento de pesticidas organofosforados pelo processo foto-Fenton, observaram que a

adição de maiores quantidades de ferro do que a da razão 1:50 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$), resulta em uma turbidez marrom que dificulta a absorção da radiação ultravioleta necessária para fotoredução do íon Fe^{3+} , além de causar a reação de Fe^{2+} com radicais HO^\bullet .

Conforme foi dito anteriormente um excesso de íons Fe^{2+} na solução faz com que estes e os compostos orgânicos estejam disponíveis para reagirem com os radicais hidroxila, consumindo-os (Equação 4), reduzindo a eficiência de remoção de matéria orgânica (MOHAJERY et al., 2010).

Conforme Umar, Aziz e Yusoff (2010), o pH é um dos muitos fatores que limitam a performance dos processos Fenton, pois altera a especiação do ferro e afeta a decomposição do H_2O_2 .

Em um pH entre 3,0 e 4,0, a espécie dominante em solução é $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ para comprimentos de onda de 290 – 400 nm. Para esta mesma região, um complexo binuclear $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ também absorve e produz radicais hidroxila por fotólise (PROUSEK, 1995). O processo redox que ocorre na irradiação dos hidroxocomplexos de Fe(III) e formação de ferro ferroso apresentará rendimento quântico dependente do comprimento de onda da radiação bem como da composição química da solução, que pode variar amplamente (Tabela 10), dependendo da matriz e das condições adotadas no tratamento. Nesta mesma tabela observa-se que a presença de eliminadores de radicais hidroxila na solução, fato este que altera a espécie de ferro em solução, provoca uma grande redução do rendimento quântico, o qual é apenas o dobro do rendimento quântico quando a disponibilidade do hidroxocomplexo de Fe^{3+} na solução é pequena (10 %). Assim, de acordo com os dados de Kolár (2008) o rendimento quântico é maior quanto menor for o comprimento de onda da radiação.

Tabela 10- Rendimentos quânticos de formação de Fe^{2+} para diferentes soluções de Fe^{3+}

	λ (nm)	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Referências
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,010	LANGFORD; CAREY (1975)
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ Presença eliminadores de $\bullet\text{OH}$	313	0,140	FAUST; HOIGNÉ (1990)
	360	0,017	
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	313	0,080	MAZELLIER; MAILHOT;
92% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	360	0,055	BOLTE (1997)
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	313	0,020	MAZELLIER; MAILHOT;
10% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	365	0,008	BOLTE (1997)

Fonte: KOLÁR (2008).

Ambas reações Fenton e foto-Fenton são inibidas pela presença de íons inorgânicos no meio reacional, fato este que não deve ser ignorado.

A interferência causada por ânions em diferentes matrizes tratadas utilizando o processo foto-Fenton deve ser avaliada, pois não existe unanimidade em relação à espécie que mais inibe no processo considerando as diferentes matrizes.

Em uma série de experimentos realizados com os ânions cloreto, fosfato, sulfato e nitrato adicionados em soluções contendo três pesticidas, Soler et al. (2009) verificaram que a degradação desta matriz pelo processo foto-Fenton, utilizando um planejamento fatorial 2^n (ausência ou presença do ânion) para cada experimento, teve o ânion fosfato como o que mais inibiu no processo. No entanto, foi constatado que o efeito inibitório causado pelo ânion cloreto foi ofuscado pelo forte efeito inibitório do fosfato. Este último efeito causado pelo cloreto, foi atribuído a formação do radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ produzido tanto pela fotólise do complexo FeCl^{2+} , o qual reduz a eficiência de produção dos radicais hidroxila, tanto pela reação dos íons cloreto com radicais hidroxila, que também diminuiu a eficiência do processo.

De Latt, Le e Legube (2004) estudando a velocidade de decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} em pH 2,0 na presença dos ânions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) usando processo Fenton em água livre de orgânicos, concluíram que a mesma depende da natureza dos contra-íons de sais inorgânicos bem como de suas concentrações. Neste estudo, a presença de perclorato e nitrato conduziram a uma mesma velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, a qual é maior do que a apresentada pelo ânion Cl^- , todos a 100 mM, um

resultado já esperado, uma vez que aqueles dois ânions não formam complexos com Fe^{3+} e não reagem com radicais hidroxila. Observando a velocidade de decomposição para duas concentrações diferentes de Cl^- e SO_4^{2-} verificaram que para maior concentração de ambos os ânions, ocorre uma redução na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio devido a complexação do Fe^{3+} por Cl^- ou SO_4^{2-} ser bem mais provável, quanto maior for a concentração do ânion interferente.

Neste presente estudo, optou-se por avaliar a interferência conduzida ao processo foto-Fenton através da eliminação dos íons sulfato e cloreto por precipitação, o que não é uma tendência dos demais trabalhos da literatura relacionados ao tema.

O acoplamento de processos é indicado no tratamento de efluentes complexos como chorume. Portanto, optou-se por avaliar a combinação de coagulação-floculação e foto-Fenton, e verificar se tal sinergia proporciona uma melhor eficiência de tratamento do que a obtida pela eliminação dos íons interferentes do chorume. Os resultados de outros estudos realizados envolvendo o acoplamento dos processos de coagulação e oxidação Fenton/foto-Fenton são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Acoplamento de coagulação-floculação e reações de Fenton.

Tipo de efluente	Tratamento empregado	Condição	Principais Resultados	Referência
Chorume	Coagulação-floculação com FeCl ₃ e Fenton	Otimização da coagulação utilizando metodologia da superfície de resposta, relacionada aos parâmetros SST e DQO (valores iniciais: 11.280 mg L ⁻¹ e 3940 mg L ⁻¹ , respectivamente). pH ₀ chorume = 6,21, condições ótimas: pH=7,0 e dosagem 1500 mg L ⁻¹ FeCl ₃ . Melhores condições processo Fenton foram obtidas experimentalmente: 80 min reação, 10 mM Fe ²⁺ e 45 mM H ₂ O ₂ .	Coagulação-floculação permitiu remoção 65% DQO e 97% de SST. Processo Fenton alcançou 75% remoção de DQO.	MORADI; GHANBARI (2014)
Chorume estabilizado	Coagulação-floculação com FeCl ₃ e foto-Fenton solar	Determinação experimental da melhor dosagem do coagulante FeCl ₃ foi conduzida em pH 3,0 a partir de um chorume com pH ₀ = 8,04. Concentração ideal do coagulante de 300 mg L ⁻¹ . Processo foto-Fenton ocorreu com as concentrações de 5,5 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ e 630 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ . Condições iniciais: DQO = 14.680 mg L ⁻¹ e CT = 8.089 mg L ⁻¹ .	Coagulação-floculação permitiu remoção de 82 % de CT e 18% DQO, enquanto processo foto-Fenton resultou eficiências de remoção iguais a 81 % para CT e 55% para DQO após 90 kJ L ⁻¹ de irradiação.	VEDRENNE et al. (2012)
Chorume	Processos simultâneos de coagulação-fotoxidação	DQO inicial = 5800 mg L ⁻¹ , pH = 7,6. Para coagulação adotou 500 mg L ⁻¹ de FeCl ₃ e um pH 3,0. Para o processo fotoxidação utilizou 4 h de irradiação.	O processo conjunto permitiu obter 64% remoção de DQO e redução total da cor do chorume.	WANG et al. (2002)

Fonte: Autor

Apesar da eficiência do sistema foto-Fenton na degradação de chorume, algumas limitações desse processo no tratamento desta água residuária tem sido apontadas: *(i)* a cor escura do chorume devido a presença de ácidos húmicos e fúlvicos, além da turbidez da matriz, dificultam a penetração e transmissão da radiação UV, o que influencia negativamente na eficiência do processo irradiado; *(ii)* a presença de íons inorgânicos tais como cloreto e sulfato, oriundos da matriz ou adicionados via reagente Fenton, em altas concentrações podem consumir os radicais $\bullet\text{OH}$ devido ao efeito sequestrador que tais íons proporcionam ou evitar a formação dos mesmos, devido complexarem o ferro em solução.

Assim neste estudo além da possibilidade de verificar o resultado sinérgico da combinação dos tratamentos de coagulação-floculação e foto-Fenton aplicados ao chorume, o mesmo permitirá uma avaliação da interferência causada pelos íons inorgânicos cloreto e sulfato no tratamento desta matriz, por processo foto-Fenton.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar os efeitos da matriz (cor, turbidez e íons inorgânicos - SO_4^{2-} e Cl^-), na mineralização da matéria orgânica contida no chorume gerado no aterro sanitário municipal de Uberlândia-MG, utilizando processo foto-Fenton como etapa isolada ou combinada ao processo de coagulação-floculação-decantação.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos fatores (tipo de íon coagulante – Fe^{3+} ou Al^{3+} e dosagem), na eficiência de remoção de cor, turbidez e COD durante os processos de coagulação-floculação;
- Avaliar a influência da concentração de Fe^{2+} na eficiência de mineralização de chorume durante aplicação do processo foto-Fenton;
- Investigar a influência dos íons cloreto e sulfato de forma isolada ou combinada, na mineralização do chorume bruto pelo processo foto-Fenton;
- Avaliar o acoplamento dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton no tratamento de chorume bruto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Foram utilizados como reagentes de Fenton, solução aquosa $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99,5% m/m Vetec) em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ácido sulfúrico (H_2SO_4 ; 96% m/m Panreac) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 30% m/m Vetec). Para ajuste do pH, foram utilizadas soluções aquosas 3 mol L^{-1} de ácido sulfúrico, ácido nítrico (HNO_3 ; 65% m/m CRQ) e hidróxido de sódio (NaOH , 99% m/m Synth) 1 mol L^{-1} . Para cessar a reação Fenton, foi utilizada solução aquosa 1 mol L^{-1} de sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 99% m/m Vetec).

As soluções padrão utilizadas para a construção de todas as curvas analíticas de calibração: DQO (biftalato de potássio, 99,5% m/m Synth) e ferro total dissolvido ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99% m/m Synth) ou reagentes empregados nas titulações de íons inorgânicos: cloreto (nitrato de prata, 99,8% m/m Synth), nitrogênio amoniacal (H_2SO_4 ; 96% m/m Panreac) ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e da alcalinidade (H_2SO_4 ; 96% m/m Panreac) ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas conforme Standard Methods (CLESCERI et al., 2005), exceto os reagentes utilizados na preparação da curva de peróxido de hidrogênio, onde adotou-se o procedimento descrito em Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

As soluções utilizadas na preparação da curva analítica de determinação do peróxido de hidrogênio foram as seguintes: solução de metavanadato de amônio $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,58 \text{ mol L}^{-1}$; solução estoque de peróxido de hidrogênio 50 mmol L^{-1} , soluções padrões de peróxido de hidrogênio com concentrações entre $0,25$ e 10 mmol L^{-1} . A solução padrão 50 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio foi preparada a partir do H_2O_2 concentrado 30% (m/m), padronizada por titulação utilizando uma solução de permanganato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi previamente padronizada em triplicata com uma massa de $0,1003 \text{ g}$ de oxalato de potássio (VOGEL, 2008).

As soluções padrões de H_2O_2 foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL . Em cada balão foi adicionado $1,0 \text{ mL}$ da solução ácida de metavanadato de amônio $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, com posterior ajuste do menisco. Um branco de reagentes foi preparado da mesma maneira substituindo os padrões de peróxido de hidrogênio por água destilada. A absorbância das amostras foi medida no comprimento de onda de máxima absorção do

complexo formado, 450 nm.

As soluções de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97-102% m/m, F.Marques de Sá) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Proquimios) utilizadas nos experimentos de coagulação foram preparadas na concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o experimento de precipitação dos íons sulfato empregou-se nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99% m/m Vetec, e para o de precipitação dos íons cloreto (nitrato de prata, 99,8% m/m Synth).

3.2 ORIGEM, COLETA, PRESERVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME

As amostras de chorume utilizadas nesta etapa do trabalho são provenientes do aterro sanitário localizado no Distrito Industrial, no município de Uberlândia-MG, gerenciado pela empresa Limpebrás, e foram coletadas no dia 09 de novembro de 2013.

O chorume proveniente do aterro atual de resíduos sólidos urbanos de Uberlândia é gerado na quantidade média de $0,9 \text{ L s}^{-1}$. A quantidade de lixo depositada durante o mês de fevereiro de 2017 foi de 19.740.360 kg de resíduos domiciliares, comerciais e industriais.

As amostras de chorume foram coletadas após seu percurso pela drenagem em manta de polietileno de alta densidade, e direcionamento para tubulação que termina em tanque de fibra com válvula (Figura 10) e, antes de ser encaminhado para o tratamento na ETE Uberabinha, já que o aterro adota a técnica consorciada de envio do chorume conjuntamente com os esgotos domésticos para tratamento. Uma amostra de 50 L de chorume foi coletada utilizando frascos plásticos, seguido do ajuste até $\text{pH} \approx 3$ com H_2SO_4 , conforme Standard Methods (CLESCERI et al., 2005), e refrigeração a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 10- Local de despejo do chorume no interior do aterro sanitário.



Fonte: Autor.

O chorume estudado foi previamente caracterizado, para avaliar conteúdo de matéria orgânica, matéria nitrogenada, metais e alguns íons e constituintes inorgânicos.

3.3 TRATAMENTO DE CHORUME

3.3.1 Experimentos foto-Fenton com radiação artificial

Primeiramente foi feito um conjunto de quatro experimentos (DQO_s de 3800 mg L⁻¹) numa razão mássica de H₂O₂/DQO = 0,53 (fixa) e razão Fe²⁺/DQO variável correspondente a 0,0065; 0,013; 0,028 e 0,053. As razões mássicas de H₂O₂/Fe²⁺ avaliadas foram de 80, 40, 20 e 10 obtidas fixando a concentração de H₂O₂ em 2000 mg L⁻¹ e variando as concentrações de Fe²⁺ em: 25, 50, 100 e 200 mg L⁻¹, respectivamente. As razões mássicas de H₂O₂/Fe²⁺ e Fe²⁺/DQO adotadas foram obtidas baseado em resultados da literatura (SILVA et al., 2013; VILAR et al., 2011a; VILAR et al., 2012).

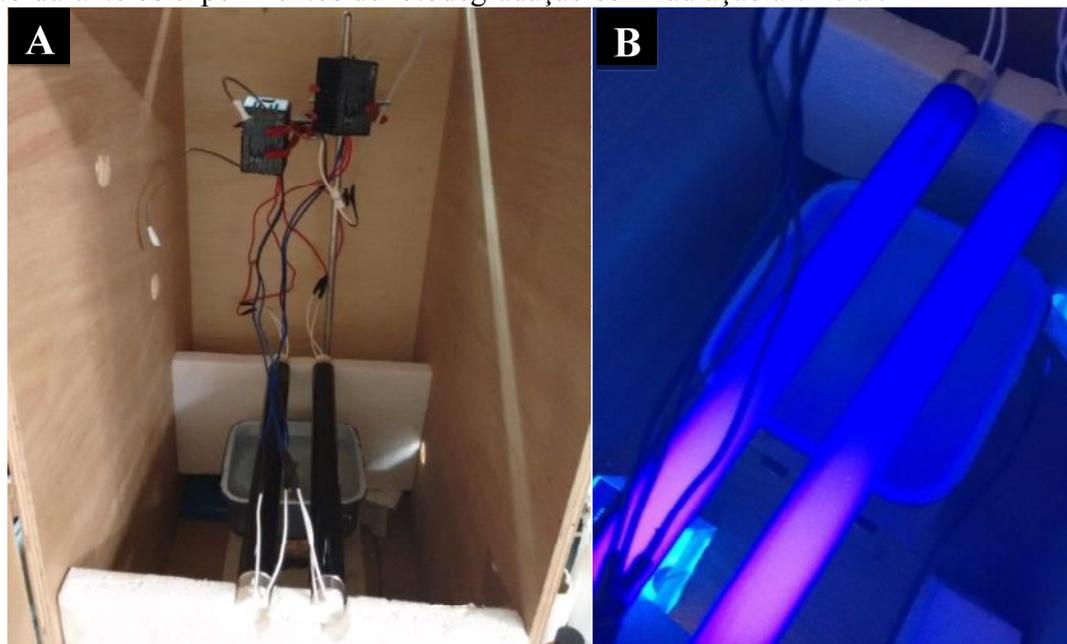
A solução do reagente de Fenton em 800 mL da amostra de chorume foi preparada por uma mistura de volumes de uma solução 0,25 mol L⁻¹ de sulfato ferroso em meio ácido,

e de uma solução de peróxido de hidrogênio 30% (m/m), de modo a obter as dosagens mencionadas. O pH da solução foi ajustado antes da adição de qualquer um destes reagentes com ácido sulfúrico concentrado entre 2,6 e 2,9 e após adição do sal de ferro com NaOH 1 mol L⁻¹ caso necessário, com auxílio de um pHmetro da Bel Engineering modelo W3B pH Meter. A solução permaneceu sob agitação, utilizando um agitador magnético Fisatom, na velocidade 760 rpm.

Os experimentos de fotodegradação em escala de laboratório utilizando radiação artificial foram feitos em reator tipo tanque de capacidade de 800 mL (0,13 x 0,13 m e com profundidade de 5,5 cm) com uma superfície irradiada de 0,016 m², utilizando duas lâmpadas de luz negras de 10 W (colocadas em paralelo a uma distância de 3,5 cm e a 1 cm da superfície do reator) de 30 cm de comprimento, as quais apresentam irradiância UVA média de 35 W m⁻² (Figura 11).

As amostragens foram feitas a cada hora durante um período de 20 horas, sendo monitorado as concentrações de COD, H₂O₂, Fe total dissolvido, pH e temperatura. Durante este período a dose de energia UVA (320-400 nm) e a intensidade luminosa também foram monitoradas, utilizando um radiômetro (Solar Light PMA 2100) com sensor posicionado na horizontal (mesmo ângulo da solução de chorume exposta à irradiação artificial).

Figura 11- Foto do sistema (A) e do reator com as duas lâmpadas de luz negra (B) utilizado durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



Fonte: O autor.

3.3.2 Pré-tratamento do chorume: coagulação/floculação/decantação

Inicialmente foram avaliados dois tipos de coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}) ao chorume, adicionados a partir dos respectivos sais nas formas de sulfato de alumínio e cloreto férrico em pH 3,0.

Diferentes dosagens dos íons coagulantes (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 960 mg L⁻¹) foram adicionadas em 50 mL da amostra de chorume deixando sob agitação magnética a uma rotação próxima de 120 rpm por 5 minutos para coagulação. Depois, a velocidade de agitação foi reduzida para 20 rpm e mantida por 20 minutos para floculação. Finalmente, a agitação magnética foi desligada, para a sedimentação do floculado, durante 60 minutos (AMOR et al., 2015).

O processo de coagulação-floculação foi monitorado avaliando-se a remoção de turbidez, cor aparente e COD, sendo as amostras retiradas para análise a partir de um ponto localizado cerca de 1,5-2,0 cm abaixo do topo do nível de líquido.

3.3.3 Precipitação de íons inorgânicos interferentes (Cl^- e SO_4^{2-}) / experimento foto-Fenton em chorume após etapa de precipitação de íons / experimento foto-Fenton em chorume após pré-tratamento

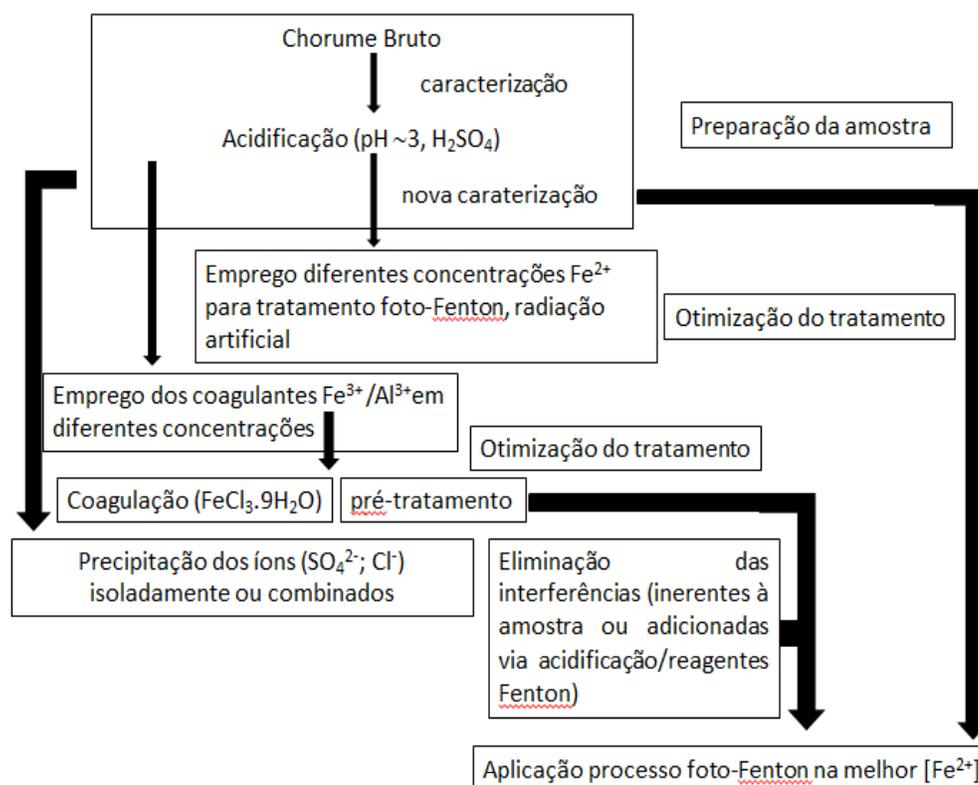
Visando eliminar a interferência que os íons inorgânicos (Cl^- e SO_4^{2-}) proporcionam no processo de foto-oxidação, foram efetuadas etapas de precipitação com AgNO_3 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, na forma isolada ou combinada. Para isso, os íons citados, adicionados via reagentes Fenton ou de presença natural no próprio efluente, foram quantitativamente determinados pelos métodos argentométrico e turbidimétrico (CLESCERI et al., 2005). Quantidades equimolares dos reagentes sólidos foram pesadas em balança analítica e adicionadas à um volume inicial de um litro de amostra na temperatura ambiente obedecendo-se a sequência: primeiro AgNO_3 , seguido de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, quando a precipitação de ambos os ânions foi necessária. O segundo foi adicionado somente quando observada completa precipitação e decantação no fundo do béquer logo em seguida à primeira adição. Após decantação do último precipitado formado, nova caracterização do sobrenadante foi realizada, após separação da fase sólida.

Após precipitação dos íons Cl^- e SO_4^{2-} , isolada ou combinada, experimentos foto-Fenton foram feitos utilizando a mesma concentração de ferro (100 mg L^{-1}) definida no item 3.3.1. Ácido nítrico foi utilizado para qualquer ajuste de pH. Os dois sais de nitrato (bário e prata) foram escolhidos neste caso para precipitação por ser julgado o fato deste contra-íon não ter influência sobre o processo.

Finalmente, após pré-tratamento de coagulação-floculação-decantação em chorume utilizando melhor íon coagulante e dosagem, foi feito experimento foto-Fenton, utilizando-se a melhor concentração de ferro (100 mg L^{-1}) previamente definida no item 3.3.1.

A seguir (figura 12) apresenta-se um fluxograma da estratégia de trabalho adotada nesta pesquisa.

Figura 12- Representação das principais etapas envolvidas no trabalho proposto.



Fonte: Autor.

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS

A eficiência dos processos de coagulação-floculação e fotodegradação foram determinadas e conduzidas pelas seguintes análises químicas: decaimento dos parâmetros cor aparente, turbidez e COD, além do acompanhamento das concentrações de ferro total dissolvido e H₂O₂ nos processos envolvendo as reações foto-Fenton.

Para os experimentos foto-Fenton, após amostragem e análises de H₂O₂ remanescente e de ferro total dissolvido, e antes da análise de COD, o pH das alíquotas foi ajustado entre 6 e 8, seguido de filtração em membranas de porosidade 0,45 µm. Para os experimentos de cinética, um volume calculado de solução 1,0 mol L⁻¹ de sulfito de sódio foi adicionado às amostras (antes da etapa de ajuste do pH e filtração), em quantidade equimolar ao número de mols residuais de H₂O₂ (Eq. 31). Este procedimento foi feito

previamente com a finalidade de assegurar a remoção de H₂O₂ residual, interrompendo a reação de Fenton.



Na Tabela 12, estão listados os métodos analíticos empregados para as caracterizações do chorume.

Tabela 12- Métodos de análise

Parâmetro	Método
Alcalinidade	2320 B. Método da titulação
pH	4500-H ⁺ B. Método eletrométrico
Condutividade Elétrica	2510 B. Método de laboratório
Cor real e aparente	2120 C. Método espectrofotométrico: comprimento de onda único
COD	5310 B. Método da combustão a alta temperatura
DBO	5210 D. Método respirométrico
DQO	5220 D. Método colorimétrico – refluxo fechado
Cloreto	4500-Cl ⁻ B. Método argentométrico
Ferro dissolvido Total	3500-Fe B. Método da fenantrolina e ISO 6332
Fósforo total	4500-P C. Método colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico
N-NH ₃	4500-NH ₃ B e C
Nitrogênio-NTK	4500-N _{org} C
Sólidos Totais	2540 B. Sólidos Totais secos a 103 – 105°C
Sólidos Dissolvidos Totais	2540 C. Sólidos dissolvidos totais a 180°C
Sólidos Suspensos Totais	2540 D. Sólidos Suspensos Totais secos a 103 – 105°C
Sulfato	4500-SO ₄ ²⁻ E. Método Turbidimétrico
Turbidez	2130 B. Método Nefelométrico
Arsênio total	3114 B e C Método espectrofotométrico de absorção atômica/geração manual de hidretos/ geração de hidretos contínua.
Cádmio total	3111 B Método da chama de ar-acetileno direta.
Chumbo total	3111 B Método da chama de ar-acetileno direta.
Cromo total	3120 B Método do plasma indutivamente acoplado.
Mercurio total	3112 B Método espectrofotométrico de absorção atômica vapor frio
Níquel total	3111 B Método da chama de ar-acetileno direta.
Potássio total	3111 B Método da chama de ar-acetileno direta.
Sódio total	3111 B Método da chama de ar-acetileno direta.

Fonte: CLESCERI et al. (2005); ISO (1988).

3.4.1 Carbono orgânico dissolvido (COD)

A mineralização, conversão do carbono orgânico total (COT) a dióxido de carbono e água, foi determinada pelo decaimento da concentração de COT utilizando um analisador de carbono (VCPH/TOC - Shimadzu) com injetor automático. O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), logo o COT é dado pela subtração entre CT e CI. Como as amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,45 μm , a determinação foi de carbono orgânico dissolvido (COD).

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do gás resultante (CO_2) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. A área deste pico é proporcional à concentração de CT.

Para a determinação de carbono inorgânico (CI), o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido às amostras, o pH é reduzido e com o borbulhamento de ar, provoca-se a geração de CO_2 a partir de carbonatos e bicarbonatos, ou seja, proveniente do CI ao qual é conduzido diretamente ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida o mesmo que CT.

O cálculo das concentrações é feito mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoque de biftalato de potássio, 1000 mg C L⁻¹ para CT e uma solução mista de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, ambos anidros, 1000 mg C L⁻¹ para CI. Em cada determinação (CT ou CI) são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções. Ambas as curvas analíticas foram preparadas na faixa de concentração entre 5 e 200 mg C L⁻¹.

Nas amostras, a mineralização para um determinado tempo foi calculado em relação à concentração de carbono orgânico inicial presente nas mesmas. As análises foram feitas imediatamente após retirada da amostra para evitar reação térmica posterior.

3.4.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica (DQO) sem a intervenção de microrganismos foi estimada pela medida da absorvância em um espectrofotômetro (Shimadzu UV SPECTRO PHOTOMETER UV-1800) em 420 ou 600 nm, cujas faixas de concentrações se enquadravam nos intervalos 20 - 100 mg O₂ L⁻¹ e 100 - 1200 mg O₂ L⁻¹, respectivamente, utilizando método padrão 5220 D (CLESCERI et al., 2005). O oxidante utilizado, íon dicromato (Cr₂O₇²⁻) após ocasionar oxidação da matéria orgânica é convertido em cromo (III). Assim, para valores de DQO entre 100 e 1200 mg L⁻¹, maior será a concentração de Cr (III) em relação ao Cr (VI), sendo portanto efetuada leitura em 600 nm, e relacionada ao conteúdo de DQO. Para amostras com valores de DQO inferiores a 100 mg L⁻¹, maior é a concentração residual de Cr (VI) em relação ao Cr (III), sendo efetuada leitura em 420 nm, e relacionada ao conteúdo de DQO.

3.4.3 Peróxido de hidrogênio

O consumo de H₂O₂ durante os experimentos foto-Fenton foi monitorado espectrofotometricamente (Shimadzu UV SPECTRO PHOTOMETER UV-1800) pela geração de peroxovanádio de cor acastanhado (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Eq. 32), com o máximo de absorção em 450 nm.



A concentração de peróxido pode ser calculada da seguinte forma (Eq. 33) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005):

$$\Delta A_{450} = \varepsilon [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (33)$$

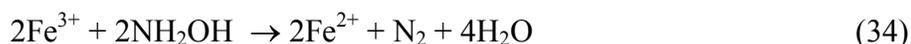
Onde ΔA_{450} é o valor da absorvância lida descontada a absorvância do branco, V_1 é o volume da alíquota tomada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e ε é a

absortividade do cátion peroxovanádio igual a $275 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de 0,250 a 5,00 mmol L^{-1} . Para análise, foi adicionado certo volume da amostra, de acordo com a faixa de concentração presente, em 1,0 mL de metavanadato de amônio em balão volumétrico de 10,0 mL, seguido da transferência para cubeta de poliestireno com caminho óptico de 1 cm, após homogeneização da solução.

3.4.4 Ferro total dissolvido

Essa análise é baseada na formação e detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina. Esse complexo de cor vermelha é detectado espectrofotometricamente na região do espectro visível ($\lambda = 510 \text{ nm}$). A intensidade da cor produzida é independente do pH do meio, no intervalo de 2 a 9.

Para formação do complexo através da adição de 1,10-fenantrolina, o ferro deve estar presente na forma de Fe^{2+} , por isso, antes da adição do complexante, foi adicionado o agente redutor (hidroxilamina), com a finalidade de reduzir os íons Fe^{3+} existentes a Fe^{2+} (Equação 34).



Em um balão volumétrico de 10 mL, foi adicionado: 300 μL de hidroxilamina 100 g L^{-1} ; 2,0 mL do complexante 1,10-fenantrolina 1,0 g L^{-1} ; 1,6 mL de solução de acetato de sódio 100 g L^{-1} e 1,0 mL da amostra previamente filtrada em membrana de tamanho de poro de 0,45 μm . O balão foi agitado e a solução foi submetida à leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 510 nm. Os valores de absorbância foram comparados com uma curva de calibração previamente construída com faixa linear entre 0,2 e 10 mg L^{-1} (COSTA FILHO, 2014).

3.4.5 Sólidos suspensos totais

Sólidos em suspensão podem ser definidos como as partículas passíveis de retenção por processos de filtração. Quando uma amostra de efluente bem misturada atravessar um filtro padrão de fibra de vidro, o resíduo retido no mesmo é seco até peso constante a 103-

105 °C, sendo que o aumento de peso do filtro representa os sólidos suspensos totais (CLESCERI et al., 2005).

Inicialmente, um filtro de fibra de vidro foi seco juntamente com uma cápsula de porcelana em estufa a 103-105 °C durante 1 hora. Em seguida, o conjunto foi transferido para um dessecador, a fim de retornar a temperatura ambiente, seguido de pesagem em balança analítica, para obtenção do valor de M_1 (massa do filtro de vidro + cápsula de porcelana).

A seguir, um volume de amostra de 100 mL foi selecionado para ser filtrado, de modo a obter um resíduo seco entre 2,5 e 200 mg. O filtro foi colocado em um sistema de filtração, passando sobre o filtro uma pequena quantidade de água destilada sob aplicação de vácuo.

Na sequência, o volume selecionado de amostra foi filtrado no sistema à vácuo, e o filtro lavado com água destilada por meio de dois volumes sucessivos de 10 mL. Foi feita uma drenagem completa no filtro entre as lavagens, deixando-se a sucção durante 3 minutos depois de terminar a última filtragem. O filtro contendo o resíduo da amostra foi cuidadosamente transferido para uma cápsula de porcelana. O conjunto foi seco na estufa a 103-105 °C durante 1 h. Na sequência foi transferido para o dessecador, seguido de pesagem (M_2). O ciclo de secagem, resfriamento, passagem pelo dessecador e pesagem foi repetido até obtenção de uma massa constante.

$$mg L^{-1} \text{ de sólidos suspensos totais} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V (mL)} \quad (35)$$

onde:

M_2 = massa do filtro com o resíduo seco + peso da cápsula, gramas e,

M_1 = peso da cápsula com o filtro, gramas.

3.4.6 Sólidos dissolvidos totais

Sólidos dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro inferior a 10^{-3} μm e que permanecem em solução mesmo após a filtração. Um volume de 100 mL do efluente filtrado através de filtro de fibra de vidro seguindo os mesmos critérios adotados no ensaio

de sólidos suspensos totais foi transferido para uma placa de porcelana seca e pesada (M_1), e em seguida evaporado em banho-maria. A cápsula foi transferida para uma estufa à 180 °C por uma hora para secagem. O aumento da massa da cápsula de porcelana (M_2) esfriada e transferida para dessecador representa os sólidos dissolvidos totais.

$$mg L^{-1} \text{ de sólidos dissolvidos totais} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V (mL)} \quad (36)$$

onde:

M_2 = massa do resíduo seco + peso da cápsula, gramas e,

M_1 = massa da cápsula, gramas.

3.4.7 Sulfato (SO_4^{2-})

O íon sulfato (SO_4^{2-}) precipita em um meio de ácido acético com cloreto de bário ($BaCl_2$) formando um precipitado de $BaSO_4$ de tamanho uniforme. A turbidez da suspensão de $BaSO_4$ é medida com um turbidímetro, sendo a concentração de sulfato na amostra determinada pela comparação da leitura obtida com uma curva padrão, construída com a utilização de soluções de sulfato de sódio (CLESCERI et al., 2005).

Para esta análise, foram utilizados 100 mL de amostra filtrada ou porção diluída a 100 mL, seguido de transferência para erlenmeyer de 250 mL. Na sequência, foram adicionados 20 mL de solução tampão de acetato de sódio / ácido acético sob agitação. A turbidez da amostra (T1A) foi medida, realizando um branco da mesma maneira (T1B), contudo substituindo os 100 mL de amostra por 100 mL de água destilada. Uma massa de 100 mg de cloreto de bário foi adicionada a cada um dos erlenmeyers, permitindo após esta operação agitação por 60 ± 2 segundos com velocidade constante. Em seguida, a amostra foi transferida para cubeta do turbidímetro, e após 5 minutos foi feita a leitura de turbidez da amostra (T2A). O mesmo foi feito com branco (T2B). A concentração de sulfato (SO_4^{2-}) da amostra foi calculada pela comparação da leitura da sua turbidez com a curva padrão, representada pela equação da reta. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de sulfato apresentado pelo método foi aproximadamente 3,3 e 10 $mg L^{-1}$, respectivamente.

3.4.8 Cloretos (Cl⁻)

Na técnica descrita (método de Mohr) (OHLWEILER, 1981) o cloreto da amostra é determinado pela titulação com solução padrão de nitrato de prata, na presença do indicador cromato de potássio. O cloreto é precipitado como cloreto de prata (precipitado branco). O ponto final da titulação é atingido com a formação de um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata.

Esta análise foi feita pela titulação de 1 mL da amostra diluída a 100 mL em pH entre 7 e 10 após ajuste com H₂SO₄ ou NaOH 1 mol L⁻¹, para amostras que não estavam nesta faixa, na presença de 1 mL do indicador cromato de potássio. A solução resultante foi titulada com solução padrão de AgNO₃ 0,0141 mol L⁻¹ até viragem para vermelho-tijolo. Foi feito um branco substituindo o volume da amostra por água destilada (CLESCERI et al., 2005).

$$Cl^{-}, mg L^{-1} = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 35450}{Volume amostra (mL)} \quad (37)$$

onde:

V_A= Volume de AgNO₃ 0,0141 mol L⁻¹ gasto para titular a amostra.

V_B= Volume de AgNO₃ 0,0141 mol L⁻¹ gasto para titular o branco.

M= Molaridade da solução de nitrato de prata.

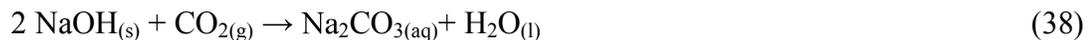
3.4.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) está relacionada com a quantidade de matéria orgânica biodegradável em uma amostra de efluente. Durante a degradação por oxidação da matéria orgânica, microrganismos aeróbios que atuam no processo consomem o oxigênio dissolvido presente no efluente.

A DBO₅ é realizada durante um período de tempo definido (5 dias) a uma temperatura padrão de 20 °C.

A DBO foi feita em um frasco âmbar de 500 mL, fornecido com o sistema Oxytop[®] e em uma estufa incubadora com controle de temperatura, contendo mesa agitadora de amostras. O sistema Oxytop[®] é um respirômetro manométrico que relaciona o consumo de

oxigênio pela alteração da pressão total da garrafa como resultado do consumo de oxigênio. O procedimento geral para o ensaio de DBO é baseado em transferir a amostra na temperatura de 20 °C e previamente homogeneizada e com pH ajustado em $7,0 \pm 0,2$ para um frasco âmbar contendo quantidade suficiente de microrganismos e nutrientes, sendo monitorado o CO_2 liberado pelos microrganismos durante o processo de degradação da matéria orgânica. Todos os frascos contém NaOH na forma de lentilhas adicionadas ao reservatório de borracha, as quais absorvem o CO_2 (equação 38) produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que por sua vez, é medido pelo sensor OXITOP e lido após 5 dias de incubação a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. A formação de NH_3 é eliminada com a presença de um inibidor de nitrificação.



Após o período de incubação (5 dias), o valor do dígito obtido no display do dispositivo Oxitop[®] é anotado e multiplicado por um fator relacionado com o volume da amostra, sendo fornecido pelo fabricante.

Para o cálculo do valor de DBO após 5 dias utilizou-se a seguinte fórmula (Eq.39):

$$DBO_5 = (D_a - D_b) \times N \quad (39)$$

onde:

D_a = DBO medida após 5 dias no frasco da amostra,

D_b = DBO medida após 5 dias no frasco do branco,

N = Fator de multiplicação da escala Oxitop[®].

3.4.10 Determinação da cor aparente e real e, turbidez

A análise da cor aparente foi feita com alíquotas diluídas das amostras de chorume, em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, no comprimento de onda de 465 nm. Os resultados são expressos em mg de Pt-Co L^{-1} , determinados a partir de comparações com soluções padrões mistas de cloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto, preparadas

a partir de solução mãe de cor igual a 500 mg Pt-Co L⁻¹. Essa leitura inclui a cor dos materiais dissolvidos e em suspensão.

Para cor real as amostras foram filtradas em membranas de porosidade 0,45 µm, seguido por diluição das mesmas e leitura em espectrofotômetro.

As determinações da turbidez foram feitas utilizando turbidímetro da marca HACH modelo 2100Q, devidamente calibrado com soluções padrão de formazina. Para tal, o efluente foi homogeneizado e colocado na cubeta do equipamento e realizada as medidas segundo o procedimento do equipamento.

3.4.11 Alcalinidade

A alcalinidade total foi determinada empregando uma titulação ácido-base com padrão de ácido sulfúrico (0,1 mol L⁻¹) como titulante até pH 4,5. O resultado foi expresso em miligramas de CaCO₃ por litro e calculado usando a equação 40.

$$\text{Alcalinidade} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ CaCO}_3 \right) = \frac{50000 \times (0,05 \text{ mol L}^{-1}) \times V_{\text{ácido}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (40)$$

onde V_{ácido} e V_{amostra} são os volumes de ácido e amostra em mL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME

Alguns parâmetros físico-químicos foram feitos para caracterização do chorume bruto proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG, antes (com exceção da DQO) e após o ajuste do pH com ácido sulfúrico (Tabela 13).

A amostra de chorume apresentou uma forte coloração marrom escura mesmo após a acidificação, associada com a presença de substâncias húmicas cuja constituição geral é humina, ácidos húmicos e fúlvicos. Vale ressaltar que esta coloração característica é atribuída especialmente aos ácidos húmicos (QUEIROZ et al., 2011) e fúlvicos (OULEGO et al., 2016). A humina é insolúvel em água em qualquer pH, enquanto que os ácidos fúlvicos são solúveis em água em todas as condições de pH, sendo responsáveis pela cor amarelo brilhante ou amarelo acastanhada (STEVENSON, 1994). Já a solubilidade dos ácidos húmicos, responsáveis pela cor acastanhada, é fortemente dependente do pH, sendo insolúvel em $\text{pH} < 2$ (STEVENSON, 1994; UYGUNER-DEMIREL; BEKBOLET, 2011; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Um aumento na concentração da cor aparente de 4.100 para 5.064 mg Pt-Co L⁻¹, foi encontrada para o chorume acidificado. Tal fato pelo ser explicado pela redução da solubilidade dos ácidos húmicos devido à acidificação da amostra.

Dentre os fatores responsáveis pela diferença de solubilidade entre os ácidos húmicos e fúlvicos podemos destacar a composição elementar média destes dois compostos extraídos da água (55,03% C, 5,24% H, 36,08% O, 1,42% N e 2,00% S) para os ácidos fúlvicos e (54,99% C, 4,84% H, 33,64% O, 2,24% N e 1,51% S) para os ácidos húmicos. Assim, quanto maiores os níveis de oxigênio, maior a concentração de grupos funcionais, tornando-os mais hidrofílicos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009) justificando a maior solubilidade dos ácidos fúlvicos. Portanto, durante a etapa de acidificação do chorume, maior parte dos ácidos húmicos precipitam, o que justifica o aumento na sua cor aparente e turbidez.

A relação DBO/DQO diminuiu de 0,58 para 0,35, devido a grande redução (~50%) da concentração de DBO₅ decorrente da precipitação parcial de compostos biodegradáveis

com a acidificação da amostra. Com esta relação menor, pode-se dizer que o chorume é pouco biodegradável (SILVA, 2009) quando acidificado. O valor de COD também reduziu em consequência desta acidificação. A Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N°1 (2008) preconiza efluente com DBO de 60 mg L^{-1} para lançamento em corpos d'água receptor, ou tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 60% e média anual igual ou superior a 70% para sistemas de percolados de aterros sanitários.

Peixoto (2008) encontrou uma concentração máxima para fósforo igual a $8,69 \text{ mg L}^{-1}$ para o chorume “in natura” de seu estudo, sendo este valor próximo ao encontrado na matriz aqui caracterizada ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$). Além do problema de ser capaz de gerar eutrofização nos corpos d'água, o fósforo pode precipitar o ferro, causando a redução na concentração deste (VILAR et al., 2011a), o qual é utilizado como catalisador nos processos Fenton e foto-Fenton.

A alta condutividade da matriz de chorume ($16,6 \text{ mS cm}^{-1}$), pode ser atribuída às elevadas concentrações dos íons cloreto, amônio, potássio, sódio (VILAR et al., 2011a). A concentração de sólidos dissolvidos totais já elevada na amostra de chorume natural (7.630 mg L^{-1}), aumentou ainda mais em decorrência da adição de ácido sulfúrico, o qual foi responsável pela totalidade da concentração de íons sulfato na amostra acidificada (6741 mg L^{-1}), comparativamente a amostra natural do chorume a qual não apresentou concentração quantificável do referido íon. Com adição de ácido sulfúrico na amostra de chorume, ocorreu a eliminação dos íons carbonato/bicarbonato, o que consequentemente reduziu o valor do carbono inorgânico da amostra.

Também pode ser observado que a matriz de chorume apresenta alta concentração do ânion cloreto (Tabela 13), e de sulfato, o qual foi adicionado na etapa de acidificação pela adição de H_2SO_4 os quais são interferentes na reação foto-Fenton. VILAR et al. (2012), relataram que altas concentrações dos íons (Cl^- e SO_4^{2-}) pode alterar a velocidade da reação foto-catalisada, pela ocorrência de reações de complexação destes íons com as espécies de ferro, afetando a distribuição, reatividade e fotoatividade das mesmas (FeCl^+ , FeCl^{2+} , FeSO_4^+); consumo dos radicais hidroxila por íons (HSO_4^- e Cl^-) e formação de radicais cloreto e sulfato menos reativos; aumento no consumo de H_2O_2 devido a sua decomposição em solução, consequência da menor reatividade dos radicais inorgânicos formados.

Tabela 13- Caracterização de alguns parâmetros físico-químicos do chorume proveniente do aterro sanitário de Uberlândia-MG antes e após ajuste do pH da amostra com H₂SO₄.

Parâmetros	Valores	
	Antes	Após
pH	7,8	3,0
Condutividade (mS cm ⁻¹)	16,6	n.a.
Cor aparente _{465 nm} (mg Pt-Co L ⁻¹)	4.100	5.064
Carbono Orgânico Dissolvido (mg C L ⁻¹)	981	679
DBO/DQO	0,58	0,35
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹)	2.211	1.090
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹)	3.965	3.085
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	8.144	10.223
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	7.630	9.743
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	163	237
Turbidez (NTU)	149	410
Alcalinidade CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	5.841	n.a.
NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)	776	n.a.
N-total (NTK) (mg L ⁻¹)	915	n.a.
P (total) (mg L ⁻¹)	7,5	5,7
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	<L.Q ^a	6.741
Fe dissolvido total (mg L ⁻¹)	n.a.	20,5
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	2.651	2.074
K (mg L ⁻¹)	1.003	n.a.
Na (mg L ⁻¹)	1.312	n.a.
As (mg L ⁻¹)	<0,01	n.a.
Cd (mg L ⁻¹)	<0,05	n.a.
Pb (mg L ⁻¹)	<0,008	n.a.
Cr (mg L ⁻¹)	0,11	n.a.
Hg (mg L ⁻¹)	<0,0002	n.a.
Ni (mg L ⁻¹)	0,08	n.a.

^aL.Q = Limite de quantificação determinado experimentalmente para sulfato; n.a. = não analisado.

Fonte: O Autor.

4.2 EXPERIMENTOS FOTO-FENTON

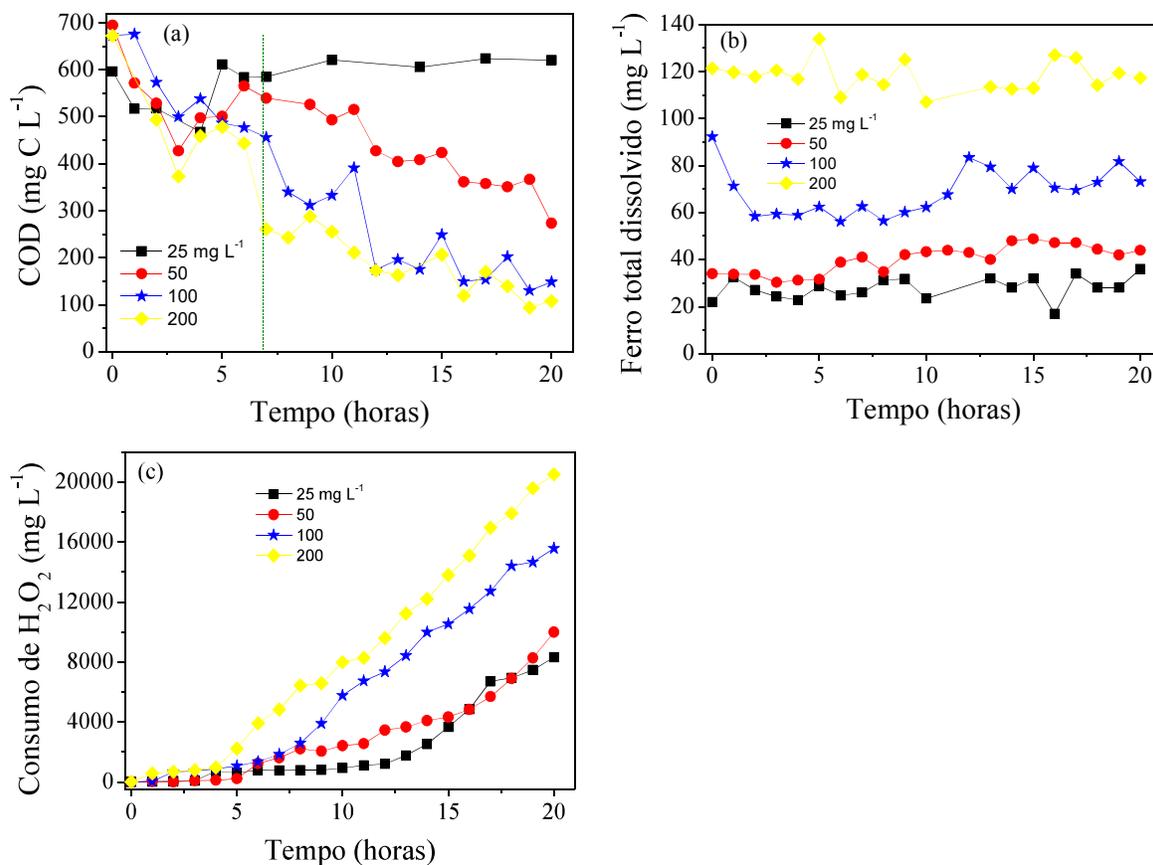
4.2.1 Influência da concentração de Fe^{2+} no processo foto-Fenton

A reação principal responsável pela ocorrência do processo Fenton (Eq. 3) é inicializada pela catálise dos íons ferrosos, que são oxidados para íons férricos, decompondo as moléculas de peróxido de hidrogênio, e rapidamente gerando radicais hidroxila. Segundo Genena (2009); Singh, Tang e Tachiev (2013) a concentração de ferro empregado como catalisador nos processos Fenton afeta a cinética reacional, ou seja, influencia na velocidade de degradação dos compostos orgânicos poluentes presentes no efluente a ser tratado. A velocidade da reação Fenton, bem como a sua eficácia na degradação de poluentes orgânicos aumentam com a concentração de ferro até certa quantidade de Fe^{2+} (TAKASHINA, 2013; JURADO, 2009) já que excessos deste íon acarretam em perda de eficiência, devido à ocorrência da reação de eliminação de radicais hidroxila (Eq. 4) (LI et al., 2010).

Neste contexto, a concentração de íons ferrosos é um dos principais parâmetros que influenciam os processos não-irradiados e irradiados. Assim, atenção especial deve ser dada à dosagem de Fe^{2+} , a fim de evitar que ocorra reação indesejada de consumo de radicais HO^\bullet . Uma relação ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ deve ser fixada de forma a minimizar os efeitos de remoção dos radicais hidroxila, que ocorre quando há um excesso do catalisador ou mesmo do peróxido de hidrogênio.

A Figura 13a apresenta a eficiência de mineralização do processo foto-Fenton para o tratamento do chorume bruto usando quatro diferentes concentrações de Fe^{2+} (25, 50, 100 e 200 mg L^{-1}). Analisando os resultados obtidos, pode ser observado que a melhor concentração de ferro para a mineralização da matéria orgânica pelo processo foto-Fenton foi 100 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Para a menor concentração de ferro não houve mineralização (Figura 13a). Contudo, dobrando a concentração para 50 mg L^{-1} , houve 60% de mineralização após 20 h (Figura 13a). Uma melhora na eficiência de mineralização foi obtida, dobrando-se a concentração para 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} (Figura 13a). No entanto, duplicando a concentração para 200 mg L^{-1} de Fe^{2+} , não houve melhora significativa na eficiência de mineralização (Figura 13a), em relação a 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

Figura 13- Efeito da concentração de Fe^{2+} na (a) mineralização; (b) concentração de ferro total dissolvido e (c) consumo de H_2O_2 durante o processo foto-Fenton de tratamento do chorume bruto. Condições iniciais: $\text{COD} = 680 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (substituído quando em torno de 200 mg L^{-1}); $\text{pH} = 2,5-2,8$.



Fonte: O autor.

Pode ser observado pelos resultados apresentados na Figura 13a, um rápido decaimento na concentração de COD nas primeiras três horas e uma pequena contribuição do processo foto-Fenton, justificado pelo baixo consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 13c). Este fato provavelmente ocorreu devido a precipitação de ácidos húmicos, ocasionado pelo passo inicial de acidificação (SILVA et al., 2015) já que um novo ajuste do pH foi feito para 2,8, e/ou ocorrência do processo de coagulação-floculação-decantação, o qual também reduz a concentração de COD, uma vez que as concentrações iniciais de ferro total dissolvido foram aproximadamente 23-51% mais baixas do que os valores teóricos (Figura 13b), considerando o ferro dissolvido natural do chorume ($20,5 \text{ mg L}^{-1}$). Em seguida, um aumento na concentração de COD ocorreu a partir de 3 horas, até 5-7 horas, provavelmente

devido à degradação de substâncias húmicas não dissolvidas em outros compostos orgânicos, aumentando a quantidade deste parâmetro. A partir de 7 horas de tratamento e especialmente com dosagens de 100 e 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ o processo foto-Fenton ocorre como processo majoritário, uma vez que um decaimento considerável no valor de COD foi obtido, em paralelo com um aumento no consumo de peróxido (Figura 13c).

Também pode ser observado na Figura 13b que para as quatro concentrações de ferro avaliadas, os valores iniciais determinados ficaram abaixo do valor dosado, provavelmente devido à ocorrência de reações de complexação do ferro com substâncias húmicas, bem como com íons cloreto e sulfato (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; VILAR et al., 2012; DA SILVA et al., 2014). Concentrações médias de ferro dissolvido, iguais a 28,5 ± 4,9, 40,2 ± 6,0, 68,9 ± 10,0 e 118,3 ± 6,5 foram determinadas para as quatro concentrações do catalisador utilizadas, em ordem crescente (Figura 13b), onde apenas para a concentração de 25 mg L⁻¹ Fe²⁺ a média obtida ao longo do experimento não foi menor que o valor desejado.

Assim, a concentração de 100 mg L⁻¹, que resultou numa concentração de 68,9 ± 10,0 mg L⁻¹ durante todo o experimento foto-Fenton, foi escolhida como a melhor condição, sendo utilizada nos experimentos na qual foi avaliada a influência de íons cloreto e sulfato sobre o chorume bruto e pré-tratado. Estes resultados estão de acordo com o obtido por Rocha et al. (2011) e Silva et al. (2015), onde a melhor mineralização foi alcançada começando com uma concentração de ferro inicial de 60 mg L⁻¹. Embora neste trabalho inicialmente foi dosado para ficar em 100 mg Fe²⁺ L⁻¹, uma média de 68,9 ± 10,0 mg Fe²⁺ L⁻¹ foi mantida durante o experimento foto-Fenton. É importante ressaltar que os reatores utilizados neste trabalho e por Rocha et al. (2011) são diferentes, no entanto, apresentam o mesmo caminho ótico (5 cm), o que justifica os resultados obtidos.

4.2.2 Aplicação do processo de coagulação em chorume bruto

Os processos de coagulação e foto-Fenton foram avaliados como alternativas isoladas ou integradas para o tratamento de chorume. Primeiramente, avaliou-se o processo de coagulação, sendo testados dois coagulantes em diferentes concentrações dos cátions trivalentes (Fe³⁺ ou Al³⁺). A influência da espécie coagulante e concentração do Fe³⁺ ou Al³⁺ (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 960 mg L⁻¹) em pH 3,0 foi avaliada considerando a

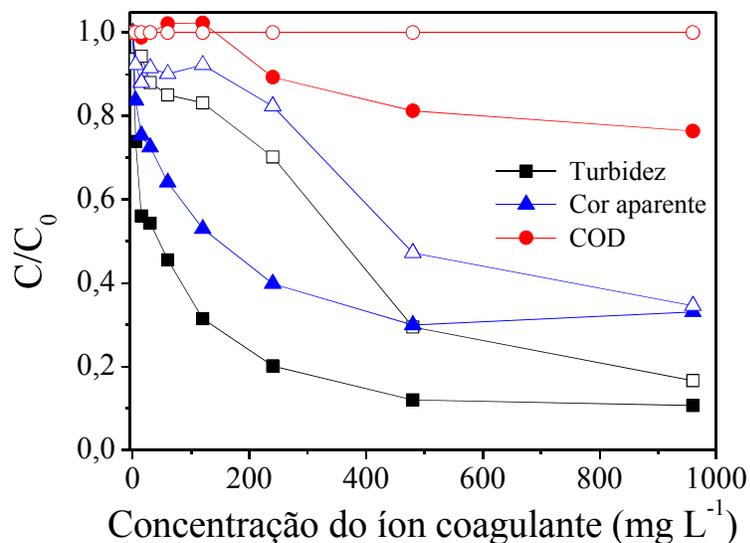
eficiência de remoção de cor aparente, turbidez e COD (Figura 14), de modo a escolher a dosagem ótima e o melhor agente coagulante. O valor de pH inicial foi 3, visto que após a coleta da amostra de chorume, ácido sulfúrico foi utilizado no ajuste até pH 3 para preservação da amostra. Oloibiri et al. (2015) citam a redução de cor, matéria orgânica e remoção de metais como importantes informações para avaliar a adequação e eficiência da coagulação no tratamento de chorume.

Analisando a Figura 14, pode ser observado que a melhor redução de cor aparente, turbidez e COD em função da dosagem do íon coagulante foi obtida utilizando o íon Fe^{3+} . Vale ressaltar que embora as mesmas concentrações em mg L^{-1} dos íons coagulantes foram utilizadas, em termos de concentração molar, as concentrações de Fe^{3+} correspondem praticamente a metade das de alumínio, uma vez a massa molar do ferro é 56 g/mol e do alumínio 27 g/mol. Isso viabiliza ainda mais o uso de Fe^{3+} para o processo de coagulação. Também pode ser observado que um aumento nas remoções de cor e turbidez foi obtido aumentando a dose do coagulante até 480 mg L^{-1} , sendo que para a dosagem superior (960 mg L^{-1}), as remoções foram praticamente constante.

Principalmente com relação às remoções da cor aparente e turbidez, parâmetros que influenciam diretamente o processo foto-Fenton impedindo à penetração da radiação, o íon Fe^{3+} na dosagem de 240 mg L^{-1} foi o coagulante escolhido para o pré-tratamento do chorume de aterro coletado, já que o ganho de eficiência alcançado duplicando a concentração de Fe^{3+} não é significativo (aumenta em 10%), visto que uma menor concentração do coagulante reduz os custos do tratamento.

Baseado nos resultados obtidos e apresentados na Figura 14 pode ser observado que o processo de coagulação é eficiente para remoção de cor aparente e turbidez, mas não para matéria orgânica. De acordo com Amor et al. (2015), Libeck e Dziejowski (2008) a remoção da matéria orgânica de águas residuárias depende de vários fatores incluindo a natureza de suas substâncias orgânicas dissolvidas, tipo e dose de coagulantes, bem como pH da amostra tratada, velocidade de agitação e tempo de tratamento.

Figura 14- Efeito da dosagem do íon coagulante na remoção de turbidez, cor aparente e COD do chorume bruto por coagulação usando Fe^{3+} (símbolos sólidos) e Al^{3+} (símbolos abertos) como coagulantes.

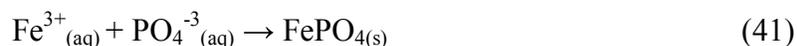


Fonte: Autor.

Utilizando 240 mg L^{-1} de Fe^{3+} , foram obtidas remoções de 60, 80 e 11% para cor aparente, turbidez e COD, respectivamente. Este mesmo percentual de remoção de turbidez foi obtido por Amor et al. (2015) durante o pré-tratamento de chorume de aterro, utilizando FeCl_3 . Contudo, foi utilizada uma maior concentração do íon Fe^{3+} (415 mg L^{-1}) a pH 5, o que justifica a necessidade de avaliar as condições operacionais para cada matriz estudada.

O principal objetivo desta primeira etapa de coagulação empregada como um pré-tratamento do chorume foi a remoção da cor escura e dos sólidos em suspensão, para um posterior acoplamento com um processo fotoquímico, facilitando a penetração da radiação durante este processo.

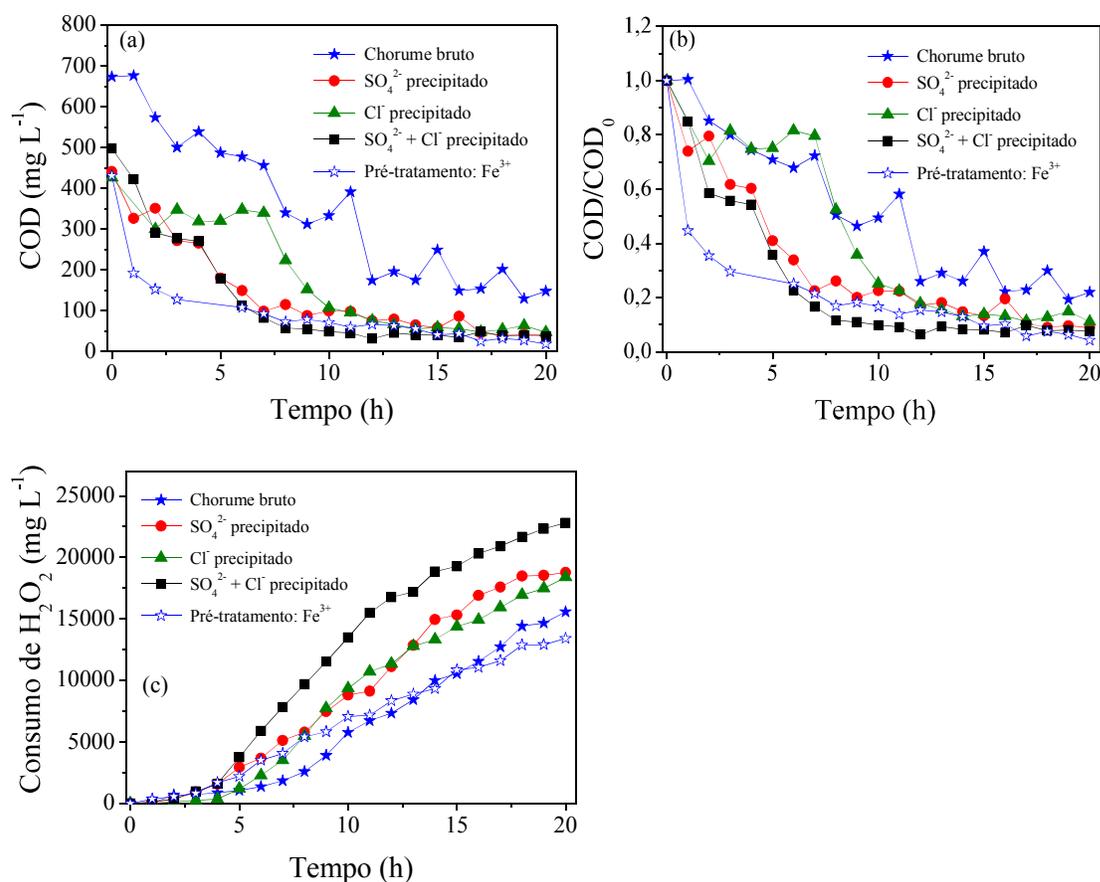
A utilização desta etapa de coagulação com FeCl_3 torna-se importante na medida em que além do ganho na remoção de matéria orgânica obtida ainda que pequeno, pode-se eliminar a interferência causada ao Fe em solução no processo Fenton, uma vez que poderá precipitar na forma de fosfato férrico (Equação 41).



4.2.3 Influência dos íons cloreto e sulfato e acoplamento de tratamentos

A composição de uma matriz, isto é, a presença de íons inorgânicos, tais como carbonatos, cloreto, sulfato, entre outros pode diminuir fortemente a eficiência da degradação por eliminação de radicais hidroxila ou por complexação de ferro (DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004;. DA SILVA et al., 2014). Assim, a influência isolada ou combinada dos íons inorgânicos, sulfato e cloreto, foram avaliadas durante o tratamento do chorume bruto usando a melhor concentração de Fe^{2+} (100 mg L^{-1}), determinada previamente. Uma comparação entre a aplicação do processo foto-Fenton para a amostra do chorume bruto e pré-tratado com Fe^{3+} também foi feita (Figura 15).

Figura 15- Influência de íons cloreto e sulfato e do pré-tratamento na (a) mineralização; (b) COD normalizada; (c) consumo de H_2O_2 , durante o processo foto-Fenton aplicado ao chorume bruto (símbolos cheios) e pré-tratados com Fe^{3+} (símbolos abertos), utilizando 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . As condições iniciais: $\text{COD}_{\text{chorume bruto}} = 673 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{COD}_{\text{precipitação íons ou pré-tratamento}} = 449 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (nova reposição após consumo de 90% da concentração inicial); $\text{pH} = 2,5-2,8$.



Fonte: Autor.

A precipitação dos íons inorgânicos sulfato (6.741 mg L^{-1} , 70 mmol L^{-1}) e cloreto (2.041 mg L^{-1} , 58 mmol L^{-1}) (Figura 16) ou pré-tratamento com Fe^{3+} contribuiu para a remoção de COD, visto que diminuiu de 673 para $449 \pm 33 \text{ mg C L}^{-1}$, uma redução média de 33% (Figura 15a). Além disso, observou-se que a precipitação dos íons sulfato e cloreto, aumenta a eficiência foto-Fenton, quando comparado com a aplicação direta no chorume bruto (Figura 15b).

Figura 16- Chorume após precipitação dos íons cloreto e sulfato



Fonte: Autor.

Por outro lado, foi observada uma influência maior de sulfato em relação a remoção de íons cloreto, uma vez que uma mineralização rápida foi obtida com o experimento onde foi feita previamente a precipitação de sulfato, e, praticamente a mesma eficiência foi alcançada com a precipitação do cloreto e sulfato, quando comparado com somente a precipitação com sulfato (Figura 15a). Na ausência de sulfato e cloreto, respectivamente, uma concentração de COD residual média de $167 \pm 18 \text{ mg C L}^{-1}$ foi alcançada após 5 e 9 horas, respectivamente, enquanto 12 horas foram necessárias para o chorume bruto. Além disso, houve um menor consumo de H_2O_2 na ausência de sulfato (2.937 mg L^{-1}), contra 7.727 e 7.345 mg L^{-1} na ausência de cloreto e para o chorume bruto (Figura 15c).

A menor eficiência de mineralização para o chorume bruto pode ser atribuída a quatro possíveis razões: 1) diminuição da produção de radicais hidroxila, devido à formação de complexos de Fe^{2+} e Fe^{3+} tais como FeCl^+ , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ que afetam a distribuição e a reatividade das espécies de ferro; 2) eliminação de radicais hidroxila e formação de radicais inorgânicos ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$), que são menos reativos do que HO^{\bullet} ; 3) a decomposição do H_2O_2 a partir dos radicais sulfato e cloreto menos reativos em relação aos radicais hidroxila, aumentando o consumo de H_2O_2 ; 4) reações de oxidação envolvendo estes radicais inorgânicos. No entanto, é importante salientar que altas concentrações de cloreto ($> 50\text{-}100 \text{ mmol L}^{-1}$) são necessárias para inibir a formação de peroxocomplexos-ferro (III) por ocorrer uma diminuição significativa na velocidade de

decomposição de H_2O_2 (DE LAAT; LE, 2006). Por outro lado, estes mesmos autores relataram uma redução de 50% na taxa de decomposição de H_2O_2 por Fe (III), utilizando uma concentração de sulfato de cerca de 7 mmol L^{-1} .

A maior influência dos íons sulfato na eficiência do tratamento foto-Fenton deve estar relacionada com a sua capacidade de estabelecer ligações mais estáveis nos complexos com Fe (III) quando em comparação com cloreto. Silva et al. 2015, comparando o tipo de ácido (H_2SO_4 , HCl e $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$) e o pH da solução na eficiência de mineralização da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton, verificaram que para o melhor pH determinado (pH 2,8), o qual foi utilizado no presente trabalho, as espécies de ferro predominantes em solução são FeSO_4^+ (59,4%), $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ (29,5%), Fe^{3+} (4,4%), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (2,9%), FeOH^{2+} (2,4%) e FeCl^{2+} (1,3%). Estas espécies de ferro podem por fotólise conduzir a formação simultânea de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , Cl^{\bullet} e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (MACHULEK JÚNIOR et al., 2013). No entanto, considerando o baixo rendimento quântico da fotólise da espécie FeSO_4^+ , e condições ácidas, a maior fonte do radical sulfato é pela eliminação dos radicais hidroxila pelos íons hidrogenosulfato (MACHULEK JÚNIOR et al., 2009). Isso justifica os resultados obtidos no presente estudo, uma vez que foi necessária uma maior quantidade de H_2O_2 para atingir o mesmo COD residual obtido na ausência de cloreto, mas na presença de sulfato e no tratamento do chorume bruto, quando comparado com o efluente contendo apenas cloreto.

É importante salientar que embora $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são oxidantes fortes ($E^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}/2\text{Cl}) = 2,09 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,43 \text{ V}$), que podem oxidar H_2O_2 e Fe(II), são mais seletivos e menos reativos do que HO^{\bullet} (STANBURY, 1989; NETA; HUIE; ROSS, 1988). Além disso, os radicais sulfato podem contribuir para a degradação de compostos orgânicos apenas quando presentes em concentração elevada $[\text{SO}_4^{2-}] > 1 \text{ mol L}^{-1}$ (PIGNATELLO, 1992).

No que diz respeito ao acoplamento do pré-tratamento usando Fe^{3+} seguido do processo foto-Fenton, pode ser observado um efeito sinérgico na mineralização, quando comparado com o processo isolado (Figura 15a), uma vez que, após apenas 2 h de reação, um COD residual de 153 mg C L^{-1} (Figura 15a) foi obtido consumindo 549 mg L^{-1} de H_2O_2 (Figura 15c). O acoplamento implica em um resultado melhor do que o obtido apenas removendo os íons sulfato. Tal como mostrado na Figura 15a, a aplicação do Fe^{3+} como coagulante, ocasionou 36% de remoção de COD; o mesmo valor obtido precipitando os

íons sulfato e cloreto. É importante salientar que, durante o pré-tratamento, sulfato e cloreto não foram removidos, conforme determinado pelas respectivas análises. Assim, embora inicialmente a mesma remoção de COD foi obtida por diferentes estratégias, uma solução praticamente incolor foi obtida utilizando o pré-tratamento com Fe^{3+} , enquanto uma solução de coloração média escura foi obtida quando cloreto e sulfato foram precipitados, sugerindo que a interferência de tais ânions acaba sendo compensada por uma maior penetração de radiação na solução, que favorece as reações foto-Fenton.

O maior consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 15c) para os experimentos quando a remoção COD foi mantida praticamente constante (Figura 15a) são devido a reações ineficientes, o que faz não recomendar a aplicação do processo foto-Fenton em longos períodos de reação (BABUPONNUSAMI e MUTHUMKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013).

Em geral, pode ser observado que a presença de íons inorgânicos (sulfato e cloreto), e principalmente turbidez e cor aparente, afetam fortemente a velocidade de mineralização COD (Figura 15a,b) e o consumo de H_2O_2 (Figura 15c), uma vez que um maior tempo de reação foi necessário para alcançar a mesma eficiência de remoção em COD do chorume bruto (figura 15a,b). Moradi e Ghanbari (2014) afirmam que grandes quantidades de matéria coloidal e suspensa perturbam a eficiência dos POA, aumentando o consumo de energia e reagentes, como H_2O_2 no processo Fenton. Por conseguinte, em termos de aplicação e com base nos resultados obtidos, o melhor protocolo é a aplicação do pré-tratamento utilizando Fe^{3+} seguido por um processo foto-Fenton, uma vez que depois de apenas 2 horas, uma concentração COD residual de 153 mg C L^{-1} foi alcançada com um consumo de 549 mg L^{-1} de H_2O_2 , enquanto um tempo e concentração de peróxido de hidrogênio de 6 e 13 vezes superior foram necessárias para tratar o chorume bruto. Embora o pré-tratamento implica em custos com o reagente cloreto férrico, o menor consumo de H_2O_2 pode compensar. Além disso, é possível tratar grandes volumes de chorume do aterro devido ao menor tempo de tratamento.

5. CONCLUSÕES

Nesta primeira etapa foi observado que o processo foto-Fenton é afetado pela composição da matriz (alta turbidez, cor aparente e ainda íons inorgânicos cloreto e sulfato), sendo que o último íon apesar de não ser um constituinte da amostra foi adicionado via reagentes Fenton (H_2SO_4 e FeSO_4).

Adotando artifícios para eliminar tais interferências, o processo foto-Fenton torna-se uma abordagem eficiente para a mineralização dos compostos orgânicos dissolvidos presentes no chorume, já que promoveu a remoção de 64% do COD em 5 horas de tratamento quando os dois íons interferentes foram eliminados (Cl^- e SO_4^{2-}) ou removeu mesma porcentagem de COD em 2 horas, quando o chorume foi pré-tratado por coagulação-floculação. Através da adoção de diferentes estratégias de tratamento pôde-se concluir que a concentração de ferro igual a $100 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ foi a que proporcionou as melhores eficiências de mineralização do chorume e que os íons sulfato interferem mais no processo de mineralização do que os íons cloreto, mas não reduzem a eficiência do processo. Além disso, foi observado que o processo foto-Fenton aplicado em chorume na ausência dos íons Cl^- e SO_4^{2-} isoladamente, demanda menor tempo de tratamento e menor quantidade de peróxido de hidrogênio (apenas quando sulfato estiver ausente) em relação ao tratamento do chorume bruto.

Por outro lado, o uso do processo de coagulação-floculação, empregando 240 mg L^{-1} de Fe^{3+} como uma etapa de pré-tratamento do chorume, melhorou substancialmente a eficiência da reação foto-Fenton da mesma forma que no efluente obtido da precipitação conjunta dos íons cloreto e sulfato, constituindo um protocolo de tratamento, uma vez que uma mesma eficiência de remoção de COD foi alcançada com 17% do tempo de tratamento e utilizando apenas 7% do peróxido de hidrogênio necessário para o tratamento foto-Fenton direto no chorume bruto.

CAPÍTULO 2 – Integração dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton solar modificado para o tratamento de chorume em pH próximo a neutralidade

1 INTRODUÇÃO

Sem o apropriado tratamento, chorume de aterro sanitário pode afetar a qualidade ambiental das águas superficiais e subterrâneas (no caso de percolar pelo solo) e ainda afetar a saúde humana e de outros organismos, por se tratar de um efluente orgânico refratário com altas concentrações de constituintes tóxicos (aromáticos, ftalatos, fenóis, pesticidas, dentre outros). Pelas características apresentadas, chorume dificilmente será tratado individualmente, especialmente por processo biológico, já que várias substâncias nele apresentadas são nocivas aos microrganismos.

Embora a seleção do melhor tratamento para chorume dependa dos custos de implantação, de operação e da sua composição (POVEDA et al., 2015), a qual é função da idade do aterro, do tipo de resíduo depositado, das variações sazonais, dentre outras (MOJIRI, 2014), nem o tratamento biológico nem o químico separadamente atingem eficiências de tratamento elevadas. Desta forma, o mais adequado tratamento é usualmente obtido com a combinação das diferentes tecnologias.

Pelo fato das características do chorume dependerem grandemente da idade do aterro, esta informação tornou-se o princípio para seleção do método de tratamento mais adequado deste tipo de efluente.

Processos de tratamento combinados podem até mesmo suportar choques de carga normalmente apresentados pelo chorume nas diferentes estações do ano, por terem mais funções de processamento (sinergia) do que o método biológico convencional.

Vários processos de tratamento de efluentes têm sido utilizados atualmente, envolvendo métodos físicos, químicos e biológicos (MURUGANANDHAM et al., 2014) e combinações entre todos eles.

Diferentes concepções de tratamento têm sido encontradas na literatura, para os mais variados tipos de efluentes como: pré-coagulação seguida por processo de oxidação Fenton no tratamento de efluente farmacêutico (MARTINS; OLIVEIRA; QUINTA-FERREIRA, 2015), processo de oxidação avançada (TiO_2 + foto-Fenton) seguido de reator

biológico aeróbio para o tratamento de uma mistura de pesticidas (OLLER et al., 2007), combinação do processo biológico anaeróbio e foto-Fenton no tratamento de efluente têxtil (PUNZI et al., 2015), combinação dos processos de nano-filtração/foto-Fenton na degradação de micropoluentes presentes ou adicionados em esgoto de estação de tratamento municipal (MIRALLES-CUEVAS et al., 2015a), combinação dos processos químicos de coagulação-floculação e Fenton/foto-Fenton no tratamento de chorume de aterro maduro (AMOR et al., 2015).

Entre as diversas tecnologias de tratamento de efluentes disponíveis aos setores ambiental e industrial, as características de um POA homogêneo irradiado, conhecido particularmente como processo foto-Fenton (Tabela 4, pag. 30) se destaca. Este sistema é industrialmente preferível, uma vez que opera em condições ambientais de pressão e temperatura, não necessita de equipamento sofisticado, é aplicável a um grande número de compostos e requer reagentes seguros e fáceis de manusear. Recentemente a utilização de reatores com tecnologia solar em processos foto-Fenton de tratamento de efluentes operando em $\lambda < 580$ nm tornou este sistema mais competitivo, uma vez que foram eliminados custos associados à instalação, manutenção de lâmpadas UV e uso de energia elétrica (CONTE; SCHENONE; ALFANO, 2016a).

Como o processo foto-Fenton homogêneo necessita da presença de ferro dissolvido no meio reacional, a sua principal limitação é a necessidade de um baixo pH ($2,5 < \text{pH} < 3,0$), já que o ferro precipita em valores de pH acima de 3,0 (KLAMERTH et al., 2013). Assim para evitar a acidificação e a geração de efluentes com baixos valores de pH, e a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em valores de pH superiores a 3,0, o processo foto-Fenton pode ser empregado com utilização de agentes complexantes para o $\text{Fe}(\text{III})$, especialmente os ligantes orgânicos polidentados (CONTE; SCHENONE; ALFANO, 2016b), constituindo um processo foto-Fenton modificado.

Dois complexos orgânicos policarboxilatos de particular interesse são $\text{Fe}(\text{III})$ -oxalato e $\text{Fe}(\text{III})$ -citrato. Estes podem ser fotolisados na presença de radiação UV-Vis, promovendo a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e a oxidação do ligante orgânico, tornando a técnica promissora para degradação de poluentes, e uma alternativa ao processo tradicional, já que podem ser empregados no tratamento de efluentes em pHs mais próximos da neutralidade, reduzindo ainda mais os custos operacionais.

Desta forma, métodos que possam ser aplicados em larga escala e com pHs próximos ao neutro, são preferidos por proporcionarem soluções tecnológicas efetivas para o tratamento de efluentes.

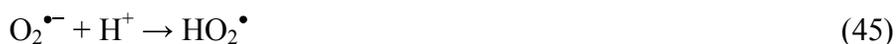
1.1 COMPLEXOS FÉRRICOS E O PROCESSO FOTO-FENTON

Conforme já apresentado, é conhecido que as razões para o pH operacional ideal do processo foto-Fenton estar situado no valor 3,0 é devido à solubilidade dos hidróxi-complexos de Fe^{3+} diminuírem para valores de pH acima de 3,0, além do fato de que neste pH, a espécie férrica mais fotoativa $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ alcança sua fração molar máxima (Figura 5, pag. 37) (PEREIRA et al., 2014).

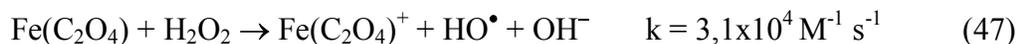
As vantagens da utilização de complexos férricos como reagentes no processo foto-Fenton para degradação de substâncias orgânicas podem ser enumeradas como as seguintes: estendem a solubilidade do ferro para valores de pH mais altos e mais práticos, possibilitando a aplicação em escala industrial antes limitada devido aos custos associados com reagentes para acidificação inicial e posterior etapa de ajuste de pH próximo a 7 (PEREIRA et al., 2014). Outra vantagem do uso dos complexos férricos-ligantes orgânicos reside no fato de poder eliminar a ocorrência de reações de complexação de Fe(II) com íons inorgânicos como (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). Caso ocorra complexação do Fe(II) com os íons inorgânicos citados, a eficiência da degradação diminui devido à menor disponibilidade do ferro para reagir com peróxido de hidrogênio.

Pereira et al. (2014) enumeraram que a complexação do Fe^{3+} com íons carboxilatos melhora o processo foto-Fenton também pelo fato do complexo apresentar absorção de radiação em maiores comprimentos de onda até 580 nm (região do visível) e aumento do rendimento quântico da produção de Fe^{2+} , ou seja, são foto-descarboxilados sob influência da radiação visível, proporcionando um caminho mais rápido para regeneração do Fe^{2+} , acelerando assim o processo (SOUZA et al., 2014). Doumic et al. (2015), também destacam maiores rendimentos quânticos utilizando o complexo ferrioxalato no processo foto-Fenton. Além disso, evidenciaram o fato do complexo ferrioxalato impedir a formação de complexos estáveis entre os íons férricos e as espécies orgânicas presentes em águas residuais.

Fora as vantagens acima, Klammerth et al. (2011), afirmam que a química do ferrioxalato fornece adicional fonte de peróxido de hidrogênio, além do catalisador Fe^{2+} , já apontado anteriormente, para reação Fenton (Eq. 3), obtendo mais radicais $\bullet\text{OH}$, de acordo com as seguintes reações (42 a 46):

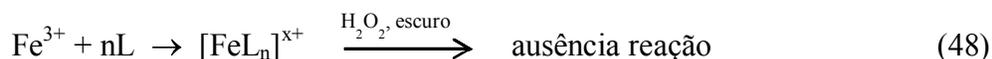


É de conhecimento que a fotólise do ferrioxalato produz o complexo oxalato ferroso, que acelera a produção de radicais hidroxila comparado a equação 10 (pag. 38), devido a sua considerável constante de reação, de acordo com a equação 47 (SILVA, 2007; GARCIA; MEDRANO; ESPARZA, 2009):



1.2 REAÇÕES DE QUELAÇÃO E FOTOQUÍMICAS

Intermediários carboxílicos (L), tais como os derivados dos ácidos mono- e dicarboxílicos são conhecidos por formarem complexos estáveis com o ferro, inibindo a reação com peróxido de hidrogênio, interrompendo o ciclo ferro-catalítico do processo Fenton clássico e conseqüentemente o processo de mineralização (Eq. 48) (ZHANG, 2012):



Como visto na equação 48, os ácidos carboxílicos ocorrem naturalmente como intermediários nos processos oxidativos Fenton.

Sabe-se que determinados ânions inorgânicos e compostos orgânicos, conhecidos como ligantes podem ligar-se a um íon metálico como o ferro férrico resultando na formação de um complexo, íon complexo ou composto de coordenação (MANAHAN, 2013). Os ligantes podem ser uma base de Lewis (OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 entre outros) (ZHANG, 2012), pela habilidade de doarem elétrons.

Quando um ligante realiza a ligação ao íon metálico em dois ou mais sítios o processo de complexação é conhecido por quelação. As espécies assim formadas têm propriedades bastante diferentes (solubilidade, mecanismos de transporte) dos íons metálicos. Na quelação complexos metálicos (quelatos) com particular força de ligação e estabilidade são formados (MANAHAN, 2013).

Agentes quelantes com mais de um átomo capazes de se ligarem por vez ao ferro férrico e de conseqüente importância no processo Fenton like homogêneo, são os seguintes ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico), e ácidos aminopolicarboxílicos (EDTA, NTA, EDDS) (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; KLAMERTH et al., 2013; TROVÓ; NOGUEIRA, 2011; MANENTI et al., 2015).

Um importante ligante em processos foto-Fenton modificado é o íon oxalato, o qual é proveniente do ácido oxálico, um ácido diprótico que ioniza em solução aquosa de acordo com as seguintes equações (49 - 50). Para uma solução de ácido oxálico, a molécula não-ionizada e seus íons podem coexistir em equilíbrio, dependendo do pH do meio (Figura 17) (PANIAS et al., 1996).

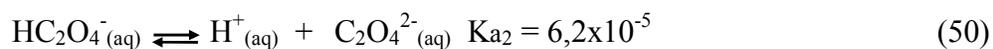
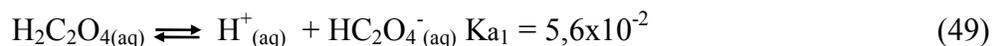
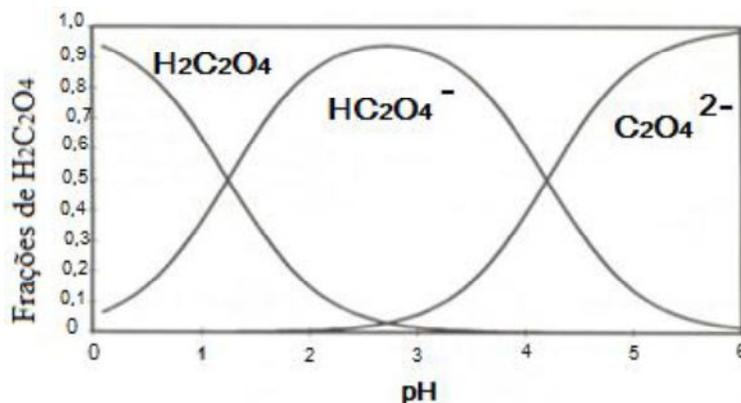


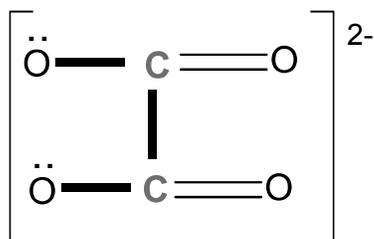
Figura 17- Especificação do ácido oxálico em solução

Fonte: PANIAS et al., 1996.

Pela figura 17, percebe-se que $C_2O_4^{2-}$ tem maiores concentrações em $pH > 6$, e possui uma concentração desprezível em pH menor do que 2, meio no qual a espécie ativa é $HC_2O_4^-$. Na presença de íons férricos na solução e pH entre 2 e 3, o íon complexo $[FeC_2O_4H]^{2+}$ provavelmente é formado (PANIAS et al., 1996).

Em pH maior que 3,0, a molécula não ionizada praticamente não existe, sendo as duas formas ionizadas ($HC_2O_4^-$ e $C_2O_4^{2-}$) as espécies ativas. A espécie $HC_2O_4^-$ tem em pH 6 uma concentração desprezível.

O ânion oxalato possui estrutura com dois átomos de oxigênio contendo pares de elétrons não-compartilhados (figura 18) com a habilidade de coordenar em um mesmo íon metálico e formar um anel. Portanto na presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , íon oxalato forma íons complexos na forma de anéis de cinco membros. Prováveis complexos de ferro-oxalato são mostrados na Tabela 14.

Figura 18 – Estrutura do íon oxalato.

Fonte: PANIAS et al., (1996).

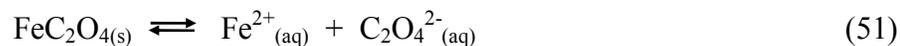
Tabela 14- Prováveis complexos de ferro-oxalato e valores das constantes de dissociação globais (K_d) a 25 °C.

Íon Complexo	K_d	Nome
$[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	6×10^{-6}	Íon trioxalatoferrato (II)
$[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	2×10^{-8}	Íon dioxalatoferrato (II)
$[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	3×10^{-21}	Íon trioxalatoferrato (III)
$[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-}$	$6,31 \times 10^{-17}$	Íon dioxalatoferrato (III)
$[\text{Fe}^{3+}\text{C}_2\text{O}_4]^{+}$	$3,98 \times 10^{-10}$	Íon oxalatoferro (III)
$[\text{Fe}^{3+}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}]^{2+}$	$2,95 \times 10^{-10}$	Íon bioxalatoferro (III)

Fonte: PANIAS et al., (1996).

A partir da Tabela 14 pode-se concluir que o complexo $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ é o mais estável de todos os complexos ferro-oxalato.

Também é importante o fato de que na presença de íons oxalato, Fe^{2+} pode formar o composto FeC_2O_4 o qual é insolúvel ($K_{ps} = 2 \times 10^{-7}$), Eq. 51:



Alguns fatores que precisam ser considerados na escolha do agente quelante que formará complexos com as espécies de ferro são as suas propriedades de biodegradabilidade e toxicidade, e, a sua habilidade quelante, ou seja, força do ligante na formação do complexo. A estabilidade de íons complexos em solução pode ser expressa com base em constantes de formação globais (β) que representam as ligações de dois ou mais ligantes a um íon metálico (MANAHAN, 2013).

Os ligantes policarboxilados citados formam complexos fortes com Fe(III), os quais por sua vez, são passíveis de sofrerem reações fotoquímicas rápidas na luz solar. Feng e Nansheng (2000) citam que as velocidades de fotodegradação com radiação solar de efluentes contendo corantes não são iguais quando diferentes espécies de Fe(III) são utilizadas. Neste caso os complexos ferrioxalato (FeOx) e ferricitrato (FeCit) foram mais eficientes do que os hidróxi-complexos de Fe(III).

Caso as diferentes espécies de Fe(III) apresentassem em solução um mesmo desempenho relativo nas reações de fotodegradação (eficiência, velocidade), uma limitação do sistema contendo aquocomplexos-Fe³⁺ é o fato das espécies férricas serem insolúveis em pH superior a 3. Assim a aplicação do sistema foto-Fenton com tal espécie de ferro requer acidificação (2,8 < pH < 3) e constante monitoramento do pH (PAPOUTSAKIS et al., 2015a, 2015b).

O emprego do ferro complexado com agentes quelantes tem sido considerado para superar a limitação mencionada anteriormente. Além de serem solúveis em uma ampla faixa de pH, os complexos férricos exibem alta absorbância na região UV-vis (até 580 nm), e podem ser fotoquimicamente reativos através da participação nas transições conhecidas como transferência de carga ligante-metal (LMCT) (PAPOUTSAKIS et al., 2015a).

Resumindo, agentes quelantes derivados dos ácidos carboxílicos possibilitam a formação de espécies fotoativas (Fe³⁺L) e estendem a faixa de pH na qual o ferro é solúvel, a qual é limitada no processo foto-Fenton tradicional (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Uma representação generalizada da reação foto-Fenton pode ser esquematizada conforme apresentado na equação (52) (PAPOUTSAKIS et al., 2015b):



a qual assegura a geração de Fe²⁺, essencial para o processo foto-Fenton homogêneo.

A equação 52 na sua forma geral mostra que o ferro férrico pode formar complexos com muitas substâncias e ser foto-reduzido.

Para Jeong e Yoon (2004), a presença de um complexo como o ferrioxalato aumenta a degradação devido à produção de CO₂^{•-} o qual atua por dois caminhos: um primeiro reduzindo o ânion ferrioxalato a Fe²⁺, e um segundo pelo envolvimento na formação de H₂O₂, dependendo da concentração de ferrioxalato e oxigênio no processo fotocatalítico. Assim os complexos do íon Fe(III) e oxalato constituem um artifício para dissolução do ferro na solução através da redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II), e formação ao mesmo tempo de espécies oxidativas como (H₂O₂, O₂^{•-}/HO₂[•] e [•]OH) na presença de oxigênio dissolvido (HUANG et al., 2012).

Ferricarboxilatos aumentam consideravelmente a atividade fotocatalítica do sistema foto-Fenton porque estes complexos tem maior rendimento quântico* do que os hidroxocomplexos- Fe^{3+} . Ou seja, a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} em soluções contendo hidroxocomplexos de ferro tem rendimento quântico* baixo ($\Phi = 0,14$ em 313 nm), enquanto que na presença de FeOx a geração de Fe^{2+} têm um elevado rendimento quântico ($\Phi = 1,24$ em 300 nm) (NOGUEIRA et al., 2007).

A maior atividade fotocatalítica do FeOx faz com que ele apresente melhor cinética em processos foto-Fenton do que FeOH^{2+} . Portanto, dependendo do ligante dos complexos férricos, estes apresentarão diferentes propriedades de absorção da luz, e conseqüentemente diferentes rendimentos quânticos (ZHANG, 2012) e melhores eficiências em diferentes comprimentos de onda. No caso particular dos complexos ferricarboxilatos, a fotorredução do ferro (III) a ferro (II) pode ser representada genericamente pela equação 53:



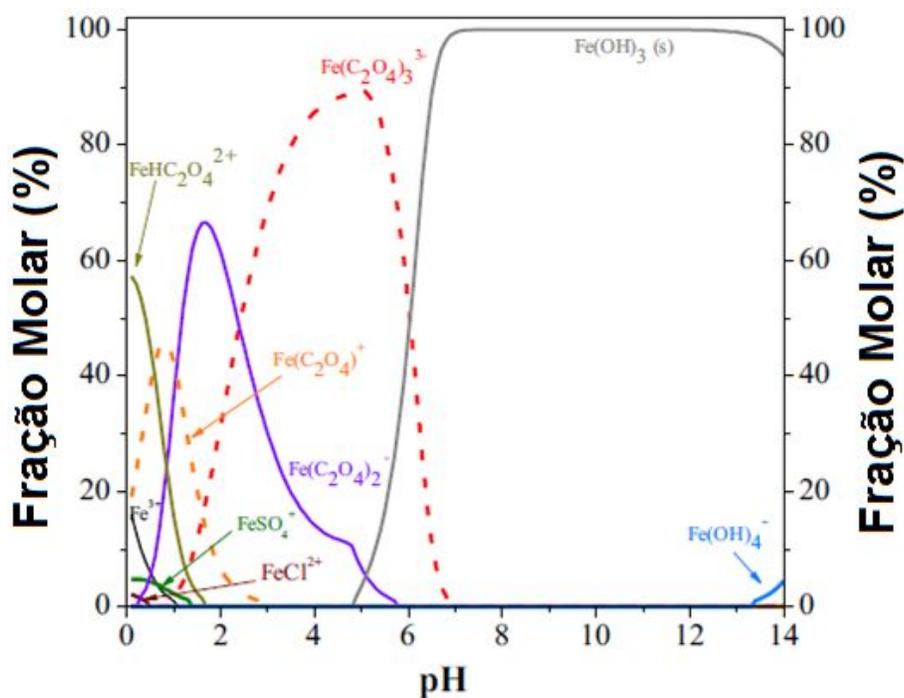
O pH desempenha um papel importante na eficiência da reação foto-Fenton, já que influencia fortemente a natureza das espécies de ferro na solução e conseqüentemente quais complexos são formados. A força da quelação depende do pH uma vez que em muitos casos o íon hidrogênio compete com íons metálicos por um ligante (MANAHAN, 2013).

Doumic et al. (2015) avaliaram o comportamento do pH (2,8; 3,5; 4,0; 5,0 e 6,0) sobre o processo foto-Fenton/ferrioxalato no tratamento de efluente têxtil. Os resultados mostraram que o processo foto-Fenton/ferrioxalato é eficiente acima de pH 4,0, mas até o valor de pH 5,0, já que diminuição de COD (mineralização) ocorreu de maneira eficiente quando o pH subiu de 2,8 a 4,0 para o efluente proposto. Para o maior pH, foi verificado uma baixa mineralização. A especiação do Fe^{3+} em função do pH exerce papel fundamental na explicação dos resultados experimentais do trabalho citado, o que pode ser verificado no diagrama da Figura 19, já que adição de ácido oxálico fez com que a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ só se iniciasse em pH 4,8. Pelo diagrama com um pH na solução entre 2,8 e 4,8,

* Rendimento quântico (Φ) é a medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos (NOGUEIRA et al., 2007).

ferro permanece no meio como $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, espécies de maior fotoatividade. Para o maior pH concluíram que os complexos de ferrioxalato presentes possuem uma menor fotoatividade, já que a cinética reacional foi bastante baixa.

Figura 19- Diagrama de especiação de complexos férricos como função do pH para uma solução constante de $40 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$, $189 \text{ mg C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ de ácido oxálico, $2,14 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Cl^- e $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de SO_4^{2-} . Força iônica ($\mu = 0,13 \text{ M}$) e temperatura = 30°C . Software: MINEQL+.



Fonte: DOUMIC et al., (2015).

A seguir será feita uma breve discussão sobre alguns agentes quelantes carboxilados.

1.3 COMPLEXOS Fe(III)-OXALATO

Conforme foi destacado, Fe(III) é fotoreduzido pela radiação solar quando complexo com ligantes orgânicos. Tal reação é parte integrante do ciclo fotocatalítico Fe(III)/Fe(II), no qual os poluentes orgânicos sofrem degradação.

Quando ácidos carboxílicos na forma de oxalato são os responsáveis em complexar o Fe(III), o processo foto-Fenton é conhecido como sistema foto-ferrioxalato.

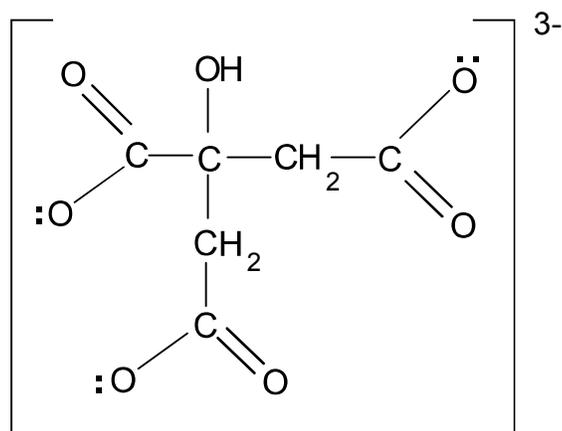
A reação foto-ferrioxalato/H₂O₂ é uma avançada modificação da reação foto-Fenton e uma efetiva técnica de geração de Fe²⁺ no meio reacional.

Souza et al. (2014) indicam que o mais estável complexo Fe(III)-oxalato resulta da ligação de três íons oxalato com um íon férrico (razão molar ferro/oxalato 1:3). Para menores razões molares, oxalato insuficiente está disponível para formar o complexo, o que diminui o rendimento quântico para produção de Fe²⁺. Quando em excesso o oxalato pode competir com poluentes pelos radicais hidroxila reduzindo a cinética do processo.

Para o sistema Fe³⁺-oxalato, o complexo [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ é o mais estável além de todos os demais complexos férricos com oxalato serem mais estáveis que os complexos Fe²⁺-oxalato (Tabela 14) (PANIAS et al., 1996).

1.4 COMPLEXOS Fe(III)-CITRATO

Outro ligante de particular interesse no processo foto-Fenton, cujo complexo com Fe³⁺ permite a produção de Fe(II) via LMCT é o íon citrato (Figura 20), o qual é proveniente do ácido 2,2-hidróxi-propano-1,2,3-tricarboxílico, popularmente conhecido como ácido cítrico. A vantagem da utilização deste ligante para complexar Fe(III), mesmo que a formação do Fe²⁺ mediante a sua fotoquímica tenha rendimento quântico um pouco menor do que com o complexo FeOx, é o fato do mesmo ser menos tóxico. É de amplo conhecimento que o ácido cítrico está presente em plantas, solos e em suco de limão, sendo usado na indústria de alimentos, além da possibilidade de emprego em valores de pH até 9 (NOGUEIRA et al., 2007; SERAGHNI et al., 2012). Para Seraghni et al. (2012) eficiente fotólise do complexo FeCit com formação de Fe(II) e oxidação do ligante é promovida com radiação UV e luz azul com obtenção dos seguintes produtos finais: acetona, dióxido de carbono e ácido 3-oxoglutárico, tendo sido encontrado os ácidos acético e aceto-acético como intermediários.

Figura 20- Estrutura do íon citrato.

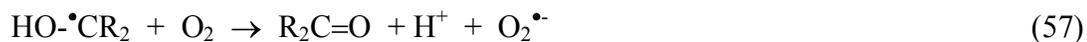
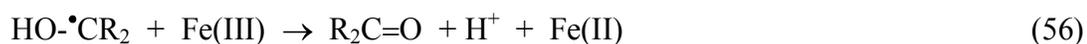
Fonte: Autor

O complexo químico dominante entre ferro férrico e o ligante proveniente do ácido cítrico em pH ácido é o FeCit. A pH > 4 predominam as espécies Fe(OH)Cit⁻¹ e Fe₂(OH)₂Cit₂²⁻, com estequiometria 1:1 ou 2:2. Entre pH 4,6 e 8,0 mais de 95% do Fe³⁺ está na forma Fe(OH)Cit⁻¹. Com relação aos rendimentos quânticos ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$) de formação de Fe²⁺ na faixa de pH de 3 a 7 e comprimentos de onda 366 e 436 nm os mesmos variam de 0,4 a 0,2. Como o rendimento quântico diminui com o aumento do pH, indica que Fe(OH)Cit⁻¹ exibe uma baixa reatividade fotoquímica em relação ao FeCit, o que pode explicar um esperado decréscimo da eficiência de degradação do processo foto-Fenton modificado com ferro-citrato com aumento do pH.

Zhang et al. (2006) obtiveram o espectro de absorção UV-Vis de uma solução 7 mM de benzeno na presença ou não de citrato com Fe³⁺ em pH 3,0 ± 0,1. Foi observado uma maior absorção dos complexos Fe(III)-citrato em relação aos complexos Fe(III)-OH na região UV-visível entre 200 e 450 nm, comprovando a maior eficiência deste tipo de carboxilato complexado com ferro férrico, quando utilizado em reações fotoquímicas, como é o caso de luz solar.

As etapas de produção do radical hidroxila podem ser esquematizadas (SERAGHNI et al., 2012), conforme as equações (54 – 59):





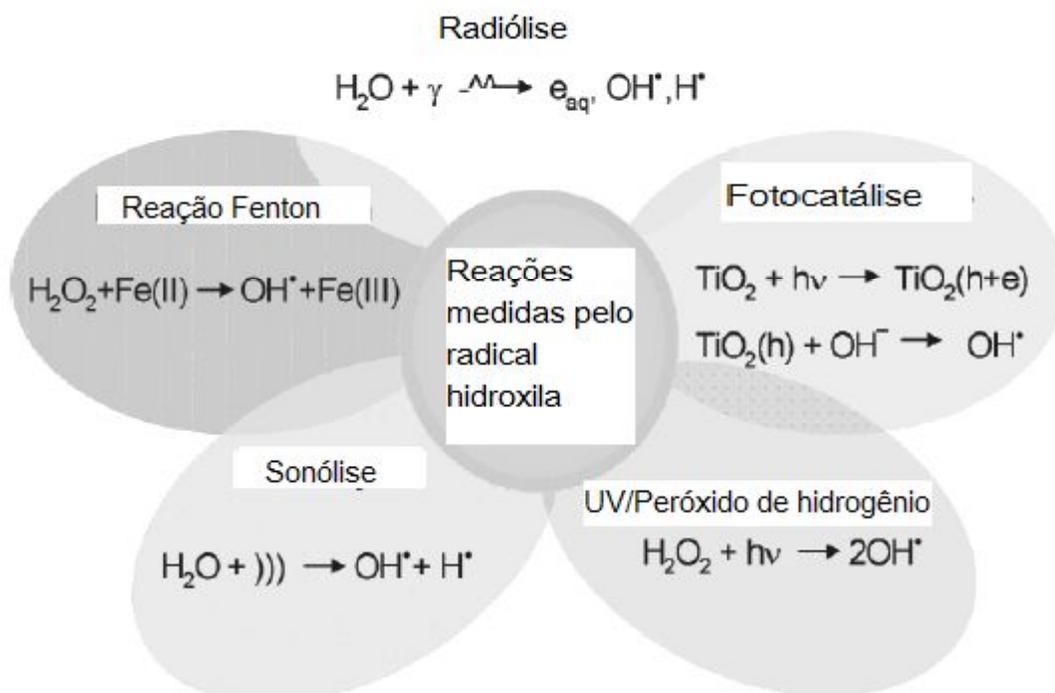
onde R = -CH₂COOH e R' = -CH₃.

Trovó e Nogueira (2011) utilizando citrato como complexante do Fe(III) em processo foto-Fenton solar atingiram 77% de mineralização de diclofenaco em pH 7, sendo observado uma redução na eficiência da degradação aumentando o pH no intervalo de 5 a 8.

1.5 ESTADO DA ARTE DO TRATAMENTO DE CHORUME COM USO COMPLEXOS-FÉRRICOS EM SISTEMAS FOTO-FENTON

POA extensivamente explorados para mitigação de uma grande variedade de poluentes presentes nos mais diversos compartimentos ambientais incluem UV/H₂O₂, ozonização, foto-Fenton, γ -radiólise, sonólise, oxidação eletroquímica e fotocatalise mediada por semicondutor (Figura 21), os quais apresentam vantagens de trabalharem a pressão e temperatura ambiente sendo uma característica dos mesmos a geração de radicais livres altamente reativos em quantidade suficiente para tratamento de águas residuais.

Figura 21- POA empregados no tratamento de efluentes.



Fonte: WANG, (2012).

Problemas comuns dos POA citados incluem alta demanda de energia elétrica ou consumo excessivo de reagentes químicos. Existem particularidades referente aos processos foto-assistidos, uma vez que nem todos requerem mesmo comprimento de onda da radiação e energia para produção de radicais hidroxila.

O processo UV/H₂O₂ apresenta inconvenientes relacionados quanto à presença de altas concentrações de compostos orgânicos poluentes e/ou que possuem alta absorvância UV, já que o peróxido de hidrogênio não absorve significativamente acima de 300 nm e absorve fracamente na faixa de 200 – 300 nm, não sendo portanto um tratamento adequado nestas condições.

Uma das vantagens da reação foto-Fenton em relação aos processos UV/O₃ e UV/H₂O₂ é a sua maior sensibilidade à luz, uma vez que absorve radiação UV até comprimentos de onda iguais a 580 nm (englobando o visível) o que corresponde à 35 % da radiação solar (QUEIRÓS, 2013).

Apesar das vantagens apresentadas pela fotocatalise heterogênea em relação a outros processos oxidativos, especialmente devido à inércia dos reagentes utilizados em sua

aplicação para com o meio ambiente, a sua utilização industrial é questionada principalmente devido o seu caráter heterogêneo, que dificulta a penetração da radiação no meio líquido que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade de remoção dos fotocatalisadores ao final do tratamento.

Pelo fato do sistema Fenton homogêneo clássico trabalhar bem apenas na faixa de pH 2,5-3,0 uma vez que ferro precipita como hidróxido no meio reacional aquoso em pH alto, pesquisas têm sido desenvolvidas para superar este problema (DEVI; SRINIVAS; ARUNAKUMARI, 2016). Um dos esforços conduzidos para superar este problema é a complexação do Fe^{3+} com ligantes orgânicos, o que permite trabalhar com uma ampla gama de pH entre 3,0 e 9,0.

Hoje é conhecido que um importante caminho para obtenção do Fe(II) a partir do Fe(III) seria a fotoexcitação dos complexos formados entre Fe(III) e a matéria orgânica, em particular ácidos carboxílicos, devido à sua presença em processos de mineralização de compostos orgânicos de baixo estado de oxidação.

A Tabela 15 apresenta a aplicação do processo foto-Fenton mediado utilizando complexos orgânicos em diferentes efluentes industriais, bem como o tratamento foto-Fenton convencional de radiação artificial aplicado ao chorume.

Tabela 15- Processos de tratamento foto-Fenton convencional e modificado aplicado à diferentes matrizes

Tipo de efluente	Tratamento empregado	Condição	Tempo de reação (min)	Principais Resultados	Referência
Águas residuais contendo fenol.	Oxalato/Fe ³⁺ /solar	H ₂ O ₂ /fenol = 5,5 H ₂ O ₂ -1016 mg L ⁻¹ ; Fe ³⁺ - 20 mg L ⁻¹ e oxalato - 300 mg L ⁻¹ (1200 – 1600 kJ L ⁻¹)	120	85% remoção DQO	PRATO-GARCIA, VASQUEZ-MEDRANO, HERNANDEZ-ESPARZA (2009)
Águas residuais de indústria de bebidas	Oxalato/Fe ³⁺ /solar - planta piloto	COT ₀ = 1387 mg L ⁻¹ pH 2,7 – 2,9, 150 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ , 500 mg H ₂ C ₂ O ₄ L ⁻¹ - 2100 mL h ⁻¹ , 1000 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ – 460 mL h ⁻¹	55 125	71% remoção COT 97% remoção COT	DURÁN et al. (2015)
Águas contaminadas com Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX)	UV-vis/FeOx/ H ₂ O ₂	10 mg L ⁻¹ de cada um dos poluentes, DQO = 520 mg L ⁻¹ , pH=2,8; H ₂ O ₂ = 500 mg L ⁻¹ e Fe ³⁺ - 60 mg L ⁻¹	-	Baixo consumo de energia elétrica (1,6 kWh m ⁻³)	SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER (1997)
Chorume aterro sanitário	Pré-tratamento Biológico seguido foto-Fenton	10000 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ 2000 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	60 min	86% remoção DQO	PRIMO; RIVERO; ORTIZ (2008)
Água residual têxtil	Oxalato/Fe ³⁺ /planta piloto solar in situ	100 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ , pH 2,8; 31,4 W m ⁻² , T= 30°C, Fe/Ox 1:3	74 min	Completa descoloração e 74% remoção COD	MANENTI et al. (2015)

Fonte: Autor

Na Tabela 15, observa-se que o uso do complexo de ferro (III) como o ferrioxalato em processos foto-Fenton, têm se restringido a aplicação na mineralização dos poluentes orgânicos de diferentes efluentes que não sejam o chorume de aterro sanitário. Processos de tratamento foto-Fenton como o adotado por Primo, Rivero e ORTIZ (2008) são bastante empregados no tratamento de chorume, geralmente com uma etapa de pré-tratamento.

Para o emprego do processo foto-Fenton com complexos férrico-ligantes orgânicos, realizou-se novamente o estudo de coagulação-floculação só que neste momento o tratamento foi aplicado no pH natural do chorume. Esta importante etapa de acoplamento melhora substancialmente a interferência ocasionada pela coloração escura do chorume, com relação à penetração da radiação solar na solução. Moradi e Ghanbari (2014) para tratamento de chorume empregando coagulação-floculação seguido de processo oxidativo Fenton enfatizaram em seu trabalho que o ajuste do pH para 3,0, condição necessária para ocorrência do processo Fenton logo após processo de coagulação com pH inicial de 7,0 deve ser considerado como uma questão controversa para um tratamento em grande escala.

Este trabalho de pesquisa destaca o emprego de complexos férricos já consolidados no tratamento de efluentes têxteis (MANENTI et al., 2015, DOUMIC et al., 2015), no tratamento de chorume de aterro sanitário. Pelas condições apresentadas na Tabela 15, o emprego de complexos férricos para efluentes mais complexos normalmente se dá em pH ácido portanto, o desenvolvimento de um processo com tal espécie de ferro em um pH próximo à neutralidade para um efluente complexo como chorume, representaria um avanço no emprego de tais sistemas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o tratamento de chorume de aterro sanitário pela integração dos processos de coagulação-floculação-decantação, filtração em membrana e foto-Fenton modificado, em pH próximo a neutralidade.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos fatores (espécie e dosagem do coagulante – Fe^{3+} ou Al^{3+} , bem como origem do sal – nitrato, cloreto e sulfato) na eficiência de remoção de cor aparente e turbidez durante os processos de coagulação-floculação;
- Avaliar o uso de dois diferentes complexos férricos (citrato férrico – FeCit e ferrioxalato – FeOx) no processo foto-Fenton solar em pH próximo a neutralidade para a mineralização da matéria orgânica presente no chorume pré-tratado;
- Avaliar a degradação qualitativa da fração orgânica dissolvida do chorume durante o processo foto-Fenton por CG-FID.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

As soluções de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98-100% m/m Synth), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Reagen), cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97-102% m/m, F.Marques de Sá), cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% m/m Synth), nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec Química) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Reagen) utilizadas nos experimentos de coagulação foram preparadas na concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de ferro citrato de amônio ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{FeNH}_3$, teor de ferro 17% m/m Sigma-Aldrich) foi preparada pela dissolução desse sólido em água, de modo a obter a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

Ferrioxalato de potássio para preparação da solução estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtido por síntese, através da reação entre oxalato de potássio (99% m/m, Synth) e nitrato férrico (99% m/m, Synth), de acordo com Silva (2007) (Eq. 60).



O complexo foi recristalizado três vezes em água com obtenção de um rendimento médio de 72%.

Os demais reagentes para os experimentos foto-Fenton foram: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 30% m/m Vetec), ácido nítrico (HNO_3 ; 65% m/m Synth) e hidróxido de sódio (NaOH , 99% m/m Synth) 1 mol L^{-1} , para ajuste do pH. Para cessar a reação Fenton, foi utilizada solução aquosa 1 mol L^{-1} de sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 99% m/m Vetec).

As soluções padrão utilizadas para a construção de todas as curvas analíticas de calibração ou reagentes empregados nas titulações de íons inorgânicos e da alcalinidade foram preparadas conforme Standard Methods (CLESCERI et al., 2005), exceto os reagentes utilizados na preparação da curva de peróxido de hidrogênio, onde adotou-se o procedimento descrito em Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

Diclorometano (CH_2Cl_2 , Vetec Química) de grau cromatográfico foi utilizado na extração líquido-líquido para análise em CG-FID.

3.2 ORIGEM, COLETA, PRESERVAÇÃO DO CHORUME

As amostras de chorume utilizadas nesta etapa foram coletadas no dia 10 de fevereiro de 2016 no mesmo ponto apresentado na Figura 10 (pag. 64). Um total de amostra igual a 45 L foi armazenada sob refrigeração a 4 °C, até o momento de utilização.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Pré-tratamento do chorume: coagulação/floculação/decantação

Para avaliar a influência do tipo de ânion no processo de coagulação, diferentes íons coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}) foram utilizados a partir de diferentes sais (Cl^- , SO_4^- e NO_3^-), seguindo o mesmo procedimento descrito em 3.3.2, pag. 66 do capítulo 1, em amostras de chorume mantidas em seu pH natural (7,9). As concentrações dos diferentes agentes coagulantes utilizadas variaram de 2,2 a 17,1 mmol L^{-1} (59 a 462 $\text{mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$ ou 123 a 958 $\text{mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$). Para esses experimentos também foi monitorada a remoção de turbidez e cor aparente. Após escolha da dosagem ótima e do melhor sal coagulante, realizou-se o procedimento de coagulação em um volume de chorume de 30 L, em béquer de dois litros, seguindo mesmo procedimento mencionado. O efluente resultante foi caracterizado para diversos parâmetros indicativos de matéria orgânica, matéria nitrogenada, condutividade, sólidos e ânions inorgânicos.

3.3.2 Experimentos foto-Fenton com radiação solar

Todos os experimentos foto-Fenton solar foram feitos utilizando o chorume após a etapa de coagulação-floculação-decantação e, no caso de acoplamento de tratamentos, o efluente obtido a partir do processo de coagulação foi filtrado através de membranas com tamanho de poro médio de 0,45 μm . Os experimentos foram realizados em escala laboratorial expondo 800 mL de efluente contido em recipientes de vidro âmbar quadrados com 0,13 m de largura e 5,5 cm de profundidade (área da superfície de 0,016 m^2). Este recipiente foi preenchido com chorume, resultando em uma profundidade de 5 cm. As soluções foram expostas ao sol entre as 9 e 16 horas, em um intervalo de temperaturas que

variaram entre $33,2 \pm 5,3$ °C, durante o inverno e primavera, na cidade de Uberlândia, Brasil ($18^{\circ}55'08''S$; $48^{\circ}16'37''W$). A irradiância na região UVA (320-400 nm) foi medida utilizando um radiômetro (PMA 2100 solar Light Co.) com o sensor posicionado no mesmo ângulo de incidência da radiação no reator, sendo obtida uma irradiância média de 25 ± 8 W m⁻². Um primeiro experimento foto-Fenton foi realizado com a amostra de chorume pré-tratada expondo o mesmo a oito horas de irradiação. No experimento seguinte, à exposição à irradiação foi durante o período de dezoito horas, sendo que nos experimentos subsequentes foram recolhidas amostras após exposição à mesma dose de radiação UVA obtida no primeiro experimento com 18 horas de irradiação, para facilitar a comparação dos resultados, uma vez que para uma mesma dose UVA é obtido uma mesma quantidade de fótons (MACHADO et al., 2004; NOGUEIRA; TROVÓ; PATERLINI, 2004; SATTLER et al., 2004).

Três conjuntos de ensaios foram realizados usando este sistema:

1) influência da fonte de ferro (FeCit e FeOx - 2 mmol L⁻¹): As amostras de chorume pré-tratadas e sem alteração de seu pH, foram transferidas para os recipientes descritos acima e mantidas sob agitação magnética, e expostas à radiação solar. Em um primeiro momento foi proporcionada a adição de um volume adequado da solução de ferro de modo que apresentasse 2 mmol Fe³⁺ L⁻¹ e em seguida a adição de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. O pH, temperatura e concentrações de COD, H₂O₂ e ferro total dissolvido foram monitoradas de hora em hora bem como no início do experimento. Peróxido de hidrogênio foi novamente adicionado à solução de modo a manter a sua concentração em 500 mg L⁻¹, quando o seu valor foi reduzido para 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. O experimento teve duração de 8 horas. O teor de ferro utilizado nestes experimentos foi baseado nos resultados obtidos na realização do item 3.3.1 (capítulo 1, pag, 64).

2) experimentos utilizando as mesmas condições da primeira etapa, mas em pH 5,0: A amostra de chorume coagulada e floculada foi acidificada com ácido nítrico concentrado para eliminação dos carbonatos até pH 5,0. Foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima, para as duas fontes de ferro (FeOx e FeCit) com a diferença de que as amostras foram expostas à 18 horas de tratamento.

3) acoplamento dos processos de coagulação-floculação e filtração: As amostras pré-tratadas foram filtradas através de membrana com tamanho de poro de 0,45 µm seguido

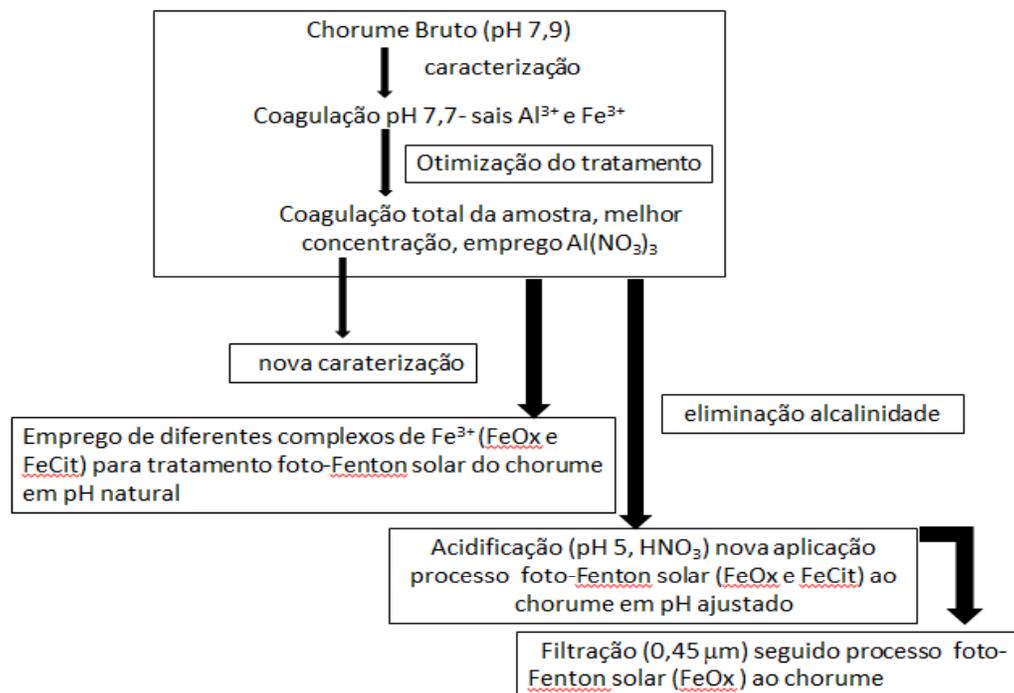
do processo foto-Fenton utilizando FeOx em pH 5,0. Adotou-se a mesma dose de radiação UVA do segundo experimento para monitoramento dos parâmetros COD e ferro total dissolvido, para facilitar a comparação dos resultados, até estabilização da mineralização.

Nesta terceira etapa também foi feita análise de GC-FID do efluente resultante, após adequado tratamento da amostra.

A concentração de H_2O_2 foi mantida entre 200 e 500 mg L^{-1} durante o tratamento foto-Fenton solar para evitar à ocorrência de reações paralelas e ineficientes. A realização de análises deste parâmetro realizadas ao longo das experiências permitiram tal acompanhamento (SOARES et al., 2015). Após a amostragem e antes de todas as análises, foi adicionado um volume calculado de solução 1,0 mol L^{-1} de Na_2SO_3 para as amostras (exceto nas análises de H_2O_2 e ferro), de acordo com a estequiometria entre H_2O_2 e Na_2SO_3 , e o número de mols residual de H_2O_2 . Este procedimento garante a remoção do H_2O_2 residual interrompendo as reações Fenton. Antes das análises de COD e ferro, as amostras foram filtradas em membranas com um tamanho de poro médio de 0,45 μm .

A seguir é apresentado um fluxograma (Figura 22) com delineamento experimental desta etapa de trabalho.

Figura 22- Principais etapas envolvidas no sistema foto-Fenton com complexos férricos.



Fonte: Autor.

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS

Uma vez que na avaliação do processo de tratamento integrado deste capítulo foram utilizadas as mesmas análises já discutidas anteriormente, restringiu-se em comentar a seguir apenas as análises adicionais empregadas nesta etapa.

3.4.1 CG-FID

Um cromatógrafo gasoso da Shimadzu-2014 equipado com um detector de ionização em chama (GC-FID) e uma coluna capilar de fase reversa Supelco SPB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) foi utilizado na avaliação qualitativa da remoção da fração orgânica. Os parâmetros do programa de temperatura foram baseados no trabalho de Rocha et al. (2013).

Frações orgânicas do chorume presentes em 300 mL de amostra foram extraídas utilizando 30 mL de CH_2Cl_2 (grau cromatográfico) sob três diferentes valores de pH, ou seja em pH alcalino (pH = 12,0), condições neutras e em pH ácido (pH = 2,0), em funil de separação de 500 mL, sendo cada uma das extrações realizadas em triplicata, conforme proposto por Zhang, Wu e Li (2012). As combinações dos extratos (cerca de 270 mL) foi desidratado utilizando sulfato de sódio e concentrado até 1 mL a 40°C por evaporação, antes de sua utilização para análise CG-FID.

Na determinação utilizou-se um padrão que inclui onze alcanos de (C10 a C30), sendo o mesmo utilizado em análises qualitativas de hidrocarbonetos.

3.4.2 Espectro UV-VIS

Os espectros ultravioleta-visível das soluções dos complexos férricos foram obtidas pela varredura na região de 190 a 800 nm, utilizando água destilada como referência e cubetas de quartzo. Em todas as determinações o pH das soluções aquosas em análise foram previamente ajustados para 7,0 ou 5,0 e medidos em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

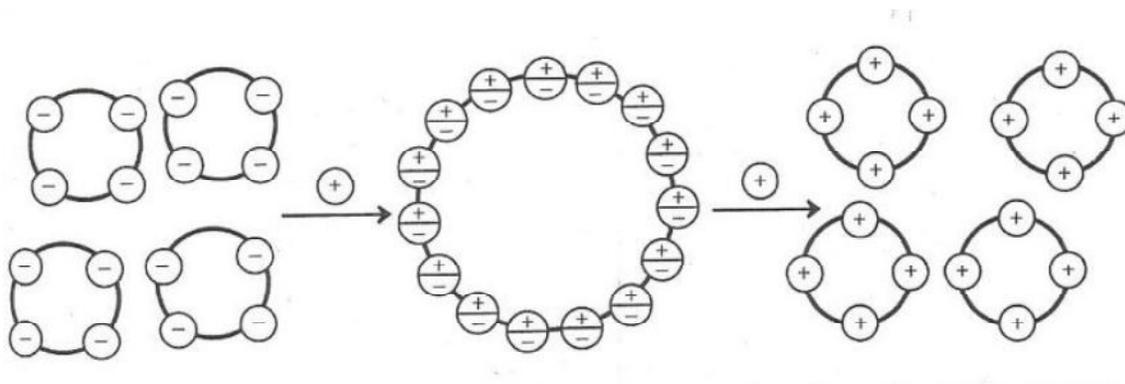
Sais de alumínio e ferro são eficientes coagulantes na remoção de substâncias húmicas do chorume, promovendo diferentes graus de desestabilização das partículas coloidais (AZIZ et al., 2007), condição fundamental para ocorrência da floculação (formação de agregados maiores) e consequente sedimentação dos mesmos. O motivo pelo qual os sais inorgânicos destes dois metais são os mais utilizados no processo de coagulação é devido ao fato de possuírem uma maior valência, o que aumenta o efeito desestabilizador, e consequentemente diminuição da dosagem (KOTTI, PAPAFILIPPAKI, STAVROULAKIS, 2012).

A literatura mostra que coagulantes convencionais, como os sais inorgânicos citados, geralmente removem de 10-25% de DQO em chorumes de aterros jovens, e 50-65% de DQO em chorumes provenientes de aterros estabilizados ou que foram submetidos ao pré-tratamento biológico (KOTTI; PAPAFILIPPAKI; STAVROULAKIS, 2012), (GHAFARI; AZIZ; BASHIR, 2010). Pesquisas revelam que a coagulação favorece a remoção de componentes do chorume de alta massa molar (MAHMUD; HOSSAIN; SHAMS, 2012).

Muitos fatores podem influenciar a eficiência da coagulação tais como: a composição da amostra, tipo e dosagem do coagulante, pH de coagulação, mistura rápida e tempo, temperatura, tempo de detenção (AMOR et al., 2015; LIU et al., 2012; KOTTI; PAPAFILIPPAKI; STAVROULAKIS, 2012; RUI; DAUD; LATIF, 2012). Por exemplo, uma dosagem excessiva do agente coagulante poderá causar uma inversão da carga e re-estabilização dos colóides (AL-HAMADANI et al., 2011) (figura 23) além de elevar os custos do tratamento. Gonçalves et al. (2016), avaliando os parâmetros operacionais do processo de coagulação-floculação durante o tratamento de efluente de biodiesel observaram que o valor de pH inicial ideal para os íons coagulantes Al^{3+} e Fe^{3+} foi 9 e 5, respectivamente. Rodrigues et al. (2017), trabalhando com vinhaça de cana-de-açúcar biodigerida, utilizaram coagulação-floculação com cloreto férrico hexa-hidratado em três abordagens diferentes para o tratamento deste tipo de efluente, sendo a melhor condição

operacional encontrada, em pH 3,0. Portanto, é notório a necessidade de testes experimentais para determinação das melhores condições experimentais.

Figura 23-Agregação das partículas coloidais negativas pela reação com íons positivos e reestabilização na forma coloidal de carga positiva.

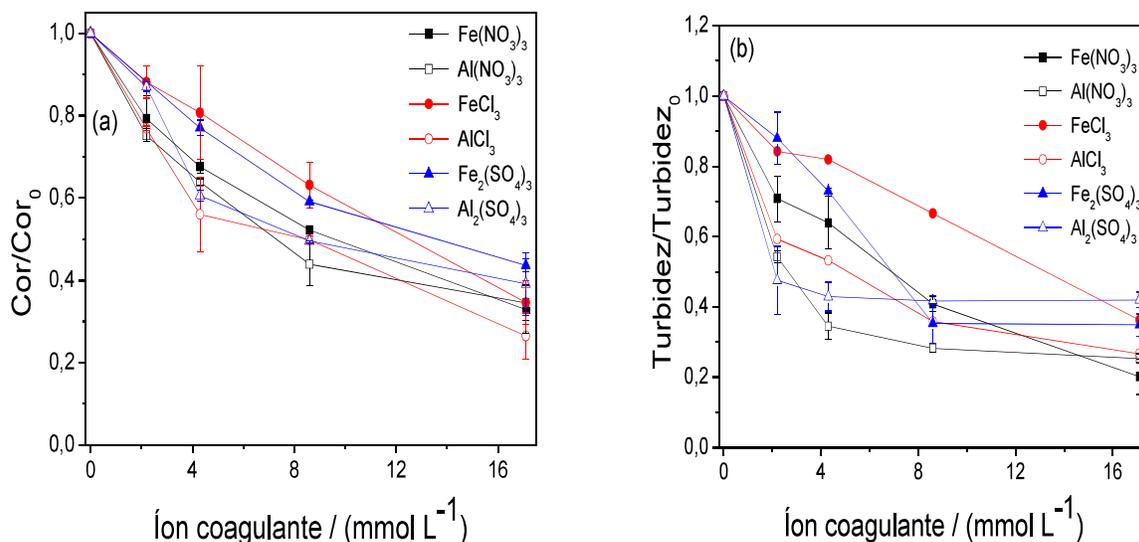


Fonte: MANAHAN (2013).

Além do tipo e dosagem dos íons coagulantes (Al^{3+} e Fe^{3+}), optou-se por avaliar a fonte do sal (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), em pH natural do chorume bruto. A aplicação do tratamento de coagulação com a utilização do pH natural do chorume (7,9) pode ser particularmente importante sob dois aspectos: sabe-se que em torno de um pH neutro, ambos Al^{3+} e Fe^{3+} tem solubilidade limitada, por causa da precipitação da espécie hidróxido amorfa, o que reduz os custos com uma etapa de correção de pH, além de evitar o aumento na concentração de sólidos dissolvidos no efluente do tratamento, desempenhando um aspecto importante na prática da coagulação-floculação (DUAN; GREGORY, 2003).

A Figura 24 apresenta os resultados de remoção de cor aparente e turbidez por coagulação-floculação, com utilização de seis sais coagulantes.

Figura 24- Influência do íon coagulante, fonte do sal e dosagem na remoção de (a) cor aparente (concentração inicial = 3135 mg Pt-Co L⁻¹) (n = 3) e (b) turbidez (concentração inicial = 137 NTU) (n = 3) por coagulação-floculação usando Fe³⁺ (símbolos sólidos) e Al³⁺ (símbolos abertos) em pH natural do chorume (7,9).



Fonte: Autor.

Pelos resultados apresentados na Figura 24, pode ser verificado que o tipo de íon coagulante influencia distintamente a remoção da cor aparente e turbidez no processo de coagulação.

Analisando a Figura 24a, para uma dosagem de 8,57 mmol L⁻¹ de Al³⁺ como Al(NO₃)₃ pouco mais do que 55% de remoção de cor aparente foi alcançada. Aumentando a dosagem para 17,1 mmol Al³⁺ L⁻¹, ou seja, dobrando a concentração, pequeno aumento na remoção de cor aparente foi verificado (65%). De um modo geral, remoções maiores da cor aparente foram alcançadas empregando sais de alumínio em relação aos sais de ferro, especialmente os de cloreto e nitrato (Figura 24a).

Pela Figura 24b, a qual apresenta as remoções de turbidez do chorume bruto com emprego de diferentes sais, elegeu-se o melhor agente coagulante e a dosagem a ser adotada no pré-tratamento deste efluente. Para todos os íons coagulantes provenientes dos diferentes sais, ocorreu um aumento na remoção de turbidez com aumento na concentração, com exceção do sal Al₂(SO₄)₃. Para este sal, não houve um aumento significativo na remoção de turbidez com o aumento da concentração de Al³⁺. Este fato pode ser resultado

da re-estabilização das partículas coloidais, consequência do aumento da concentração do íon coagulante (figura 23) (OLOIBIRI et al., 2015).

Analisando a Figura 24b, a concentração de 4,4 mmol Al^{3+} L^{-1} na forma de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi a escolhida como a ideal. A associação desse mesmo cátion com SO_4^{2-} e Cl^- , nesta ordem, em concentrações próximas de 4,4 mmol L^{-1} , também influenciaram positivamente o processo, embora com menor desempenho. Assim, conclui-se que combinações (tipo de coagulante e contra-íon) e dosagem ótima de trabalho, criticamente determinam o sucesso bem como a eficiência alcançada no tratamento.

O melhor resultado para o íon Al^{3+} em relação ao íon Fe^{3+} pode ser explicado pela quantidade elevada de espécies hidrolisadas catiônicas e polinucleares com maior carga no pH avaliado (7,9) para o Al^{3+} quando comparado ao Fe^{3+} , favorecendo a desestabilização das partículas suspensas carregadas negativamente (DUAN; GREGORY, 2003; LIBÂNIO, 2010). Por outro lado, uma melhor eficiência no tratamento deste mesmo chorume por coagulação-floculação, a pH 3 foi obtido utilizando Fe^{3+} em comparação com Al^{3+} (item 4.2.2) (capítulo 1, pag. 83).

Long et al. (2017) avaliaram o efeito dos ânions de coagulantes férricos (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) na remoção de COT de contaminantes de chorume provenientes de concentrados de membrana. Primeiramente utilizaram a faixa de pH 3 a 11 com Fe^{3+} igual a 26 mmol L^{-1} empregando os três sais coagulantes, e em outra situação variaram a faixa de concentração do Fe^{3+} para os diferentes coagulantes de 5 a 43 mmol L^{-1} em pH 4,0 devido ser o resultado de melhor eficiência do primeiro experimento (78% de remoção COT) na avaliação do efeito coagulante com o pH. Para ambos experimentos, não observaram diferença nos resultados com emprego dos três coagulantes alterando os seus respectivos ânions. O fato de não ter sido observado nenhuma diferença significativa na eficiência de remoção de COT utilizando diferentes sais de Fe^{3+} alterando somente seu contra-íon, pode ser provavelmente devido as altas concentrações utilizadas nos testes para o íon coagulante.

Neste estudo, diferenças na eficiência de tratamento com uso dos diferentes coagulantes de Fe^{3+} alterando somente o seu ânion foram observadas principalmente quando baixas concentrações dos íons coagulantes foram utilizadas, e quando as variáveis de resposta empregadas foram a remoção na cor aparente e turbidez (Figura 24).

Diante do que já foi discutido, pode ser observado no gráfico da Figura 24b que os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos na sequência de emprego dos ânions $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ como constituintes do íon coagulante Al^{3+} na melhor dosagem descrita, mostrando a forte influência da fonte do sal na eficiência, pois ânions nitrato tem muito pouca tendência para se coordenar com íons metálicos, justificando os melhores resultados encontrados utilizando nitrato de alumínio como coagulante (DUAN; GREGORY, 2003). Por outro lado, cloreto e o sulfato têm uma capacidade de coordenação moderada a forte com alumínio e ferro.

A complexação do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pelo cloreto e sulfato também foi observada durante a degradação do corante azo Vermelho Direto 81 pelo processo Fenton, o que reduziu a eficiência da degradação, quando comparado com as experiências realizadas na ausência desses ânions inorgânicos (MARSON et al., 2016). No trabalho de Deng, Muniz e Ma (2012) estudando o efeito dos ânions nitrato, sulfato e cloreto a partir de três ácidos fortes (HNO_3 , H_2SO_4 ou HCl) no passo de acidificação para o tratamento do chorume de aterro sanitário por processo Fenton o qual apresentava uma concentração de cloreto de 1270 mg L^{-1} não verificaram influência no processo de oxidação da matéria orgânica na presença de nitrato, o que corrobora na escolha do nitrato de alumínio como coagulante para o pré-tratamento do chorume de aterro desta pesquisa.

Apesar dos resultados de Oloibiri et al. (2015) mostrarem maiores remoções de DQO no processo de coagulação do chorume com emprego do FeCl_3 , uma turbidez de 7,2 NTU foi atingida com utilização de uma dosagem de cloreto de polialumínio tão baixa quanto (200 mg L^{-1}). Um coagulante à base de Al^{3+} , escolhido para o tratamento do chorume torna-se especialmente importante, como é o caso deste trabalho, quando uma etapa fotoquímica é empregada na sequência, uma vez que os íons ferro (III) contribuem para a formação de complexos orgânicos coloridos de ferro, e à intensificação da cor da solução (TEH et al., 2016), o que dificulta a penetração da radiação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME APÓS COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

A Tabela 16 mostra os resultados das análises de caracterização do chorume antes e após o tratamento de coagulação-floculação-decantação com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Tabela 16- Caracterização do chorume antes e após tratamento de coagulação-floculação-decantação usando $4,4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Parâmetros	Valores	
	Antes	Após
pH	7,9	7,7
Cor aparente _{465 nm} (mg Pt-Co L ⁻¹)	3.135	1.988
Cor real _{465 nm} (mg Pt-Co L ⁻¹)	1.281	652
Carbono dissolvido (mg C L ⁻¹)	1266	996
Carbono orgânico dissolvido (mg C L ⁻¹)	723	583
Carbono inorgânico dissolvido (mg C L ⁻¹)	543	413
DBO/DQO	0,39	0,24
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	1.207	490
DQO (mg L ⁻¹)	3.076	2.082
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	7.900	7.643
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	7.664	7.125
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	111	26
Turbidez (NTU)	137	44
Alcalinidade CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	11.640	5.160
NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)	1.120	1.126
N-total (NTK) (mg L ⁻¹)	1.261	1.220
P (total) (mg L ⁻¹)	10,6	2,24
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	<10	n.a.
Condutividade (mS cm ⁻¹)	16,0	13,8
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	2.425	2.358

n.a. = não analisado.

Fonte: Autor.

O chorume bruto tem natureza alcalina (pH= 7,9), possui moderado nível de matéria orgânica (COD = 723 mg L⁻¹, DQO = 3076 mg O₂ L⁻¹ e DBO = 1207 mg O₂ L⁻¹) com uma relação DBO₅/DQO de 0,39. A cor aparente e a real medidas para este efluente foram, respectivamente, 3135 e 1281 mg L⁻¹, e a turbidez 137 NTU (Tabela 16), caracterizando a existência de uma elevada coloração. Adicionalmente apresentou alta alcalinidade (11640

mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, estando presente majoritariamente na forma de bicarbonatos em $\text{pH} < 8$) e conteúdo de nitrogênio (essencialmente na forma amoniacal $1120 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N L}^{-1}$), além de ser considerado um chorume essencialmente salino pela elevada condutividade apresentada (16 mS cm^{-1}), atribuída à cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ etc) e ânions (Cl^- , HCO_3^-) dissolvidos (SILVA et al., 2015). A diferença acentuada da relação DBO/DQO em relação ao resultado apresentado na Tabela 13 (pag. 80) pode ser devido as diferentes estações de amostragem, já que a primeira amostragem foi realizada na estação do outono, mais exatamente no dia 09 de novembro de 2013, enquanto a segunda foi realizada na estação de verão, mais precisamente no dia 10 de fevereiro de 2016.

Segundo Hassan, Zhao e Xie (2016) concentrações de amônia entre 500 e 2000 mg $\text{NH}_4\text{-N L}^{-1}$ podem estar presentes no chorume devido hidrólise anaeróbia de proteínas presentes nos resíduos sólidos. Segundo Oulego et al. (2016) não apenas as substâncias húmicas são as responsáveis pela coloração escura do chorume, mas também às suas frações fúlvicas, em maior proporção.

Após tratamento de coagulação-floculação do chorume, remoções parciais da cor aparente, real e turbidez de 36%, 49% e 68% foram obtidas, respectivamente (Tabela 16), o que constitui principalmente remoções da fração em suspensão do efluente. De Torres-Socias et al. (2015) e Wu et al. (2011) relataram em seus trabalhos com chorume, que a aplicação de coagulação como pré-tratamento aos processos foto-Fenton e Fenton respectivamente, não remove matéria orgânica dissolvida eficientemente, a qual é grandemente responsável pela sua toxicidade.

Considerando a fração orgânica apenas em termos de COD, uma vez que esta análise consiste na medição direta do carbono orgânico, foi obtida uma diminuição de 19% nesta etapa de tratamento (Tabela 16), quantidade relativamente significativa considerando a natureza do tratamento. Portanto o processo de coagulação diminuiu a concentração de matéria orgânica e modificou a relação DBO_5/DQO , mostrando que o efluente ainda possui baixa biodegradabilidade ($< 0,3$) (WANG et al., 2012b).

Em relação à fração de carbono inorgânico após tratamento por coagulação-floculação, houve uma diminuição de 543 para 413 mg C L^{-1} , ou seja, 24% de remoção (Tabela 16). Este resultado concorda com as mudanças observadas na alcalinidade (soma das concentrações dos íons carbonato, bicarbonato e hidróxido). A eliminação de carbonato

e bicarbonato ocorreu devido às reações de hidrólise mediadas por Al^{3+} , gerando hidróxidos insolúveis de alumínio e íons livres de hidrogênio (equação 61) (FENG; BAOJIE; CHERY, 2008), e é confirmado por uma pequena redução no pH, de 7,9 para 7,7 (Tabela 16). Esta pequena diminuição do pH é devido à alta capacidade de tamponamento do chorume de aterro sanitário (VILAR et al., 2012). A redução parcial destes íons é extremamente vantajosa uma vez que tais compostos inorgânicos (carbonatos e bicarbonatos) podem atuar como sequestradores de radicais hidroxila (TROVÓ; NOGUEIRA, 2011), comprometendo as reações Fenton na próxima fase de tratamento.



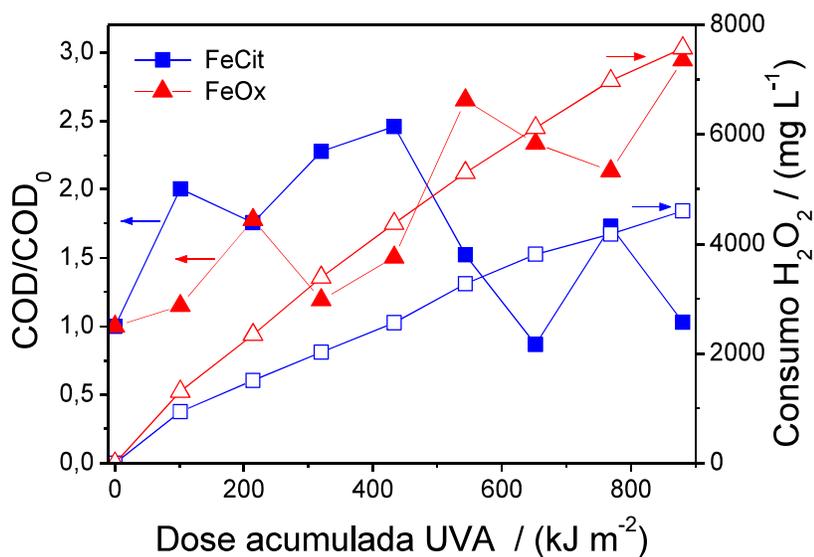
Após remoção especialmente da matéria suspensa do chorume bruto através do pré-tratamento, o processo foto-Fenton foi aplicado para degradação da fração orgânica solúvel do chorume, com objetivo de minimizar os parâmetros indicativos do conteúdo orgânico, apresentados na Tabela 16. Li et al. (2016) realizaram o tratamento de concentrados de nanofiltração provenientes de dois aterros sanitários das cidades de Shenzhen e Pequim na China. O pré-tratamento de ambos concentrados através da reação Fenton (oxidação-coagulação) em pH 5,0, seguido pela aplicação do processo foto-Fenton, obtiveram remoções globais de 92% de DQO e 93% de COT (8 mM FeSO_4 e 35 mM H_2O_2) para o efluente concentrado de Shenzhen e 95% DQO, 94% COT (10 mM FeSO_4 e 90 mM H_2O_2) para o concentrado de Pequim. Aplicando o processo foto-Fenton como único estágio em condições otimizadas: (4 mM FeSO_4 e 25 mM H_2O_2) no primeiro concentrado e (2 mM FeSO_4 e 80 mM H_2O_2) no segundo, apenas 40-60% de remoção de DQO foi obtida, em contraste com os mais de 90% de remoção de DQO com os processos combinados, demonstrando a importância de trabalhos com processos integrados em matrizes complexas.

4.3 INTEGRAÇÃO DOS TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS E FOTO-FENTON SOLAR MODIFICADO

De Luca; Dantas e Esplugas (2014) sugerem para uma aplicação real da reação foto-Fenton a necessidade do seu emprego em uma faixa de pH de trabalho mais ampla, desenvolvendo assim um processo modificado.

A Figura 25 mostra os perfis de mineralização do chorume de aterro aplicando o processo foto-Fenton ao efluente pré-tratado por coagulação-floculação. Deve ser enfatizado que este tratamento foi feito sem qualquer correção de pH (a pH 7,7 - ver Tabela 16), usando dois diferentes complexos Fe^{3+} (2 mmol L^{-1} de FeCit ou FeOx), concentração esta adotada, pelo fato de ter sido a mesma empregada quando da obtenção da melhor eficiência de remoção de COD em 4.2.1 (capítulo 1, pag. 81).

Figura 25- Influência da fonte de ferro sobre a mineralização (símbolos sólidos) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) durante o tratamento do chorume pré-tratado a pH 7,7 (pH natural do efluente) utilizando o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{FeCit ou FeOx}] = 2 \text{ mmol Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi mantida entre 200-500 mg L^{-1} por adições sequenciais de H_2O_2 durante o experimento.



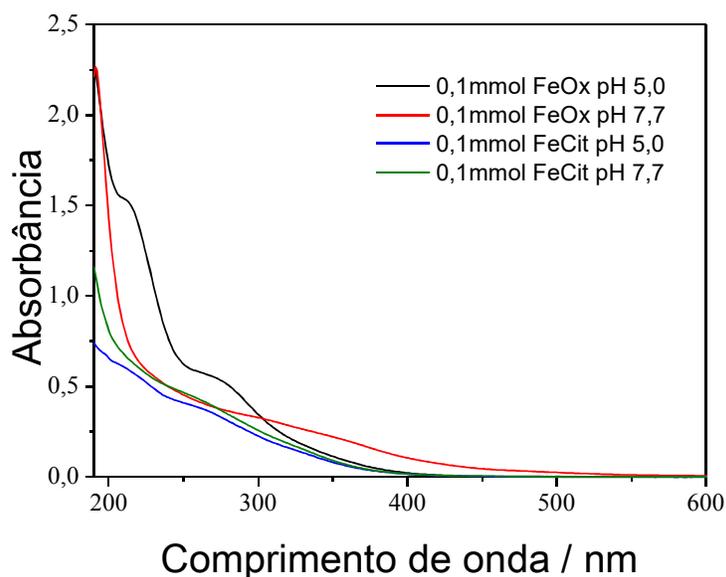
Fonte: Autor.

Analisando os resultados da Figura 25 é possível observar uma oscilação dos valores de COD à medida que a dose de UVA acumulada aumenta, mostrando que a

dissolução dos sólidos em suspensão residuais está interferindo na mineralização, e, sugerindo a necessidade de uma etapa de filtração do efluente pré-tratado antes do estágio fotocatalítico.

Pelos resultados da Figura 25, pode ser observado que FeCit é, neste caso, o fotocatalisador mais eficiente, embora FeOx absorva mais radiação UVA e em comprimentos de onda maiores que 400 nm a pH 7,7 (Figura 26). O FeOx tem alta absorbância para o comprimento de onda de 200 nm, e absorve a luz fortemente até mesmo em comprimentos de onda maiores como 500 nm (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997). O FeCit também possui maiores absorbâncias em 200 nm, mas a mesma diminui com o aumento dos comprimentos de onda da irradiação. De um modo geral o FeOx apresenta maiores absorbâncias do que o FeCit.

Figura 26 - Espectro de absorção de soluções aquosas ferro-citrato e ferro-oxalato a pH 5,0 e 7,7.

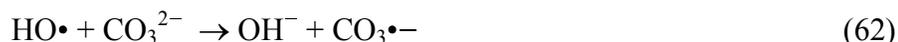


Fonte: Autor.

Complexos de citrato e de outros carboxilatos e até mesmo os policarboxilatos de Fe(III) não apresentam características espectrais como a do ferrioxalato, e geralmente têm rendimentos quânticos muito mais baixos e dependentes do comprimento de onda em

comparação com FeOx, que possui rendimento quântico de formação do Fe(II) entre 1,0-1,2 em 250-450 nm (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

Uma das razões para o mau desempenho apresentado pelo FeOx é que sua atividade fotocatalítica diminui para pHs superiores a 5,0 (MALATO et al., 2009). Em pH 5,0, têm-se uma predominância das espécies $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (54,1%) e $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (42,3%) para ocorrência da razão molar 1:3 ferro-oxalato. Uma vez ser conhecido que em pHs acima de 6,2 a espécie predominante de ferro é $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (41,2%), com uma fração molar superior a das espécies de FeOx: $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (18,9%) e $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (39,1%), fica fácil presumir que uma fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato, podem levar a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (SOUZA et al., 2014). Apesar do baixo desempenho deste catalisador, observou-se um alto consumo de H_2O_2 durante a reação, relacionado com a extinção de radicais hidroxila causada por íons carbonato e bicarbonato (o carbono inorgânico medido neste efluente a pH 7,7 antes do tratamento fotocatalítico foi de 413 mg C L^{-1}), o que também deve ter causado impacto negativo no processo mediado por FeCit, Eqs. 62 e 63. Pelo fato da concentração de ferro dissolvido ter reduzido nos experimentos com FeOx e FeCit para $0,98$ e $1,2 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, respectivamente, permitindo indicar que os radicais hidroxila foram produzidos e consumidos por estes íons (CO_3^{2-} e HCO_3^-) presentes no pH reacional (TROVÓ; NOGUEIRA, 2011).

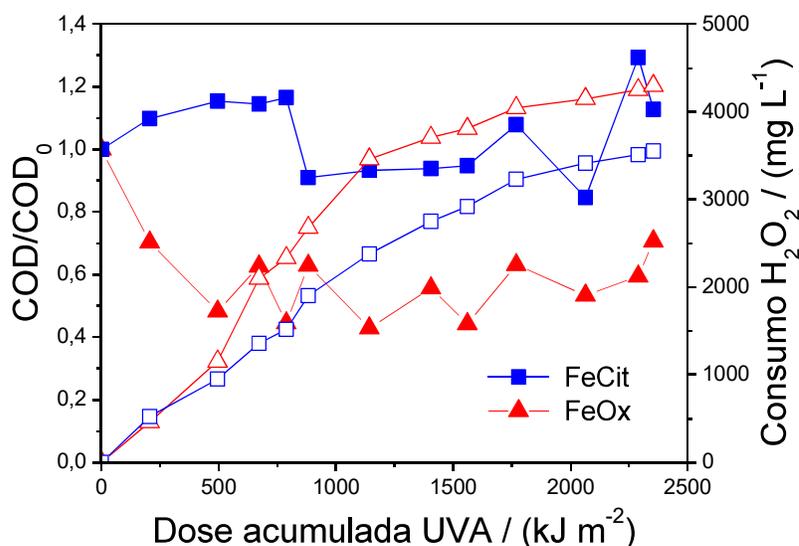


Para avaliar o impacto negativo dos íons carbonato/bicarbonato sobre a mineralização, foram feitos experimentos em pH 5, uma vez que houve uma redução na concentração de carbono inorgânico de 413 para 5 mg de C L^{-1} . A acidificação foi feita com HNO_3 para evitar a introdução de ânions como sulfato ou cloreto, os quais contribuem para um aumento no consumo de H_2O_2 e maior tempo de tratamento, conforme já discutido no item 4.2.3, e mostrado pelas Figuras 15a e 15c.

A Figura 27 mostra os perfis de mineralização do chorume quando o pH inicial do efluente foi ajustado para 5. Sob esta condição o FeOx mostrou ser um fotocatalisador bem melhor do que o FeCit, o que está relacionado com a presença neste pH de espécies de ferro mais fotoativas em solução, tais como $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ (DOUMIC et al., 2015),

que acelera a produção de radicais hidroxila, aumentando a eficiência da mineralização e reduzindo o consumo de H_2O_2 (Figura 27).

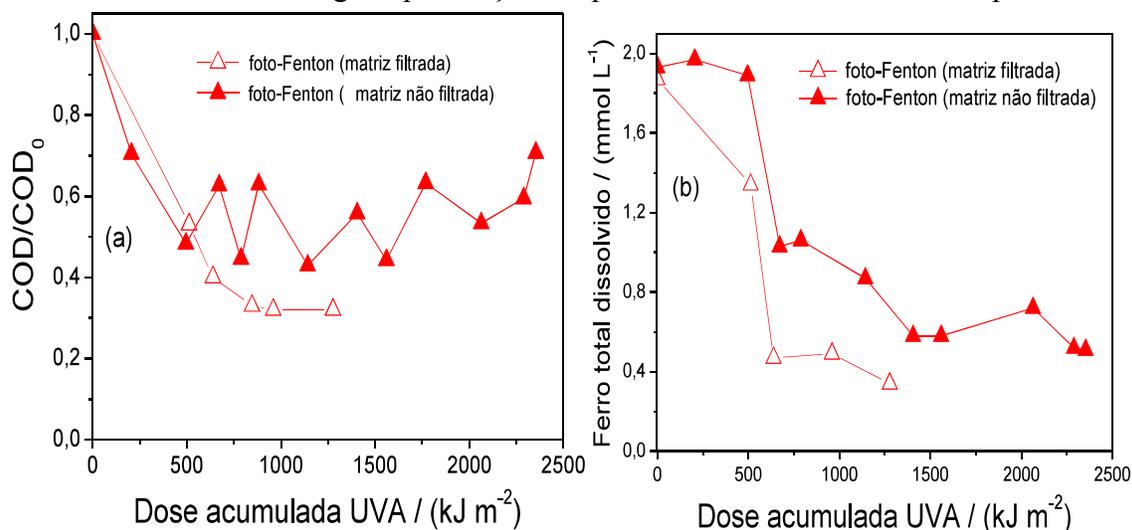
Figura 27- Influência da fonte de ferro na mineralização (símbolos sólidos) da carga orgânica e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos), durante o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton a pH 5,0. Condições iniciais: $[\text{FeCit}] = [\text{FeOx}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi mantida entre 200-500 mg L^{-1} por adições sequenciais de H_2O_2 durante as experiências.



Fonte: Autor.

Embora FeCit tenha sido descartado como um fotocatalisador para a remoção da carga deste tipo de efluente, estes resultados demonstram a necessidade de reduzir o pH do meio reacional a um valor capaz de garantir a remoção de íons carbonato e bicarbonato, sem comprometer o tratamento através do processo foto-Fenton. Com base nestes resultados e com o objetivo de aumentar a eficiência da mineralização, além de promover o ajuste do pH antes do tratamento utilizando reações foto-Fenton, o efluente foi filtrado utilizando membranas com um tamanho médio de poro de 0,45 μm . Com isso, as oscilações no teor de COD, observadas nas Figuras 25 e 27 devido à dissolução da matéria orgânica ainda em suspensão, durante as reações de Fenton, não mais ocorreram (Figura 28), o que pode também ser uma indicação de que alguns dos colóides do chorume não foram bem coagulados. Após filtração, o COD do efluente foi reduzido para 313 mg L^{-1} .

Figura 28- Perfil de (a) mineralização e (b) ferro total dissolvido durante o tratamento foto-Fenton a pH 5 do chorume do aterro pré-tratado, com e sem filtração através de membranas com tamanho de poro de 0,45 μm . Condições iniciais: $[\text{FeOx}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mantida entre 200 e 500 mg L^{-1} por adições sequenciais de H_2O_2 durante as experiências.



Fonte: Autor.

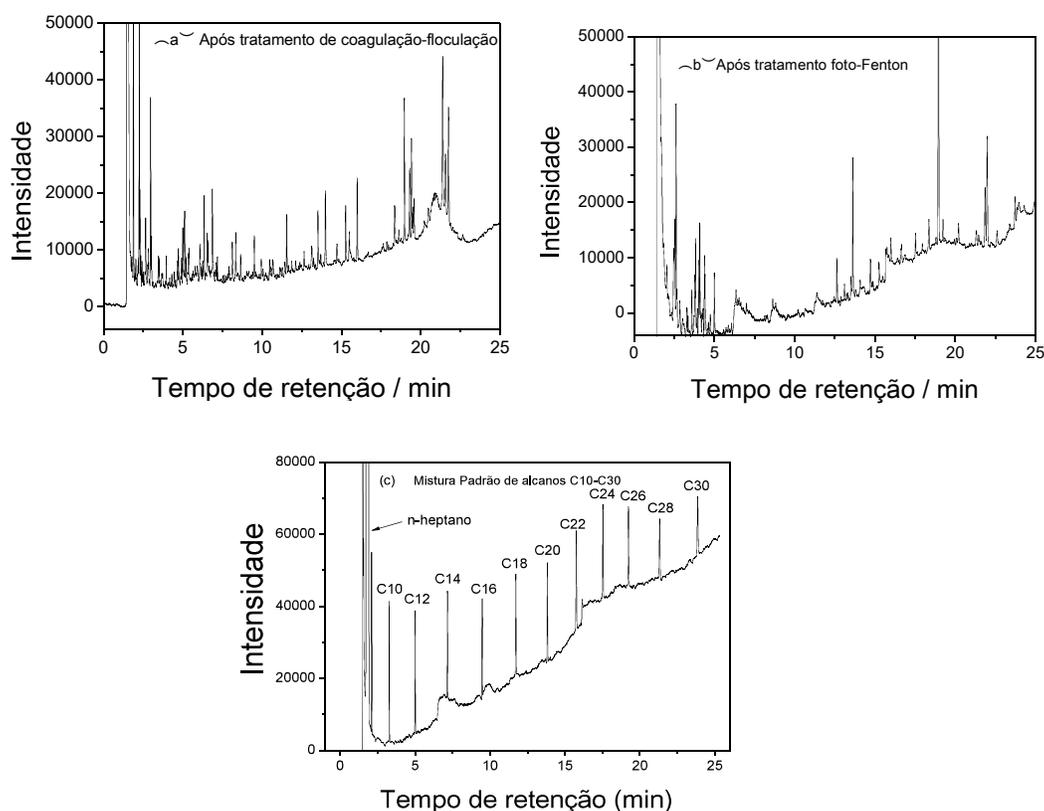
Papoutsakis et al. (2015) também relataram o aspecto problemático da aplicação do processo foto-Fenton em águas naturais, as quais normalmente possuem significativas quantidades de íons $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Além da eliminação de radicais hidroxila, os mesmos íons também afetaram negativamente a estabilidade do complexo de ferro utilizado (Fe(III)-EDDS), já que em água desprovida de carbonatos e sem H_2O_2 , ferro total na forma complexada (Fe-EDDS) se mostrou estável por mais de 2 h em valores de pH até 9, enquanto que em águas contendo $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ observaram precipitação do ferro em pH > 7.

Conforme ilustrado na Figura 28, após a filtração houve um aumento de 20% na mineralização, atingindo 68% da remoção de COD no processo fotocatalítico. Por outro lado, não houve aumento na eficiência de mineralização quando a dose acumulada de UVA aumentou para 1277 kJ m^{-2} (Figura 28a). É provável que esta estabilização ocorra devido à formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molar, recalcitrantes à oxidação (TROVÓ et al., 2012) e que também podem formar complexos com o ferro, reduzindo sua concentração (Figura 28b) (BABA et al., 2015). Além disso, a precipitação de íons ferro pode ter ocorrido por hidrólise, uma vez que os íons oxalato tendem a sofrer degradação

simultaneamente com a carga orgânica, devido ao pH elevado do meio, formando espécies insolúveis (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Enquanto a Figura 29a proporciona uma visão da distribuição dos compostos orgânicos após a fase de coagulação-floculação e anterior a fase de ajuste do pH e filtração em membrana, a Figura 26b sugere uma remoção expressiva destes compostos juntamente com um aumento no conteúdo de fragmentos orgânicos de baixa massa molar, após o processo foto-Fenton induzido pela radiação solar, um comportamento coerente com os resultados da remoção de COD (Figura 28a).

Figura 29- Dados da análise GC-FID do (a) chorume após coagulação-floculação, (b) chorume após tratamento foto-Fenton e (c) mistura padrão de alcanos de C10 a C30. O GC-FID do chorume bruto não foi feito devido à grande quantidade de material particulado na sua composição.



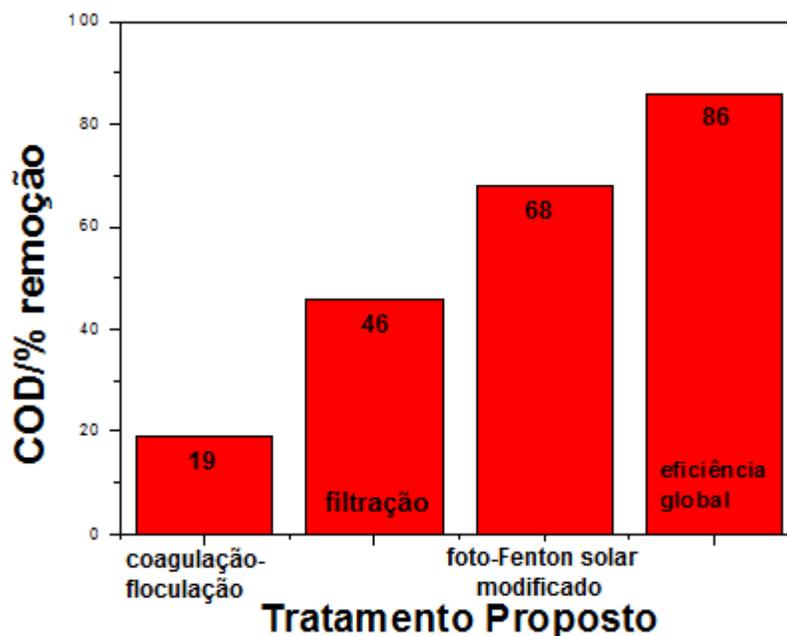
Fonte: Autor.

Com base nos resultados obtidos nas Figuras 28a e 29, a mineralização durante o tratamento utilizado nas reações foto-Fenton ocorreu pela conversão de compostos orgânicos de maior cadeia carbônica (Figura 29a) em compostos orgânicos de menor cadeia (Figura 29b). Isto é evidenciado comparando os cromatogramas mostrados nas Figuras 29a e 29b com o da Figura 29c, uma vez que o aumento na cadeia carbônica é diretamente proporcional ao tempo de detenção. Rocha et al. (2013) fizeram uma caracterização detalhada com o objetivo de detectar e identificar por GC-MS os compostos orgânicos presentes em uma amostra de chorume de aterro sanitário. Esses autores identificaram mais de 40 compostos orgânicos, incluindo benzeno, triclorofenol, ácido ftálico, ésteres de ftalato e ácidos carboxílicos de alta massa molar, alguns deles certamente responsáveis pela baixa biodegradabilidade deste tipo de efluente. Eles verificaram que após a aplicação do processo clássico foto-Fenton, foi possível eliminar, quase totalmente, 65% destes compostos. Utilizando uma combinação de reações eletroquímicas e de Fenton, Zhang, Wu e Li (2012), observaram a degradação completa de 68 dos 87 poluentes orgânicos previamente detectados e identificados por GC-MS em um efluente similar.

Além disso, Rocha et al. (2013), verificaram usando o teste de Zahn-Wellens, um aumento de 60% na biodegradabilidade após a degradação dos compostos identificados, fato também relatado por Morais e Zamora (2005). Assim, um comportamento semelhante é esperado para o efluente em estudo, especialmente considerando que um valor de COD residual de 100 mg C L^{-1} foi obtido ao final do protocolo de tratamento proposto neste estudo. Desta forma, a redução global obtida no teor da carga orgânica foi de 86%. A partir deste ponto, o teor de COD residual provavelmente pode ser removido por um passo adicional envolvendo um processo biológico, como proposto por Rocha et al. (2013). No que se refere ao passo de filtração do efluente, existem inúmeras alternativas que podem ser utilizadas em grande escala na remoção do floculado antes do estágio envolvendo reações de Fenton. Uma solução simples e de baixo custo pode ser o uso de filtros de areia (ABOOD et al., 2014), especialmente quando envolver grandes volumes de águas residuais.

A Figura 30 compara as eficiências alcançadas em cada uma das etapas do processo.

Figura 30- Eficiências alcançadas nas diferentes etapas de tratamento do chorume.



Fonte: Autor

Pela Figura 30 pode ser observado que a combinação de coagulação-floculação, filtração e processo foto-Fenton solar modificado pelo uso de complexante orgânico é uma eficiente alternativa para tratamento de chorume de aterro sanitário, promovendo economia de tratamento pelo emprego de pH próximo a neutralidade e uso da radiação solar. A seguir (Figura 31) apresenta-se foto do efluente obtido após sequência de tratamento empregando coagulação-floculação/filtração com membrana e processo foto-Fenton solar em pH próximo à neutralidade.

Figura 31- Foto do chorume após as etapas de tratamento: coagulação-floculação, filtração, ajuste do pH e foto-Fenton solar.



Fonte: Autor

Considerando que a vazão de chorume do aterro sanitário de Uberlândia é de $77,8 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ (item 3.2, pag. 63), isto permite calcular o volume de um possível tanque adequado à aplicação de uma unidade foto-Fenton em escala solar considerando oito horas de irradiação solar. O mesmo poderia ser construído com dimensões de 38 m de largura, 38 m de comprimento e com uma lâmina de efluente correspondente à 0,055 m, o que originaria uma área superficial de 1444 m^2 , para aplicação do tratamento proposto em escala real.

5 CONCLUSÕES

Um protocolo para o tratamento de chorume de aterro sanitário o qual envolve a integração dos processos físico-químicos (coagulação-floculação-decantação, seguido por ajuste de pH para 5 e filtração), e emprego de reações foto-Fenton com complexos férricos, usando radiação solar foi avaliado, o qual foi eficiente e plenamente aplicável para remediação deste tipo de efluente.

No tratamento de coagulação-floculação, realizado em pH 7,9 (natural do efluente), foi verificado que o íon coagulante Al^{3+} na concentração de $4,4 \text{ mmol L}^{-1}$ foi o que mais influenciou a remoção de cor aparente e turbidez, sendo que para este último parâmetro os melhores resultados foram obtidos na sequência de emprego dos ânions $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Uma vez que o melhor resultado de coagulação foi obtido empregando $Al(NO_3)_3$ como agente coagulante, é possível concluir que tanto o tipo do íon, quanto o seu contra-íon influenciam na remoção de cor aparente e turbidez por coagulação-floculação.

Além disso, foi observado que o processo foto-Fenton com complexos férricos-ligantes orgânicos não foi eficiente em pH 7,7 para nenhum dos dois complexos utilizados (FeOx ou FeCit), devido a existência de sequestradores de radicais hidroxila tais como carbonatos e bicarbonato no meio reacional. Por outro lado, houve uma melhora na eficiência da mineralização deste processo efetuando-se um ajuste do pH para 5,0 após o processo de coagulação-floculação-decantação, sendo obtido maior eficiência de mineralização com FeOx. Devido as oscilações nos valores de COD, foi necessário efetuar uma etapa de filtração por membrana após coagulação, a qual contribuiu para redução do tempo de tratamento e um menor consumo de reagentes. Assim, considerando todas as etapas, houve uma redução no valor de COD de 723 para 100 mg C L^{-1} , resultando em uma eficiência global de 86% para o tratamento proposto.

Também foi possível observar pelas análises de CG-FID após processo de coagulação-floculação e foto-Fenton, que a mineralização durante o tratamento ocorreu pela conversão de compostos orgânicos de maior cadeia carbônica em compostos orgânicos de menor cadeia carbônica, o que corroborou nos resultados encontrados de redução de COD durante o processo foto-Fenton solar.

Finalmente, o uso de uma fonte de ferro tal como a representada pelo complexo FeOx possibilitou o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton com excelente eficiência (68%), em pH próximo a neutralidade, e, energia solar foi utilizada como fonte de radiação, viabilizando sua aplicação em grande escala, e com economia de custos, em relação ao processo foto-Fenton convencional.

6 REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.A.; JINGSONG, G.; PING, L.Z.; YA, P.Y.; AL-REKABI, W.S. Review on landfill leachate treatments. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 4, p. 672-684, 2009.
- ABOOD, A.R.; BAO, J.; DU, J.; ZHENG, D.; LUO, Y. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. **Waste Management**, v. 34, p. 439-447, 2014.
- AHMADIAN, M.; RESHADAT, S.; YOUSEFI, N.; MIRHOSSIENI, S.H.; ZARE, M.R.; GHASEMI, S.R.; GILAN, N.R.; KHAMUTIAN, R.; FATEHIZADEH, A. Municipal leachate treatment by Fenton process: effect of some variable and kinetics. **Journal of Environmental and Public Health**, v.ID 169682, p. 1-6, 2013.
- AL-DAWERY, S.K. Photo-catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO₂ and UV light. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 8, n.6, p.683-691, 2013.
- AL-HAMADANI, Y.A.J.; YUSOFF, M.S.; UMAR, M.; BASHIR, M.J.K. ADLAN, M.N. Application of psyllium husk as coagulant and coagulant aid in semi-aerobic landfill leachate treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 582-587, 2011.
- AMIN, M.M.; HASHEMI, H.; BINA, B.; EBRAHIMI, A.; POURZAMANI, H.R.; EBRAHIMI, A. Environmental pollutants removal from composting leachate using anaerobic biological treatment process. **International Journal of Health System and Disaster Management**, v. 2, n. 3, 2014.
- AMOR, C.; DE TORRES-SOCÍAS, E.; PERES, J.A.; MALDONADO, M.I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M.S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal Hazardous Materials**, vol. 286, p. 261-268, 2015.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- ARAUJO, F.V.F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 183p. Tese de Doutorado – Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- AZIZ, H.A.; ALIAS, S.; ASSARI, F.; ADLAN, M.N. The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH. **Waste Management & Research**, v. 25 p. 556-565, 2007.

- AZIZ, S.Q.; AZIZ, H.A.; BASHIR, M.J.K.; MOJIRI, A. Landfill leachate treatment techniques. In: AZIZ, H.A., MOJIRI, A. **Wastewater Engineering. Advanced Wastewater Treatment Systems**. International Journal of Scientific Research Books. Penang: IJSR Publications, 2014. chap. 8, p. 207-224.
- BABA, Y.; YATAGAI, T.; HARADA, T.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, 229–241, 2015.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, 557–572, 2014.
- BADAWY, M.I.; GHALY, M.Y.; GAD-ALLAH, T.A. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. **Desalination**, v. 194, p. 166–175, 2006.
- BAIG, S.; THIÉBLIN, E.; ZULIANI, F.; JENNY, R.; COSTE, C. Landfill leachate treatment: Case Studies. **Journal Work Stand Production**, p.1-10, 1996. Disponível em: < <http://www.ozonia.com/media/pdf/app/leachate-e.pdf>>. Acesso em: 27 mai. 2017.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução Maria Angeles Lobo Recio; Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BARBUSINSKI, K.; PIECZYKOLAN, B. COD Removal from landfill leachate using Fenton oxidation and coagulation. **Architecture Civil Engineering Environment**, n. 4, p. 93-100, 2010.
- BOHDZIEWICZ, J.; NECZAJ, E.; KWARCIAK, A. Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. **Desalination**, v. 221, p. 559–565, 2008.
- BORCHATE, S.S.; KULKARNI, G.S.; KORE, V. S. A review on applications of coagulation-flocculation and ballast flocculation for water and wastewater. **International Journal of Innovations in Engineering and Technology**, v. 4, n. 4, p. 216-223, 2014.
- BOUASLA, C.; ISMAIL, F.; SAMAR, M.E.H. Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 3, n. 15, p. 1-11, 2012.
- CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F. **Engenharia Ambiental. Conceitos, tecnologia e gestão**. 1.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013, 789p.
- CAREGNATO, P., ROSSO, J.A., SOLER, J.M., ARQUES, A., MÁRTIRE, D.O., GONZALEZ, M.C. Chloride anion effect on the advanced oxidation processes of methidathion and dimethoate: Role of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radical. **Water Research**, v. 47, p. 351-362, 2013.

CASTRILLÓN, L., NAVA, Y.F., ULMANU, M., ANGER, I., MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, p. 228-235, 2010.

CHAN, P.Y.; EL-DIN, M.G.; BOLTON, J.R. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process. **Water Research**, v. 46, p. 5672–5682, 2012.

CHERNICHARO, C.A.L.; van LIER, J.B.; NOYOLA, A.; RIBEIRO, T.B. **Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges**. *Reviews Environmental Science Bio/Technology*, v. 14, n. 4, p. 649-679, 2015.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios: Princípios do Tratamento biológico de águas residuárias**. vol.5. Belo Horizonte: ABES; DESA–UFMG, 1997. 180 p.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHONG, S., SEN, T.K., KAYAALP, A. ANG, H.M. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46, p. 3434-3470, 2012.

CLESCERI, L.S; RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th Edition. American Public Health Association. Washington, DC, USA, 2005.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 1 de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 30p. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf>> Acesso em: 04 jun. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n.430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 8p. Disponível em:<
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>> Acesso em: 05 fev. 2017.

CONTE, L.O.; SCHENONE, A.V.; ALFANO, O.M. Ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of a herbicide at pH conditions close to neutrality. **Environmental Science and Pollution Research**, in press (2016)(a). doi: 10.1007/s11356-016-6400-3.

CONTE, L.O.; SCHENONE, A.V.; ALFANO, O.M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 60-69, 2016(b).

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 749-755, 2011.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 730-734, 2010.

COSTA FILHO, B.M. **Aplicação do processo de floculação combinado ao processo foto-Fenton para o tratamento do efluente proveniente da lavagem de um reator utilizado na produção do inseticida fipronil**. 103p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. São Carlos: RIMA EDITORA, 2001, 139 p.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DA SILVA, S. S., CHIAVONE-FILHO, O., DE BARROS NETO, E. L., FOLLETO, E. L., MOTA, A. L. N. Effect of Inorganic Salt Mixtures on Phenol Mineralization by Photo-Fenton-Analysis via an Experimental Design, **Water, Air, Soil Pollution**, v. 225, p. 1784-1794, 2014.

DE LAAT, J.; LE, G.T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$. **Chemosphere**, v. 55, p. 715-723, 2004.

DE LAAT, J.; LE, T.G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 137-146, 2006.

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

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

DENG, Y., MUNIZ, E. R., MA, X. Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 1, p. 12-19, 2012.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334–340, 2007.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167–176, 2015.

DE TORRES-SOCÍAS, E.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; ZAPATA, A.; FERNÁNDEZ-CALDERERO, I.; OLLER, I.; MALATO, S. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 60–66, 2015.

DEVI, L.G., SRINIVAS, M., ARUNAKUMAR, M.L. Heterogeneous advanced photo-Fenton process using peroxydisulfate and peroxymonosulfate in presence of zero valent metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p.117–126, 2016.

DEZOTTI, M., RUSSO, C. **Teste de Toxicidade e Tratamento Primário de Efluentes**. In: Técnicas de Controle Ambiental de Efluentes Líquidos – Apostila, 1997.

DÍAZ, J.M., POLO, M.S., UTRILLA, J.R., CANONICA, S., GUNTEN, U.V. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. **Chemical Engineering Journal**; v. 163, p. 300-306, 2010.

DI BERNARDO, L.; COSTA, E. H. **Curso de coagulação e floculação de água de abastecimento**. ABES-MG, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 1993.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. v. 1. Rio de Janeiro: Abes; Rima, 1993.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CABRERO, Sánchez (Coord.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, La Plata: Rede CYTED, 2001. cap. 1, p.7-34.

DOUMIC, L.I., SOARES, P.A., AYUDE, M.A., CASSANELLO, M., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. Enhancement of a Solar Photo-Fenton Reaction by using Ferrioxalate Complexes for the Treatment of a Synthetic Cotton-Textile Dyeing Wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 475-502, 2003.

DUESTERBERG, C.K., WAITE, D. Process Optimization of Fenton Oxidation Using Kinetic Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 4189-4195, 2006.

DULOVA, N.; TRAPIDO, M. Application of Fenton's Reaction for Food-processing Wastewater Treatment. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 14, n. 1, 2011.

DURÁN, A., MONTEAGUDO, J.M., GIL, J., EXPÓSITO, A.J., MARTÍN, I.S. Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 612–620, 2015.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

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

FENG, X.; BAOJIE, Z.; CHERY, L. Effects of low temperature on aluminum (III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 907–914, 2008.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, p. 1137-1147, 2000.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, ISSN 0368-1769, p. 899-901, 1894.

FLOR, J.; DAVOLOS, M.R.; CORREA, M.A. Protetores Solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

FRANÇA, F.L. **Dispositivo fotônico orgânico para monitoramento de UVC**. 2011. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema fenton-solar aplicado a remoção de fenol**. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GARCIA, D.P., MEDRANO, R.V., ESPARZA, M.H. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar Energy**, v. 83, p. 306–315, 2009.

GENENA, A.Z. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton, foto-peroxidação e ozonização**. 2009. 139p. Tese Doutorado em Engenharia Química – Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GHAFFARI, S.; AZIZ, H.A.; BASHIR, M.J.K. The use of poly-aluminum chloride and alum for the treatment of partially stabilized leachate: A comparative study. **Desalination**, v. 257 p. 110–116, 2010.

GOHARY, F.E.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, p. 106–112, 2010.

GONÇALVES, B. R.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Biodiesel wastewater treatment by coagulation-flocculation: Evaluation and optimization of operational parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160231>. Acesso em: 14 out. 2016.

GONZAGA, K.A. **Estudo da eficiência da fotocatalise com TiO₂ no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia–MG**. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

GOUVÊA, M.M.; LIMA, G.S.; NETO, A.A.S.; NETTO, A.D.P.; MARQUES, F.F.C. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 337–343, 2014.

GUO, J.S.; ABBAS, A.A.; CHEN, Y.P.; LIU, Z.P.; FANG, F.; CHEN, P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 699-705, 2010.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society London A**, v. 147, p. 332–351, 1934.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, n. 1, p. 264–275, 2016.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. 2000. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its presente role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361–377, 1993.

HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal**

of **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17–23, 2012.

HUSTON, P.L.; PIGNATELLO, J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photoassisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238-1246, 1999.

IFEANYICHUKWU, M.J. **New Leachate Treatment Methods**. Thesis of Masters Environmental and Aquatic Engineering – Lund University, 2008.

ISO 6332:1988, **Water Quality – Determination of Iron – Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline**, 1988.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**, Volume 1. Campinas: Caderno Temático (Unicamp), 2004. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno1.pdf>>. Acesso em: 21 mai. 2017.

JEONG, J.; YOON, J. Dual roles of $\text{CO}_2^{\bullet-}$ for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 38, p. 3531-3540, 2004.

JING, Z., CAO, S. Combined Application of UV Photolysis and Ozonation with Biological Aerating Filter in Tertiary Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v.ID 140605, p.1-6, 2012.

JURADO, J.B. **Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton**. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Técnica Superior de Engenharia de Camins, Universidade Politècnica da Catalunya, Barcelona, 2009.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de Cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KIM, S.M, GEISSEN, S.U., VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. **Water Science and Technology**. v. 35, n. 4, p. 239-248, 1997.

KLAMERTH, N. **Application of a solar photo-Fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents**. 225p. Doctoral Thesis, Department of Hydrogeology & Analytical Chemistry – Plataforma Solar de Almeria, University of Almería, 2011.

KLAMERTH, N., MALATO, S., AGÜERA, A., ALBA, A.F. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, p. 833-840, 2013.

KLAMERTH, N., MALATO, S., MALDONADO, M.I., AGÜERA, A., ALBA, A.F. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 241–246, 2011.

KOLÁR, M. **Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems**. 2008. 177p. Tese de Doutorado em Química Orgânica – Escola de Doutorado de Ciências Fundamentais. Universidade Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2008.

KOTTI, M., PAPAFILIPPAKI, A., STAVROULAKIS, G. Removal of Turbidity and COD from a Synthetic Water Sample by Coagulation. **Journal of Environmental Science and Engineering A**, v. 1, p. 1243-1247, 2012.

KURNIAWAN, T.A., LO, W.H., CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129 p. 80-100, 2006.

LANGFORD, C.H.; CAREY, J.H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging. **Canadian Journal Chemistry**, v. 53, p. 2430-2435, 1975.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489-508, 2014.

LI, H., ZHOU, S., SUN, Y., LV, J. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management**, v. 30, p. 2122–2129, 2010.

LI, J.; ZHAO, L.; QIN, L.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHOU, Y.; MENG, L.; CHEN, Y. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo e Fenton processes. **Chemosphere**, v. 146, p. 442-449, 2016.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**, 3th ed.; Campinas: Editora Átomo, BRA, 2010.

LIBECKI, B.; DZIEJOWSKI, J. Optimization of Humic Acids Coagulation with Aluminum and Iron (III) Salts. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 17, n. 3, p. 397-403, 2008.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCHANY, J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. **Chemosphere**, v. 73, p. 745–750, 2008.

LIU, J.; HU, J.; ZHONG, J.; LUO, J.; ZHAO, A.; LIU, F.; HONG, R.; QIAN, G.; XU, Z.P. The effect of calcium on the treatment of fresh leachate in an expanded granular sludge bed bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5466–5472, 2011.

LIU, X.; LI, X.M.; YANG, Q.; YUE, X.; SHEN, T.T.; ZHENG, W.; LUO, K.; SUN, Y.H.; ZENG, G.M. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 39–51, 2012.

LONG, Y.; XU, J.; SHEN, D.; DU, Y.; FENG, H. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. **Chemosphere**, v. 167, p. 512–519, 2017.

LOZADA, P.T. Impacto de la incorporación de lixiviados en el arranque de reactores anaerobios al tratar aguas residuales domésticas. **Ingeniería Universidad Bogotá**, v. 14, n. 2, p. 313–326, 2010.

LUCAS, M.S.; PERES, J.A.; AMOR, C.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S. Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 173–181, 2012.

MACHADO, A. E. H.; XAVIER, T. P.; DE SOUZA, D. R.; DE MIRANDA, J. A.; DUARTE, E. T. F. M.; RUGGIERO, R.; DE OLIVEIRA, L.; SATTTLER, C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 583–589, 2004.

MACHULEK JÚNIOR, A., MORAES, J.E.F., OKANO, L.T., SILVÉRIO, C.A., QUINA, F.H. Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, p. 985–991, 2009.

MACHULEK JÚNIOR, A., OLIVEIRA, S.C., OSUGI, M.E., FERREIRA, V.S., QUINA, F.H., DANTAS, R.F., OLIVEIRA, S.L., CASAGRANDE, G.A., ANAISSI, F.J., SILVA, V.O., CAVALCANTE, R.P., GOZZI, F., RAMOS, D.D., ROSA, A.P.P., SANTOS, A.P.F., CASTRO, D.C.; NOGUEIRA. **Application of different advanced oxidation processes for the Degradation of Organic Pollutants**. (2013) Chapter 6: Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment, Intech.

MACHULEK JÚNIOR, A., QUINA, F.H., GOZZI, F., SILVA, V.O.S., FRIEDRICH, L.C., MORAES, J.E.F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants**. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update. Rijeka: InTech, Croatia, p. 1–22, 2012.

MAHMUD, K.; HOSSAIN, M.D.; SHAMS, S. Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. **Waste Management**, v. 32, p. 2096–2105, 2012.

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

MANAHAN, S.E. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, 912 p.

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

MANSOUR, D.; FOURCADE, F.; HUGUET, S.; SOUTREL, I.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M.; HAUCHARD, D.; AMRANE, A. Improvement of the activated sludge treatment by its combination with electro Fenton for the mineralization of sulfamethazine. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 29-36, 2013.

MARSON, E.O.; PAIVA, V.A.B.; GONÇALVES, B.R.; JÚNIOR, O.G.; NETO, W.B.; MACHADO, A.E.H.; TROVÓ, A.G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research**. doi:10.1007/s11356-016-6977-6.

MARTINS, R.C.; OLIVEIRA, A.C.; QUINTA-FERREIRA, R.M. Integrating coagulation and Fenton's oxidation for pharmaceutical effluents treatment. **Inzynieria I Aparatura Chemiczna**, v. 54, n. 4, p. 174-177, 2015.

MÁXIMO, V.A. **Tratamento por Coagulação-Floculação dos Lixiviados do Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis**. 2007. 187p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MAZELLIER, P.; MAILHOT, G.; BOLTE, M. Photochemical behavior of the iron (III)/2,6-dimethylphenol system. **New Journal of Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 389–397, 1997.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; ACEÑA, J.; PEREZ, S.; PETROVIĆ, M.; ZAPATA, A.; D. BARCELÓ, D.; MALATO, S.; FATTA-KASSINOS, D. Light-induced catalytic transformation of ofloxacin by solar Fenton in various water matrices at a pilot plant: Mineralization and characterization of major intermediate products. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 39–48, 2013.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; PONCE-ROBLES, L.; PÉREZ, J.A.S.; MALATO, S. Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 252, p. 78–83, 2015(a).

- MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J.A.; MALATO, S. Application of solar photo-Fenton at circumneutral pH to nanofiltration concentrates for removal of pharmaceuticals in MWTP effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n.2, p. 846 – 855, 2015(b).
- MOHAJERY, S.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; BASHIR, M.J.K.; MOHAJERI, L.; ADLAN, M.N. Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 45, p. 692–698, 2010.
- MOJIRI, A. **Co-treatment of landfill leachate and settled domestic wastewater using composite adsorbent in sequencing batch reactor**. 2014. 205p. Tese (Doutorado em Filosofia), Universiti Sains Malaysia, 2014.
- MONTAÑO, J.G. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal**. 2007. 262p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Autônoma de Barcelona, Barcelona, 2007.
- MORADI, M., GHANBARI, F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 67–73, 2014.
- MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n.1-3, p. 181-184, 2005.
- MURUGANANDHAM, M.; SURI, R.P.S.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M.; LEE, G.J.; WU, J.J.; SWAMINATHAN, M. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-21, v.ID 821674, 2014.
- NETA, P.; HUIE, R.E.; ROSS, A. B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical**, v. 17, p.1027, 1988.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n.1, p. 86–91, 2005.
- NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n.4, p. 195-200, 2004.

- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.
- OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**. 3^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1981. 226 p.
- OLALLA, M.J.F. **Combination of Advanced Oxidation Process with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides**. 2007. 230p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química. Universidade Autônoma de Barcelona, Barcelona, 2007.
- OLIVERO-VERBEL, J.; PADILLA-BOTTET, C.; DE LA ROSA, O. Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, p. 294–299, 2008.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Process and biological treatments for wastewater descontamination- A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.
- OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J.A.S.; MALDONADO, M.I.; GASSÓ, R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system. **Catalysis Today**, v. 129, n.1–2, p. 69–78, 2007.
- OLOIBIRI, V.; UFOMBA, I.; CHYS, M.; AUDENAERT, W.T.M.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S.W.H. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation–flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 43, p. 335–342, 2015.
- OULEGO, P.; COLLADO, S.; LACA, A.; DÍAZ, M. Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment. **Water Research**, v. 88, p. 389-402, 2016.
- PANIAS, D., TAXIARCHOU, M., DOUNI, I., PASPALIARIS, I., KONTOPOULOS, A. Thermodynamic analysis of the reactions of iron oxides: Dissolution in oxalic acid. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 35, n. 4, p. 363- 373, 1996.
- PAPAPHILIPPOU, P.C.; YIANNAPAS, C.; POLITI, M.; DASKALAKI, V.M.; MICHAEL, C.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 82–88, 2013.
- 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, p. 1–7, 2015a.

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; SANCHEZ, J.L.G.; PULGARIN, C.; MALATO, S. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61–69, 2015b.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada**. 2001. 216p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PEGORARO, D.S. Poliacrilamidas aceleram remoção de sólidos suspensos dos efluentes tratados. **Química e derivados**, São Paulo, set. 2015, Floculação, p.18.

PEIXOTO, A.L.D.C. **Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá-SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}** . 2008. 211p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

PEÑA-MÉNDEZ, E.M., HAVEL, J., PATOČKA, J. Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 3, p. 13-24, 2005.

PEREIRA, J.H.O.S., QUEIRÓS, D.B., REIS, A.C., NUNES, O.C., BORGES, M.T., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: Application to oxytetracycline degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 217-228, 2014.

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

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n.6, p. 1-84, 2006.

POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H_2O_2 /UV) no Efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 97p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

POURAN, S.R., AZIZ, A.R.A., DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

POVEDA, M.; YUAN, Q.; LOZECZNIK, S.; OLESZKIEWICZ, J. Evaluation of Physico-Chemical Pretreatment Methods for Landfill Leachate Prior to Sewer Discharge. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 12, n. 3, p. 165-175, 2015.

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

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

PROUSEK, J. Fenton reaction after a century. **Chemické Listy**, v. 89, p. 11-21, 1995.

PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BORNER, R.A.; SVENSSON, B.M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290–299, 2015.

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

QUEIROZ, L.M.; AMARAL, M.S.; MORITA, D.M.; YABROUDI, S.C.; SOBRINHO, P.A. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n.4, p. 403-410, 2011.

RAMPHAL, S.R.; SIBIYA, M.S. Optimization of coagulation-flocculation parameters using a photometric dispersion analyser. **Drinking Water Engineering Science**, v. 7, p. 73–82, 2014.

REINA, A.C. **Combinación de Fotocatálisis Solar com Biorreactores de Membrana para el Tratamiento de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y Optimización**. 2013. 293p. Tese – (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia, Universidade de Almería, Almería, 2013.

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

RITTMANN, B.E.; MCCARTY, P.L. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. USA. Editor: McGraw-Hill, 1st, 2001, 754 p.

ROCHA, E.M.R.; MOTA, F.S.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5994–6006, 2013.

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

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 256p.

RODRIGUES, C.S.D.; NETO, A.R.; DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A.; BOAVENTURA, R.A.R.; MADEIRA, L.M. Combination of chemical coagulation, photo-Fenton oxidation and biodegradation for the treatment of vinasse from sugar cane ethanol distillery. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n.4, p. 3634–3644, 2017.

RODRÍGUEZ, M. **Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement**. Barcelona, 2003. 296p. Tese de Doctorado - Departament D'Enginyeria Química I Metallúrgia - Universitat de Barcelona, Barcelona, 2003.

RUI, L.M.; DAUD, Z.; LATIF, A.A.A. Treatment of Leachate by Coagulation-Flocculation using different Coagulants and Polymer: A Review. **Advanced Science Engineering Information Technology**, v. 12, n. 2, p. 1-4, 2012.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SANTOS, H. R., **Aplicação de Coagulantes no afluente de reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário**. 2001. 151p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SATTLER, C.; OLIVEIRA, L.; TZSCHIRNER, M.; MACHADO, A.E.H. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v. 29, n. 5-6, p. 835–843, 2004.

SCHAUM, D.; MERWE, V. D. **Física Geral**. Editora: McGraw-Hill do Brasil. Coleção Shaum. São Paulo, 1976.

SCHRANK, S.G., **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. 2003. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. ID 630425, p. 1-10, 2012.

SERNA-GALVIS, E.A.; SILVA-AGREDO, J.; GIRALDO, A.L.; FLÓREZ-ACOSTA, O.A.; TORRES-PALMA, R. A. Comparative study of the effect of pharmaceutical

additives on the elimination of antibiotic activity during the treatment of oxacillin in water by the photo-Fenton, TiO₂-photocatalysis and electrochemical processes. **Science of the Total Environment**, v.541, p.1431–1438, 2016.

SILVA, F.B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, J.O.; FILHO, G.R.; MEIRELES, C.S.; RIBEIRO, S.D.; VIEIRA, J.G.; SILVA, C.V.; CERQUEIRA, D.A. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. **Thermochimica Acta**, v.528, p.72–75, 2012.

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

SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Research**, v. 47, n.10, p.3543-3557, 2013.

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

SINGH, S.K., TANG, W.Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v.33, p.81-88, 2013.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z.; TACHIEV, G. Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors. **Waste Management**, v.33, n.10, p.2116-2122, 2013.

SIVAN, A.; LATHA, P. Comparison of Fenton and Anaerobic Process in Treating Mature Landfill Leachate. **Journal of Engineering Research and Applications**. v.3, n.5, p.985-990, 2013.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.152, p.120–131, 2015.

SOLER, J., GARCÍA-RIPOLL, A., HAYEK, N., MIRÓ, P., VICENTE, R., ARQUES, A., AMAT, A.M. Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides. **Water Research**. v. 43, p. 4441–4450, 2009.

SOUSA, J.A.B. **Landfill leachate treatment: a new photobioreactor technology**. 2010. 68 p. Dissertação de Mestrado em Contaminação e Toxicologia Ambientais – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade do Porto, Porto, 2010.

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

SPUHLER, D., RENGIFO-HERRERA, J.A., PULGARIN, C. The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 126–141, 2010.

STANBURY, D. M. **Advances in Inorganic Chemistry**, v.33, p.69, 1989.

STERN, O. The theory of the electrolytic double layer. **Zeitschrift Für Elektrochemie**, v. 30, p. 508–516, 1924.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**, 2nd ed. New York: Wiley, 1994.

TAKASHINA, T.A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados**. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TANG, W. Z., HUANG, C. P. Stoichiometry of Fenton's Reagent in the Oxidation of Chlorinated Aliphatic Organic Pollutants. **Environmental Technology**, v.18, p.13-23, 1997.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TAVARES, B.F.D. **Tratamento de chorume: Análise dos efluentes da evaporação forçada**. Projeto de Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

TCHOBANOGLIOUS, G; STENSEL, H.D.; TSUCHIHASHI, R., BURTON, F.; ABU-ORF, M.; BOWDEN, G.; PFRANG, W. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos** / Metcalf Eddy; tradução: Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: McGraw Hill, 2016. 1980p.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v.55, n.4363, p.1-101, 2016.

TOKUMURA, M.; KATOH, H.; KATOH, T.; ZNAD, H.T.; KAWASE, Y. Solubilization of excess sludge in activated sludge process using the solar photo-Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.1390–1396, 2009.

TONY, M.A.; BEDRI, Z. Experimental Design of Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Car Wash Wastewater Effluents by Response Surface Methodological Analysis. **Advances in Environmental Chemistry**, v. ID 958134, p.1-8, 2014.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

TROVÓ, A.G.; GOMES JÚNIOR, O.; MACHADO, A.E.H. Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process. **International Journal of Photoenergy**, v. ID 340347, p.1-9, 2013.

TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Diclofenac Abatement using Modified Solar Photo Fenton Process with Ammonium Iron (III) Citrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, n.6, p.1033-1039, 2011.

TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R., MALATO, S., Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n.16, p.5374-5380, 2012.

TURTOI, M. Ultraviolet light potential for wastewater disinfection. **Annals. Food Science and Technology**, Valahia: University Press, p. 153 – 144, 2013.

TZOUPANOS, N.D.; ZOUBOULIS, A.I. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagentes. In: International Conference on HEAT TRANSFER, THERMAL ENGINEERING and ENVIRONMENT, 6th, Rhodes, 2008. **Article**. Rhodes: IASME/WSEAS, 2008. p.309-317.

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

URMI, S.A., KURNY, A., GULSHAN, F. Descolorization of methyl orange using mil scale by photo-Fenton reaction. **Procedia Engineering**, v. 105, p. 844 – 851, 2015.

USEPA, Office of air and radiation (6205J); Junho 2010; EPA 430-F-10-025. Disponível em:

< <https://www.epa.gov/sunsafety/uv-radiation-0>> Acesso em: 04 jun. 2017.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BEKBOLET, M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v.84, p.1009-1031, 2011.

VANICEK, K. **Estudo da deterioração de materiais por exposição a radiação solar ultravioleta**. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP). Trabalho de Iniciação Científica, 2006.

VAZ, L.G.L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. 2009. 83p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

VEDRENNE, M.; MEDRANO, R.V.; GARCIA, D.,P.; URIBE, B.A.F.; IBANEZ, J.G. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–floculation/photo Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.205– 206, p.208– 215, 2012.

VELI, S., OZTÜRK, T., DIMOGLO, A. Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical- and electro-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v.61 p.82-88, 2008.

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

VILAR, V. J. P.; Rocha, E. M. R.; Mota, F. S.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2647-2658, 2011(b).

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

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa**. 6ª edição, Tradução: Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. ID 801694, p.1-10, 2012.

WANG, L. **Photodégradation de polluants organiques induite par des complexes Fe(III)-carboxylate en solutions aqueuses**. 2012. 246p. Tese de Doutorado em Química Orgânica – Escola de Doutorado de Ciências Fundamentais. Universidade Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2012.

WANG, X.; HAN, J.; CHEN, Z.; JIAN,L.; GU, X.; JEN LIN, C. Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter–biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, n.12, p.2401–2405, 2012.

WANG, Z.P., ZHANG, Z., LIN, Y.J., DENG, N.S., TAO, T., ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation–photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v.B95, p.153– 159, 2002.

WEI, M.C.; WANG, K.S.; HSIAO, T.E.; LIN, I.C.; WU, H.J.; WU, Y.L.; LIU, P.H.; CHANG, S.H. Effects of UV irradiation on humic acid removal by ozonation, Fenton and Fe⁰/air treatment: THMFP and biotoxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v.195, p.324– 331, 2011.

WISZNIOWSKI, J., ROBERT, D., GORSKA, J.S., MIKSCH, K., WEBER, J.V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environ Chem Lett**, v.4, p.51-61, 2006.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; CHEN, D.; ZHENG, K.; QIN, F. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. **Process Safety and Environmental Protection**, v.89, p.112–120, 2011.

ZHANG, C. **Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions**. 2012. 185p. Diplôme (Master Chimie Physique et chimie de l'environnement - Organic chemistry, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan (Chine), 2012.

ZHANG, C., WANG, L., WU, F., DENG, N. Quantitation of Hydroxyl Radicals from Photolysis of Fe(III)-Citrate Complexes in Aerobic Water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 3, p. 156 – 160, 2006.

ZHANG, H.; WU, X.; LI, X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 188–194, 2012.

ZOLFAGHARI, M.; DROGUI, P.; SEYHI, B.; BRAR, S.K.; BUELNA, G.; DUBÉ, R. Occurrence, fate and effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review. **Environmental Pollution**, v. 194, p. 281-293, 2014.

ANEXO I

TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE

- Participação do VIII Encontro sobre Aplicações Ambientais dos Processos Oxidativos Avançados e II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, realizado na Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, Brasil, de 3 a 6 Novembro, 2015, com apresentação de trabalho na forma oral (short communication) intitulado: "LANDFILL LEACHATE TREATMENT BY PHOTO-FENTON PROCESS: INFLUENCE OF INORGANIC IONS". Autores: SILVA, J.O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G.

- Artigo publicado: SILVA, J.O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n.12, p. 2264-2272, 2016.

- Artigo aceito para publicação: SILVA, V. M.; SILVA, J.O.; GOMES JÚNIOR, O.; NOSSOL, A.B.S.; SOUSA, R.F.M.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Strategy for treating a landfill leachate by integration of physico-chemical and photo-Fenton processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170002>.

ANEXO II

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE METAIS (1ª CARACTERIZAÇÃO)



Relatório de Ensaios LAB Nº 21623/13

Revisão 00

Cliente	Jader Oliveira Silva.	Telefone	(34) 3213-5223
Endereço	Rua Alfredo Júlio, 333.	Contato(s)	Jader Oliveira Silva
Município	Uberlândia - MG	Fax	---
Amostra(s)	Efluente	Recepção	01/11/13

Amostra	Chorume	Resultado	Unidade	Código	21623/13-01	Coleta em	01/11/13 13:19
Ensaio					LQ		Método
Arsênio Total		<0,01	mg/L		0,01		SM 3114 B/C-As
Cádmio Total (*Araxá Ambiental AXA - CRL 0354, Inmetro)		<0,05	mg/L		0,05		SM 3111 B
Chumbo Total		<0,008	mg/L		0,008		SM 3111 B
Cromo Total		0,11	mg/L		0,009		SM 3120 B
Mercurio Total		<0,0002	mg/L		0,0002		SM 3112 B
Níquel Total (*Araxá Ambiental AXA - CRL 0354, Inmetro)		0,08	mg/L		0,05		SM 3111 B
Potássio Total (*Araxá Ambiental AXA - CRL 0354, Inmetro)		1.003,34	mg/L		0,03		SM 3111 B
Sódio Total (*Araxá Ambiental AXA - CRL 0354, Inmetro)		1.312,50	mg/L		0,03		SM 3111 B

Legenda

LQ: Limite de Quantificação.

(*Araxá Ambiental AXA – CRL 0354, Inmetro): Ensaio subcontratado para o Laboratório Araxá Ambiental / Unidade Araxá acreditado pelo Inmetro pela ABNT NBR ISO/IEC 17.025:2005 sobre o número CRL 0354 com validade do certificado até 20/04/2017.

Observação

As datas das análises constam em nossos registros estando à disposição do cliente quando necessário.

Referências Metodológicas

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – 22th Edition – 2012.

Informações de Coleta

Coleta efetuada pelo cliente.

A descrição do material ensaiado é de inteira responsabilidade do cliente.

Araxá, 11 de novembro de 2013.

Aires Martins
Responsável Técnico
CRQ 02404593

Documento verificado e aprovado por meios eletrônicos

A verificação da autenticidade deste documento pode ser feita baixando o documento original em <http://www.labwin.net/araxa> usando o código LNDDA ZFZ 244.

Os resultados deste relatório se restringem às amostras ensaiadas. Este relatório somente poderá ser reproduzido em sua totalidade. O prazo de guarda de contra-provas de amostras é de 07 dias após emissão do relatório de ensaios, exceto para amostras perecíveis.

Página: 1/1