



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JONAS MARQUES ANDRÉ FILHO

**ADIÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO E EDTA COMO AGENTES
QUELANTES NO PROCESSO FENTON SOB PH 7,0
APLICADO AO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Londrina
2024

JONAS MARQUES ANDRÉ FILHO

**ADIÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO E EDTA COMO AGENTES
QUELANTES NO PROCESSO FENTON SOB PH 7,0
APLICADO AO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do departamento de Construção Civil da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Caio Victor Lourenço Rodrigues.

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

André Filho, Jonas Marques.

Adição de ácido oxálico e EDTA como agentes quelantes no processo Fenton sob pH 7,0 aplicado ao pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário / Jonas Marques André Filho. - Londrina, 2024.
116 f.

Orientador: Caio Victor Lourenço Rodrigues.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2024.

Inclui bibliografia.

1. Lixiviado de aterro sanitário - Tese. 2. Sistema de tratamento de lixiviado - Tese. 3. Processo Fenton - Tese. 4. Agentes Quelantes - Tese. I. Rodrigues, Caio Victor Lourenço. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

JONAS MARQUES ANDRÉ FILHO

**ADIÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO E EDTA COMO AGENTES
QUELANTES NO PROCESSO FENTON SOB PH 7,0
APLICADO AO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do departamento de Construção Civil da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Caio Victor Lourenço
Rodrigues
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Deize Dias Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de abril de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Eunice Oliveira, e ao meu pai, Jonas Marques, por acreditarem no poder da educação e me apoiarem nas minhas escolhas.

Ao meu namorado, Walter Closs, pelo amor compartilhado durante esses anos e por ser o meu porto seguro. Obrigado por sempre estar disposto a me fazer companhia no laboratório e por sempre me lembrar do lado bom da vida.

As minhas irmãs, Karine e Marília, e aos meus sobrinhos, Rayssa, Ryan e Miguel, por todo carinho.

As minhas amigas de longa data, Ana Paula Pascuim e Mariana Fraiz, por sempre estarem presentes. E aos amigos que a pós-graduação me apresentou, em especial Adriano Seide e Fernanda Diniz. Vocês fazem meus dias mais especiais.

À todos os colegas do meu grupo de pesquisa, principalmente a doutoranda Ana Carolina Ferreira e aos alunos de iniciação científica Matheus e Pedro. Por toda a colaboração para o andamento do meu trabalho científico. E ao técnico do Laboratório de Hidráulica e Saneamento, Ivan Jorge, pela ajuda operacional.

Ao professor Caio Victor Lourenço Rodrigues, pela sua orientação, por nossa duradoura parceria e por todo o conhecimento compartilhado ao longo desses anos.

A professora Deize Dias Lopes, por todo apoio no decorrer do meu mestrado e pela contribuição intelectual a minha pesquisa.

Ao professor Luiz Henrique Dall'Antonia, pela disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos e avaliar este trabalho.

À Companhia Municipal de Transporte e Urbanismo de Londrina (CMTU), por permitir a coleta do lixiviado utilizado nesta pesquisa.

À organização Sitawi, por me contemplar com uma bolsa de pós-graduação.

À coordenadora Berenice Martins Torelles e a todo o corpo docente da Pós-graduação em Engenharia Civil, pelo auxílio ao desenvolvimento da minha pesquisa.

À equipe da MF Engenharia, representada pelo Luís Henrique, sem

o apoio de vocês eu não teria conseguido conciliar minhas duas jornadas.

À Universidade Estadual de Londrina e a política de cotas raciais, por permitir meu acesso a novos espaços e por diariamente transformar a minha vida.

E por fim, à Deus e ao Universo por me guiarem assertivamente durante todo esse percurso.

And if that's all that I'm gonna be Won't you
break the chain with me?

Rina Sawayama – Dynasty

RESUMO

ANDRÉ FILHO, Jonas Marques. **Adição de ácido oxálico e EDTA como agentes quelantes no processo Fenton sob pH 7,0 aplicado ao pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2024. 116 páginas. Dissertação de Mestrado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

O lixiviado produzido em aterro sanitário é composto por elevadas concentrações de matéria orgânica recalcitrante e de nitrogênio amoniacal. O nutriente é oxidado por bactérias aeróbias e os compostos refratários, predominantemente na forma de substâncias húmicas (SH's), podem ser oxidados por processos físico-químicos, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). O processo Fenton é um POA que promove a oxidação química da matéria orgânica por meio da geração de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), resultado da reação entre os íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em um meio ácido. Nesta pesquisa foi avaliado o desempenho da adição de agentes quelantes (Lig) no processo Fenton sob pH 7,0 aplicado ao pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário em função da remoção de matéria orgânica recalcitrante. O efluente foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Londrina/PR e foi tratado por um sistema experimental constituído por um processo biológico seguido pelo processo Fenton. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e divididos em duas etapas. A Etapa 01 teve caráter exploratório com intuito de auxiliar o desenvolvimento do planejamento fatorial fracionário da Etapa 02. Nesta última etapa, foram analisadas as seguintes variáveis independentes: H_2O_2 (mM), Fe^{2+} (mM) e AO (g). Durante a Etapa 01 (Pesquisa Exploratória) testou-se a utilização de ácido oxálico (AO) e EDTA como ligantes químicos em pH 5,0 e 7,0, com as seguintes concentrações de reagentes: $\text{H}_2\text{O}_2 = 580 \text{ mM}$ e $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mM}$. As reações de oxidação química não foram favorecidas em pH 5,0. Com o pH reacional neutro obteve-se 18,7% de remoção máxima de DQO por oxidação com uso de EDTA (21,9% de remoção global máxima) e 22,6% de remoção máxima de DQO por oxidação com a adição de AO (50,5% de remoção global máxima), esse último provou-se como o agente quelante mais eficiente. Para a Etapa 02, utilizou-se apenas o AO, que apresentou remoção máxima de matéria orgânica recalcitrante igual a 74,2%, sendo 35,4% durante a etapa de oxidação para as seguintes dosagens de reagentes: $\text{H}_2\text{O}_2 = 290 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mM}$ e $\text{AO} = 2,0 \text{ g}$. Os resultados comprovam que os complexos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -AO mantiveram os íons de ferro solúveis em pH reacional 7,0, ao passo que garantiram a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$, favorecendo um ganho de eficiência e operacional ao sistema de tratamento proposto. Assim, o pré-tratamento biológico possibilitou a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal e o pós-tratamento físico-químico composto por oxidação química e coagulação/floculação e sedimentação, como parte do processo Fenton modificado com adição de agentes quelantes, promoveu a degradação dos compostos aromáticos. Modelos preditivos para a determinação da dosagem de reagentes não são adequados devido a variabilidade do lixiviado.

Palavras-chave: Processo Fenton; Lixiviado; Oxidação química; pH neutro; Quelantes.

ABSTRACT

ANDRÉ FILHO, Jonas Marques. **Addition of oxalic acid and EDTA as chelating agents in the Fenton process under pH 7,0 applied to landfill leachate post-treatment.** 2024. 116 páginas. Dissertação de Mestrado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

Leachate produced in landfills is composed of high concentrations of recalcitrant organic matter and ammonia nitrogen. The nutrient is oxidized by aerobic bacteria and the refractory compounds, predominantly in the form of humic substances (SH's), can be oxidized by physicochemical processes, such as Advanced Oxidative Processes (AOPs). The Fenton process is a AOP that promotes the chemical oxidation of organic matter through the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), resulting from the reaction between ferrous ions (Fe^{2+}) and hydrogen peroxide (H_2O_2) in an acidic medium. In this research, the performance of the addition of chelating agents (Lig) in the Fenton process at pH 7.0 applied to the post-treatment of landfill leachate was evaluated in function of the removal of recalcitrant organic matter. The effluent was collected at the Waste Treatment Center (WTC) in Londrina/PR and was treated by an experimental system consisting of a biological process followed by the Fenton process. The tests were carried out on a bench scale and divided into two stages. Stage 01 was exploratory in nature with the aim of assisting in the development of the fractional factorial planning of Stage 02. In this last stage, the following independent variables were analyzed: H_2O_2 (mM), Fe^{2+} (mM) and OA (g). During Stage 01 (Exploratory Research), the use of oxalic acid (OA) and EDTA was tested as chemical binders at pH 5.0 and 7.0, with the following reagent concentrations: $\text{H}_2\text{O}_2 = 580 \text{ mM}$ and $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mM}$. Chemical oxidation reactions were not favored at pH 5.0. With neutral reaction pH, 18.7% maximum COD removal was obtained by oxidation with the use of EDTA (21.9% maximum global removal) and 22.6% maximum COD removal by oxidation with the addition of OA (50.5% maximum global removal), the latter proved to be the most efficient chelating agent. For Step 02, only OA was used, which showed a maximum removal of recalcitrant organic matter equal to 74.2%, being 35.4% during the oxidation step for the following reagent dosages: $\text{H}_2\text{O}_2 = 290 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mM}$ and $\text{OA} = 2.0 \text{ g}$. The results prove that the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -OA complexes maintained soluble iron ions at a reaction pH of 7.0, while ensuring the production of $\cdot\text{OH}$ radicals, favoring a gain in efficiency and operational efficiency for the proposed treatment system. Thus, the biological pre-treatment enabled the biological oxidation of ammonia nitrogen and the physical-chemical post-treatment composed of chemical oxidation and coagulation/flocculation and sedimentation, as part of the modified Fenton process with the addition of chelating agents, promoted the degradation of the compounds aromatics. Predictive models for determining reagent dosage are not suitable due to leachate variability.

Key-words: Fenton process; Leachate; Chemical oxidation; Neutral pH; Chelators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Área da Central de Tratamento de Resíduos de Londrina.....	54
Figura 02 – Esquema experimento do sistema de tratamento de lixiviado proposto composto por um pré-tratamento biológico e um pós-tratamento físico-químico com as suas respectivas denominações (L01, L02, L03 e L04).	56
Figura 03 – Planta e vista lateral do reator aeróbio utilizado no pré-tratamento biológico como parte do sistema de tratamento de lixiviado proposto.....	57
Figura 04 – Planta e vista lateral e frontl do equipamento Jar Test utilizado durante a etapa de oxidação química do processo Fenton como parte do sistema de tratamento de lixiviado proposto	58
Figura 05 – Detalhamento das provetas volumétricas utilizadas durante a etapa de sedimentação do processo Fenton como parte do sistema de tratamento de lixiviado proposto	59
Figura 06 – Perfil do pH (a) e da DQO (b) realizado com amostras coletadas ao longo dos 240 minutos da etapa de oxidação química do processo Fenton	82
Figura 07 – Remoção de matéria orgânica durante a etapa de oxidação química para os três fatores analisados na Etapa 02: H ₂ O ₂ (mM), Fe ²⁺ (mM) e AO (g).....	87
Figura 08 – Remoção de matéria orgânica global para os três fatores analisados na Etapa 02: H ₂ O ₂ (mM), Fe ²⁺ (mM) e AO (g).	89
Figura 09 – (a) Relação entre a concentração de íons Fe ²⁺ e a remoção de DQO global após aplicação do processo Fenton por Rodrigues (2021); (b) Relação entre a concentração de íons Fe ²⁺ e a remoção de DQO global após aplicação do processo Fenton durante Etapa 02.....	93
Figura 10 – Diagrama de Pareto dos fatores analisados (H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ e AO) para variável Y2 (Remoção de DQO global) da Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).....	98
Figura 11 – Gráfico dos valores observados versus os valores preditos (a) e	

gráfico da distribuição dos resíduos (b) para variável Y2 (Remoção de DQO global).....	98
---	----

Figura 12 – Gráfico de contorno do modelo testado para a variável Y2 (Remoção de DQO global).....	99
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Faixa de valores para parâmetros físico-químicos de caracterização do lixiviado em diferentes fases de decomposição	24
Tabela 02 – Potencial de oxidação (E^O) de diferentes espécies oxidativas.....	31
Tabela 03 – Vantagens e desvantagens dos principais Processo Oxidativos Avançados (POAs) aplicados ao tratamento de efluentes.	32
Tabela 04 – Descrição das quatro etapas que compõem a aplicação do processo Fenton para o tratamento de efluentes.	37
Tabela 05 – Intervalo de valores da constante pK_a para os ligantes químicos e constante $\text{Log } K$ para os complexos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}\text{-Lig.}$	43
Tabela 06 – Resumo sobre a aplicabilidade dos agentes quelantes comumente integrados ao processo Fenton.....	44
Tabela 07 – Trabalhos publicados relacionados a adição de agentes quelantes no processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário	50
Tabela 08 – Padrões de lançamentos de efluentes em corpos hídricos estipulados pela CONAMA nº 430/2011.....	52
Tabela 09 – Organismos para testes ecotoxicológicos para efluentes de aterros sanitários de acordo com a CEMA nº 81/2010	53
Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos para caracterização do lixiviado bruto de acordo com as suas respectivas metodologias APHA (2005).....	55
Tabela 11 – Resumo das Fases 01, 02 e 03 da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).....	60
Tabela 12 – Planejamento experimental para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 01 (Razão Molar) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória)	61
Tabela 13 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 01 (Razão Molar) como parte da Etapa	

01 (Pesquisa Exploratória)	62
Tabela 14 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 02 (Faixa de Dosagem) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).	62
Tabela 15 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 03 (Tempo de Reação) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória)	63
Tabela 16 – Matriz codificada e decodificada do planejamento fatorial fracionário aplicado na Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário), com os níveis dos fatores analisados.....	64
Tabela 17 – Caracterização físico-química do lixiviado bruto (L01) coletado para realização dos ensaios das Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário)	66
Tabela 18 – Caracterização físico-química do lixiviado biológico (L02) para realização dos ensaios das Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário)	68
Tabela 19 – Resultados de remoção percentual de DQO por oxidação química obtidos na Fase 01 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) após aplicação do processo Fenton.....	70
Tabela 20 – Resultados de remoção percentual de DQO global obtidos na Fase 01 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) após aplicação do processo Fenton.....	74
Tabela 21 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 02 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de EDTA.....	76
Tabela 22 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 02 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de ácido oxálico	79
Tabela 23 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 03 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de ácido oxálico	81
Tabela 24 – Resultados de remoção percentual de DQO por oxidação	

química obtidos na Etapa 02 (Planejamento Experimental Fracionário) após aplicação do processo Fenton.....	85
Tabela 25 – Valores de concentração de peróxido de hidrogênio residual após a etapa de oxidação química do processo Fenton para as condições da Etapa 02.	86
Tabela 26 – Resultados de remoção percentual de DQO global obtidos na Etapa 02 (Planejamento Experimental Fracionário) após aplicação do processo Fenton	88
Tabela 27 – Razão H_2O_2/DQO para as condições que apresentaram remoção de DQO por oxidação após aplicação do processo Fenton na Etapa 02.....	91
Tabela 28 – Efeitos fatorial dos fatores principais e entre as interações de 2ª e 3ª ordem.....	96
Tabela 29 – Análise da variância (ANOVA) para variável Y2 (Remoção de DQO	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Ácido Cítrico
AD	Adimensional
ANOVA	Análise de Variância
AO	Ácido Oxálico
C	Condição Ensaçada
CT	Controle
Caa	Ácido Cafeico
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDDS	Ácido Etileno Diaminodisuccínio
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
E^O	Potencial de Oxidação
Eq.	Equação
Fe	Ferro
Fe-AO	Ferrioxalato
FT	Fator de Toxicidade
H^+	Íons de Hidrogênio
$HO_2\cdot$	Radical Hidroperoxila
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
L01 –	Lixiviado Bruto
L02	Lixiviado Biológico
L03 –	Lixiviado Oxidado
L04	Sobrenadante
Lig	Quelante Químico
Log K	Constante de Estabilidade

N.A.	Não Aplicado
N.D.	Não Determinado
N.H.	Não Houve Remoção de
DQO N-Amoniacal – Nitrogênio Amoniacal	
NBR	Normas Brasileiras
NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
NTA	Ácido Nitrilotriacético
OD	Oxigênio Dissolvido
OH	Radical hidroxil
PAA	Ácidos Poliacrílicos
PC	Ponto Central
PDS	Peroxidissulfato
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKA	Constante de Acidez
PMS	Peroximonossulfato
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processo Oxidativo Avançado
POM	Polioxometalato
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SH	Substância Húmica
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TAML	Ligantes Macrocíclicos Tetraamino
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UV/VIS	Luz Ultravioleta Visível
V	Válvula de Esvaziamento
VS	Vinhaça

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Lixiviado de aterro sanitário	19
3.1.1	Formação do lixiviado de aterro sanitário	21
3.1.2	Composição e caracterização físico-química do lixiviado	22
3.2	Processos de tratamento de lixiviado	25
3.2.1	Processos de tratamentos biológicos	26
3.2.2	Processos de tratamento físico-químicos	28
3.3	Processos oxidativos avançados	30
3.3.1	Eletrocoagulação	32
3.3.2	Oxidação por radicais sulfato	32
3.3.3	Oxidação eletroquímica	33
3.3.4	Oxidação fotocatalítica	33
3.3.5	Ozonização	34
3.4	Processo Fenton	35
3.4.1	Modificações do Processo Fenton	38
3.4.1.1	Eletro-Fenton	38
3.4.1.2	Foto-Fenton	39
3.5	Agentes Quelantes	40
3.5.1	Principais tipos de agentes quelantes	43
3.5.1.1	Ácido cítrico	44
3.5.1.2	Ácido oxálico	45
3.5.1.3	Ácido etileno diaminodisuccínio	46
3.5.1.4	Ácido etilenodiamino tetra-acético	46
3.5.1.5	Ácido nitrilotriacético	47
3.5.1.6	Outros tipos de agentes quelantes	48
3.5.2	Processo Fenton com adição de agentes quelantes	49
3.6	Legislação aplicada ao lixiviado de aterro sanitário	51

4	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	Coleta e caracterização do lixiviado bruto.....	54
4.2	Sistema experimental de tratamento de lixiviado	56
4.2.1	Pré-Tratamento biológico	56
4.2.2	Processo de tratamento físico-químico.....	57
4.2.3	Reagentes utilizados	59
4.3	Planejamento experimental	60
4.3.1	Etapa 01 – Pesquisa exploratória	60
4.3.1.1	Fase 01 – Razão molar	61
4.3.1.2	Fase 02 – Ampliação da faixa de dosagem.....	62
4.3.1.3	Fase – Tempo de reação	63
4.3.2	Etapa 02 – Planejamento fatorial fracionário	64
4.4	Análise estatística	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	Análise das características do lixiviado bruto e após o processo biológico	66
5.2	Etapa 01 – Pesquisa exploratória	70
5.2.1	Fase 01 – Razão molar	70
5.2.2	Fase 02 – Faixa de dosagem	76
5.2.3	Fase 03 – Tempo de reação.....	80
5.3	Etapa 02 – Planejamento fatorial fracionário	84
5.3.1	Remoção de matéria orgânica recalcitrante	85
5.3.2	Dosagens dos reagentes.....	91
5.3.3	Análise estatística.....	95
5.4	Discussões gerais	100
6	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) classifica os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) como o material descartado em estado sólido ou semissólido decorrente de ocupações humanas. Nesta lei prevê-se a obrigatoriedade de gerenciamento, de tratamento e de disposição final adequada desses resíduos (BRASIL, 2010).

Em uma visão geral, cerca de 95% dos RSU gerados mundialmente são encaminhados para aterros sanitários. Os resíduos aterrados são convertidos em compostos estabilizados perante condições controladas e geram subprodutos poluentes como o gás metano e o lixiviado (BABAEI; SABOUR; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, 2021; RIBERA-PI et al., 2021; SIDDIQI et al., 2022).

O lixiviado produzido em aterro sanitário é caracterizado como um líquido escuro e uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos como as substâncias húmicas, a amônia, os metais pesados, os poluentes sintéticos e os sais inorgânicos (BUTT et al., 2014; TENG et al., 2021). Sendo o resultado da mistura entre a água proveniente da umidade própria dos resíduos, da água pluvial infiltrada e das águas internas do aterro, procedentes das reações bioquímicas de degradação do material aterrado (OLIVEIRA; SILVA; MARTINEZ, 2014).

Devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e de nitrogênio em sua composição, o lixiviado é considerado um problema ambiental. A presença de nitrogênio, na forma amoniacal, em corpos hídricos favorece o processo de eutrofização e mostra-se nocivo à biota aquática. Enquanto elevadas concentrações de compostos orgânicos são responsáveis pela depleção do oxigênio dissolvido das águas (CHRISTENSEN et al., 1998; KJELDSEN et al., 2002).

O desenvolvimento de um sistema de tratamento de lixiviado é um desafio em função dos custos operacionais, do nível de depuração dos processos e da complexa matriz do efluente. Existem uma série de legislações federais e estaduais e resoluções regulamentadoras que fiscalizam o lançamento do efluente tratado em corpos hídricos com intuito de mitigar os impactos ambientais (ALZAMORA; BARROS, 2020; BAAWAIN et al., 2019).

A combinação de processos de tratamento biológicos e físico-químicos revela-se como uma alternativa promissora. O nitrogênio amoniacal e a matéria orgânica biodegradável são oxidados por métodos biológicos, ao passo que

os metais pesados, a cor e a matéria orgânica recalcitrante são degradadas por métodos físico-químicos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

O processo Fenton é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que promove a oxidação total ou parcial dos compostos orgânicos por meio da geração do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$). Esse radical livre é produzido a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons ferrosos (Fe^{2+}) em um meio ácido (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; WU et al., 2021).

Esse processo físico-químico de tratamento é frequentemente aplicado em razão da sua facilidade e baixo custo operacional quando comparado com as outras técnicas. Os reagentes utilizados são facilmente encontrados e o percentual de remoção de compostos refratários relatados são altos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Uma das suas principais desvantagens do processo Fenton é necessidade de ocorrência em pH ácido em razão da insolubilidade dos íons de ferro. Em valores superiores a 3,0 os íons ferrosos (Fe^{3+}), resultado das reações de oxirredução, precipitam e cessam as reações de oxidação química (ZHANG; ZHOU, 2019).

Esse fator aumenta os custos operacionais, devido a correção do pH inicial, e eleva a produção de um lodo rico em ferro. A adição de quelantes de ferro durante a etapa de oxidação mostra-se como uma alternativa para controle desses problemas (AHILE et al., 2020a; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; GIANNAKIS et al., 2016; POBLETE et al., 2023).

Os agentes quelantes (Lig) são substâncias com múltiplos sítios de coordenação que se ligam a íons metálicos. No processo Fenton, eles são utilizados durante a etapa de oxidação para formar complexos (Fe-Lig) com os íons de Fe^{3+} e mantê-los solúveis em uma faixa ampla de pH. Assim, aumenta-se a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da reação dos íons de ferro complexados e o H_2O_2 , reduz-se a geração de lodo e permite que as reações de oxidação ocorram com pH reacional neutro (KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; SUN; PIGNATELLO, 1992).

Discorrido sobre a importância do tratamento de lixiviado para redução dos impactos ambientais. O presente trabalho busca avaliar a aplicação do processo Fenton com adição de agentes quelantes (EDTA e o ácido oxálico) para o tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente visando o ganho operacional relacionado ao pH reacional neutro e a remoção de matéria orgânica recalcitrante.

2 OBJETIVOS

Avaliar a adição de ácido oxálico e EDTA como agentes quelantes no Processo Fenton em pH 7,0 aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente tendo em vista a remoção de matéria orgânica recalcitrante.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica durante a etapa de oxidação química e durante a etapa de coagulação/floculação e sedimentação que constituem o processo Fenton;
- Examinar o comportamento do ácido oxálico e do EDTA durante as reações de oxidação química;
- Determinar o melhor agente quelante em função do seu desempenho no processo de tratamento proposto;
- Encontrar uma faixa ótima de dosagem do agente quelante escolhido;
- Obter o melhor pH reacional dentro das condições testadas: pH 5,0 e 7,0;
- Análise estatística dos resultados obtidos durante a Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Entre os itens 3.1 e 3.6 serão apresentados os principais tópicos da fundamentação teórica, buscadas em revisões sistemáticas e de literatura, para a estruturação conceitual deste trabalho.

3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) está associada ao comportamento de uma comunidade. Em uma análise global, o aumento populacional, os avanços tecnológicos, o crescimento das atividades industriais e o consumismo estimulado pelo capitalismo mostram-se como os principais responsáveis pelo aumento do volume de resíduos produzidos nas últimas décadas (BAKHSHOODEH et al., 2017; LEBRON et al., 2021).

A disposição incorreta dos RSU afeta diretamente a saúde pública e o meio ambiente. Técnicas equivocadas de gestão de resíduos favorecem o desenvolvimento de vetores de doenças e contaminam os corpos hídricos e o solo da região (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; NATH; DEBNATH, 2022).

Existem diferentes alternativas para o gerenciamento desses resíduos como a compostagem, incineração, reciclagem e disposição em aterros sanitários (BABAEI; SABOUR; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, 2021). Na compostagem, os resíduos orgânicos são acondicionados em pilhas durante o tempo de maturação para que ocorra a sua decomposição por microrganismos aeróbios. Esse composto rico em nutrientes é transformado em fertilizante e pode ser utilizado em processos agropecuários (TABRIKA et al., 2021).

O processo de queima dos RSU em elevadas temperaturas, entre 800 e 1000°C, é denominado de incineração. Esse método é capaz de reduzir o volume de resíduos em até 95%, porém mostra-se custoso e potencialmente poluente devido a geração de gases e cinzas (DONG et al., 2020; NANDA; BERRUTI, 2021).

A reciclagem é um processo em que os materiais descartados, como os papéis, os vidros, os plásticos e outros, são reutilizados como matéria prima e transformados em algo novo. A integração desse método na gestão municipal dos resíduos sólidos revela-se como uma ferramenta social em função da necessidade

de parcerias com cooperativas de reciclagem (KAMARUDDIN et al., 2017).

A disposição final dos RSU em aterros sanitários é amplamente realizada ao redor do mundo. Em aterros os resíduos depositados são transformados em materiais estabilizados sob condições controladas. A administração de um aterro sanitário destaca-se em razão da sua simplicidade e baixo custo operacional, quando comparado às outras técnicas (RIBERA-PI et al., 2021).

De acordo com a NBR 8.419/1996 (Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos), o aterro sanitário consiste em uma técnica de disposição responsável por compactar os resíduos sólidos em células impermeabilizadas para redução do volume desses materiais.

Aterros sanitários contemporâneos são projetados com o objetivo de mitigar os impactos ambientais. A produção dos subprodutos desta técnica, como o gás metano e o lixiviado, são potenciais poluidores do solo, das águas e do ar (LUO et al., 2020; WISZNIOWSKI et al., 2006).

O lixiviado é uma mistura entre a água pluvial infiltrada no maciço do aterro sanitário e a água proveniente da umidade e decomposição dos resíduos enterrados. Esse efluente contém elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida, de nitrogênio amoniacal, de metais pesados e de outros compostos (LIU et al., 2015; TENG et al., 2021). O percolado é considerado tóxico e uma ameaça aos ecossistemas circundantes ao aterro sanitário (BADERNA; CALONI; BENFENATI, 2019).

Estima-se que 95% de todo volume de RSU coletado no mundo seja encaminhado para aterros sanitários (GAO et al., 2015). Anualmente são produzidos cerca de 2,2 bilhões de toneladas de resíduos, e como consequência disso, ocorre o aumento da contaminação ambiental pela gestão incorreta de lixiviado.

Quanto a um diagnóstico local, no Brasil, a disposição de resíduos é feita majoritariamente em aterros sanitários ou controlados, ou em lixões a céu aberto (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Conforme dados levantados pela ABRELPE (2022), no país são geradas aproximadamente 224 toneladas de RSU por dia, o que equivale a 1,0 kg por habitante. Desse volume produzido, em torno de 61% são encaminhados para aterros sanitários enquanto o restante é descartado de maneira irregular.

Dito isso, destaca-se a importância do gerenciamento adequado dos

resíduos sólidos produzidos pela população a fim de se reduzir os impactos ambientais. As características do lixiviado produzido em aterros sanitários serão destrinchadas no tópico 3.1.1, a seguir.

3.1.1 Formação do Lixiviado de Aterro Sanitário

A degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos aterrados marca o início da produção do lixiviado. De modo geral, o processo de degradação pode ser dividido em quatro fases: aeróbia, anaeróbia (acidogênese e acetogênese), anaeróbia metanogênica inicial e anaeróbia metanogênica estabilizada (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; KJELDSEN et al., 2002).

A fase aeróbia (I) é a mais curta, pode acontecer durante o trajeto até o aterro sanitário, em razão da pequena quantidade de oxigênio disponível. Uma pequena fração dos resíduos é degradada por microrganismos aeróbios e transformada em gás carbônico e água. A percolação da água pluvial ao longo do maciço sanitário junto à água proveniente das transformações bioquímicas dos resíduos inicia a produção de lixiviado e com o avanço dessa solubilização nota-se o acréscimo na concentração de matéria orgânica do efluente.

O esgotamento do oxigênio dissolvido no meio propicia o crescimento de microrganismos anaeróbios, dando início a fase anaeróbia (II). Na acidogênese, os compostos orgânicos hidrolisados são transformados em ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio; isso resulta na acidificação do lixiviado (FARQUHAR; ROVERS, 1973).

A transformação desses ácidos pelas bactérias acetogênicas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, adjetivam a acetogênese. Nesta fase, os valores de DBO e DQO aumentam devido a solubilização da matéria orgânica (CHRISTENSEN et al., 1998; KJELDSEN et al., 2002).

O começo da fase anaeróbia metanogênica inicial (III) é indicado pelo surgimento de arqueas metanogênicas. Esses seres anaeróbios liberam gás metano (CH_4) como subproduto metabólico. Registra-se o crescimento no consumo de substâncias ácidas, o que promove o aumento do pH para uma faixa entre 6,0 e 7,0. Os compostos orgânicos tornam-se menos biodegradáveis, por efeito do consumo da matéria orgânica biodegradável durante a fase ácida e conseqüentemente, a razão DBO/DQO diminui, indicando a predominância de

matéria orgânica recalcitrante (CHRISTENSEN et al., 1998; EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; KJELDSEN et al., 2002; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

Na última fase, anaeróbia metanogênica estável (IV), a produção de gás metano é reduzida e a matéria orgânica restante é predominantemente refratária. O pH do lixiviado encontra-se em um intervalo entre neutro e alcalino e o nitrogênio, em sua forma amoniacal, alcança seu maior nível de concentração (KJELDSEN et al., 2002).

A composição físico-química desse efluente está ligada a uma série de fatores geográficos. As condições climáticas da região do aterro, como a sazonalidade e o clima, interferem no volume de lixiviado gerado e no seu grau de diluição. Enquanto as características da camada vegetal de cobertura da célula estão relacionadas a impermeabilidade e umidade do maciço (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997).

O volume de lixiviado produzido está diretamente associado a fatores como a precipitação, a evapotranspiração, o escoamento superficial e a infiltração (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; RENOU et al., 2008). Por esse motivo, diferentes técnicas são aplicadas para controlar a entrada de água dentro do maciço sanitário, como a implementação de camadas de revestimento impermeabilizantes, de coberturas vegetais e de um sistema de drenagem de água pluvial corretamente dimensionado (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

Em países tropicais, onde são registradas elevadas temperaturas e altos índices de precipitação anuais, aceleram-se o processo de degradação dos resíduos sólidos aterrados e a formação de lixiviado dentro das células do maciço sanitário.

3.1.2 Composição e Caracterização Físico-Química do Lixiviado

Entende-se que a composição do lixiviado de aterro sanitário é complexa em função dos diversos fatores interferentes citados. Convencionou-se na literatura que os seus constituintes podem ser divididos em quatro grupos principais (GEORGI et al., 2007; KAMARUDDIN et al., 2017; SLACK; GRONOW; VOULVOULIS, 2005):

I. Matéria orgânica dissolvida: os carboidratos, as proteínas, os ácidos graxos voláteis e os compostos refratários, como as substâncias húmicas.

II. Compostos inorgânicos: o cálcio (Ca^{2+}), o cloreto (Cl^-), o ferro (Fe^{2+}), o hidrogênio carbonato (HCO_3^-), o magnésio (Mg^{2+}), o manganês (Mn^{2+}), o nitrogênio amoniacal (NH_4), o potássio (K^+), o sódio (Na^+) e o sulfato (SO_4^{2-}).

III. Metais pesados: o cádmio (Cd^{2+}), o cromo (Cr^{3+}), o cobre (Cu^{2+}), o chumbo (Pb^{2+}), o níquel (Ni^{2+}) e o zinco (Zn^{2+}).

IV. Compostos xenobióticos: os hidrocarbonetos aromáticos, os fenóis e os pesticidas.

Esses compostos são quantificados diretamente ou indiretamente na forma de parâmetros físico-químicos, e os mais utilizados para a caracterização do lixiviado são a alcalinidade, a condutividade elétrica, a demanda biológica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), o nitrogênio amoniacal, o potencial hidrogeniônico (pH) e a série de sólidos.

O parâmetro de alcalinidade indica a presença de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) no lixiviado e está associada à capacidade do efluente em neutralizar os ácidos. A condutividade elétrica mede a habilidade que uma solução líquida tem em carregar uma corrente elétrica, no lixiviado ela indica a presença de compostos inorgânicos, como os metais pesados, em sua composição (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A quantidade de oxigênio consumida durante a oxidação biológica da matéria orgânica é medida por meio da DBO (mg/L). Enquanto, a DQO (mg/L) quantifica o consumo de oxigênio consumido no decorrer da oxidação química da matéria orgânica. A razão DBO/DQO serve para indicar o nível de biodegradabilidade do lixiviado. Em lixiviados maduros, durante a fase metanogênica, essa razão é menor do que 0,1 e isso indica a predominância de compostos recalcitrantes (ASSOU et al., 2016; KJELDSEN et al., 2002).

O nitrogênio amoniacal é encontrado em elevadas concentrações no lixiviado de aterro sanitário maduro. Sua formação é viabilizada pela decomposição da matéria orgânica neutralizada através do ácido carbônico. Outro parâmetro importante é o potencial hidrogeniônico (pH), que quantifica em uma escala potenciométrica a concentração de íons de hidrogênio (H^+) no efluente; sendo dividida em três intervalos: ácido, neutro e alcalino (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A análise da série de sólidos (dissolvidos, suspensos e totais) indicam concentração das partículas coloidais presentes no efluente. Esses

contaminantes contribuem para a carga de sólidos e são encontrados em elevadas concentrações em lixiviados de aterro sanitário maduro. Na Tabela 01 estão indicadas as faixas de valores para os parâmetros físico-químicos durante as diferentes idades do lixiviado.

Tabela 01 – Faixa de valores para parâmetros físico-químicos de caracterização do lixiviado em diferentes fases de decomposição.

Parâmetro	Idade do lixiviado (anos)		
	0 a 5	5 a 10	10 a 20
Alcalinidade (mg/L)	8.000 – 18.000	4.500 – 6.000	–
Condutividade (mS/cm)	15.000 – 45.000	6.000 – 14.000	–
DBO (mg/L)	10.000 – 25.000	1.000 – 4.000	50 – 1.000
DQO (mg/L)	15.000 – 40.000	10.000 – 20.000	1.000 – 5.000
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1.500 – 4.250	250 – 700	50 – 200
pH	3,0 – 6,0	6,0 – 7,0	7 – 7,5
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	10.000 – 25.000	5.000 – 10.000	2.000 – 5.000

Fonte: Adaptado de COSTA et al. (2019).

Outro aspecto importante do lixiviado está relacionado a sua recalcitrância durante a fase madura. O termo recalcitrância está ligado à impossibilidade de degradação biológica de compostos presentes na composição do efluente. Os principais representantes desse grupo são as substâncias húmicas (SH's), que compõem cerca de 70% da matéria orgânica recalcitrante (CHRISTENSEN et al., 1998; JONES; BRYAN, 1998).

As SH's são formadas por moléculas de oxigênio, hidrogênio e carbono distribuídas em estruturas complexas e heterogêneas. Sendo dividida em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e húmus; em lixiviados de aterro sanitário sobressai-se a fração húmica que constitui aproximadamente 60% da matéria orgânica refratária.

A presença de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal em corpos hídricos favorece o processo de eutrofização e mostra-se tóxico à biota aquática. Ao passo que, elevadas cargas orgânicas são responsáveis pela depleção do oxigênio dissolvido dos rios (KJELDSEN et al., 2002).

A variabilidade dos parâmetros físico-químicos apresentados revela-se como um obstáculo para o desenvolvimento de um sistema de tratamento

unificado. O lixiviado produzido em regiões diferentes apresentam características dissemelhantes, por esse motivo, cada sistema de tratamento deve ser pensado para atender às condições locais.

Logo, compreende-se a importância do controle desses parâmetros e a redução das cargas tóxicas para evitar a poluição dos solos e mares no entorno de um aterro sanitário. Os principais tipos de processos para o tratamento desse efluente serão discutidas no próximo tópico (3.2).

3.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

O lixiviado produzido em aterro sanitário mostra-se como um dos principais gargalos para a preservação ambiental. O seu tratamento tem-se revelado uma tarefa árdua devido aos custos operacionais das tecnologias aplicadas e o nível de polidez desses processos, visto que existe a necessidade do enquadramento do efluente tratado dentro dos padrões de lançamento das legislações vigentes (ALZAMORA; BARROS, 2020; BAAWAIN et al., 2019).

A complexa composição do lixiviado consiste basicamente em elevadas concentrações de compostos orgânicos e refratários e de nitrogênio amoniacal (UKUNDIMANA et al., 2020). Em uma primeira análise, deve-se obter o conhecimento aprofundado sobre essas características para que em seguida determine-se o arranjo do sistema de tratamento (SHADI et al., 2021).

Para a escolha do sistema de tratamento deve ser considerada a eficiência na remoção dos compostos poluentes, o custo-benefício, o consumo energético, a geração de subprodutos sólidos/líquidos tóxicos e o impacto ambiental (BABAEI; SABOUR; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, 2021; SIDDIQI et al., 2022).

Os processos biológicos são divididos em aeróbios e anaeróbios. Sendo eficientes na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e de nitrogênio amoniacal. Em condições aeróbias após a decomposição microbiana tem-se como resultado o dióxido de carbono e lodo, enquanto em condições anaeróbias produz-se o dióxido de carbono e o metano. Alguns desses processos apresentam simplicidade e baixo custo de operação, porém são ineficientes para degradação de metais pesados e de compostos refratários (ANQI et al., 2020; LUO et al., 2020; NATH; DEBNATH, 2022).

Outras opções para o tratamento desse tipo de efluente são os processos físico-químicos. Sendo eficientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante, de metais pesados e de cor. Para redução de custos são utilizados como pré ou pós-tratamento (DOGARIS; AMMAR; PHILIPPIDIS, 2020; WISZNIOWSKI et al., 2006).

A combinação de processos biológicos e físico-químicos mostra-se como uma alternativa positiva. O nitrogênio amoniacal e a matéria orgânica biodegradável são removidos por métodos biológicos, de modo que os metais pesados, presentes em lixiviados ácidos, e matéria orgânica recalcitrante são degradados por métodos físico-químicos. Os sistemas híbridos de tratamento de lixiviado ajudam a resolver os principais problemas desse tipo de efluente e beneficiam diretamente o meio ambiente.

Nos tópicos 3.2.1 e 3.2.2 serão contextualizados os principais processos de tratamento biológicos (Filtros biológicos, Lagoas aeradas, Lodo ativado e Nitrificação e desnitrificação); e de tratamentos físico-químicos (Adsorção, Coagulação/floculação; Membranas filtrantes; POAs e Stripping da amônia).

3.2.1 Processos de Tratamentos Biológicos

Nos processos biológicos os compostos são degradados por microrganismos, como as bactérias, os protozoários, as algas e os fungos, e são divididos em três tipos: (I) os aeróbios: que utilizam o oxigênio comoceptor de elétrons, (II) os anaeróbios: que metabolizam os poluentes com a ausência de oxigênio; e (III) os facultativos: que degradam os compostos com ou sem a presença de oxigênio (HASLINA et al., 2021).

Esses métodos são indicados para o tratamento de lixiviado jovem. Nesta fase, o lixiviado apresenta uma relação DBO/DQO alta, o que indica a elevada incidência de matéria orgânica biodegradável e de nitrogênio amoniacal. Em lixiviados maduros, principalmente durante a fase metanogênica de degradação do maciço sanitário, esses métodos tornam-se ineficazes para a degradação da matéria orgânica recalcitrante.

O filtro biológico é um processo aeróbio constituído por um reator de leito fixo preenchido com material granular para o crescimento de filmes biológicos. O material suporte pode ser composto por peças plásticas, cascalhos de alto forno

ou escória (LEBRON et al., 2021).

Nesse método, o efluente é introduzido no topo do filtro e percola sob ação da gravidade (MATTHEWS; WINSON; SCULLION, 2009). Sendo indicado apenas para o tratamento de lixiviado jovem ou lixiviado diluído, visto que, elevadas concentrações de sólidos suspensos totais podem obstruir a área filtrante e diminuir a eficiência de remoção (SIDDIQI et al., 2022; TORRETTA et al., 2017).

Aluko e Sridhar (2013) avaliaram o lixiviado tratado por filtro biológico com concentração inicial de 712 mg/L de DBO, 610,9 mg/L de nitrogênio amoniacal e 197,5 mg/L de sólidos em suspensão e obtiveram elevados índices de remoção de 77, 60 e 73%, respectivamente. Enquanto, Mondal e Warith (2008) reportaram 76% e 81% de eficiência de remoção de DQO (19.950 mg/L inicial) e DBO (2.004 mg/L inicial) em lixiviado tratado por esse mesmo processo durante 21 dias de detenção hidráulica.

A implantação de lagoas aeradas é um método difundido para o tratamento de efluentes domésticos e industriais desde a década de 70 em função de sua simplicidade de operação, seu baixo custo operacional e sua eficiência. Ela deve possuir formatado em planta retangular, com profundidade média entre 1,0 e 2,0 metros e o oxigênio é fornecido por aeradores mecânicos (SAWAITTAYOTHIN; POLPRASERT, 2007).

Em relação ao seu desempenho, sua máxima eficiência de remoção de compostos acontece durante a idade jovem do lixiviado em que se predomina a matéria orgânica biodegradável. Os compostos recalcitrantes presentes no lixiviado maduro não são degradados durante o tratamento e com isso, os problemas relacionados à toxicidade do efluente persistem.

Mehmood et al. (2009) estudaram a aplicação de lagoas aeradas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário maduro com baixa concentração inicial de DQO (1.740 mg/L) e elevada concentração de nitrogênio amoniacal (1.241 mg/L) e removeram cerca de 75% e 80%, nesta ordem. A elevada volatilização destes compostos poluentes foi atribuída ao tempo de detenção de 254 dias e para o ajuste da temperatura do sistema para uma faixa mesofílica (20 a 40°C).

O sistema de lodo ativado opera a partir da integração entre uma numerosa população de bactérias e a aeração mecânica. O lodo decantado, rico em biomassa, é inserido novamente ao reator e o efluente tratado é coletado pela superfície (LEBRON et al., 2021).

Esse lodo é responsável pela degradação da matéria orgânica por meio de anaerobiose, transformando-a em compostos biodegradáveis, ou CO_2 , ou água ou minerais. O sistema de lodo ativado é eficiente quanto a remoção de componentes biodegradáveis, nutrientes inorgânicos e nitrogênio amoniacal (WANG et al., 2018).

Esse método de tratamento é amplamente aplicado em efluentes domésticos e industriais, sendo pouco aplicado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário devido sua elevada concentração de matéria orgânica refratária. Zhang et al. (2019) analisaram a oxidação de nitrogênio após o tratamento de lixiviado misturado com esgoto doméstico utilizando um reator de lodo ativado, e notaram que o sistema proposto agiu negativamente na desnitrificação.

Por fim, destacam-se a nitrificação e desnitrificação, sendo composto por duas etapas. Na primeira, o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito (NO_2^-) e depois para nitrato (NO_3^-) por meio das bactérias presentes no substrato com auxílio do oxigênio (O_2) injetado no sistema. Na etapa posterior, ocorre a desnitrificação sem a presença de O_2 , em que o NO_2^- e o NO_3^- são reduzidos a nitrogênio molecular (N_2), sendo esse último um composto volátil (WISZNIEWSKI et al., 2006).

Lopes (2009) indica que para a otimização desse processo de tratamento, as condições operacionais devem ser as seguintes: (I) temperatura entre o intervalo de 25 e 35°C; e (II) a faixa de pH alcalino, entre 7,0 e 8,0.

Fez-se um levantamento dos principais processos de tratamento biológicos de lixiviado de aterro sanitário utilizados. De acordo com a literatura, esse tipo de configuração é mais indicado para remoção de compostos biodegradáveis e para oxidação do nitrogênio amoniacal.

3.2.2 Processos de Tratamento Físico-Químicos

Os processos de tratamento físico-químicos estão associados ao uso de fenômenos físicos e reações químicas para alterar a composição dos contaminantes presentes na matriz do lixiviado de aterro sanitário. Sendo aplicados para remoção de cor, sólidos em suspensão, metais pesados e matéria orgânica recalcitrante no pré ou pós-tratamento do efluente (LUO et al., 2020).

Durante o processo de adsorção as partículas dos contaminantes

são aderidas à superfície de um adsorvente por ligações físicas ou químicas. Os adsorventes utilizados para o tratamento de lixiviado devem possuir uma grande área de contato, estrutura porosa, superfície reativa e termoestabilidade (DHAMSANIYA et al., 2023; TENG et al., 2021).

O carvão ativado é o mais utilizado para a depuração desse tipo de efluente. A sua forma granular é indicada para o tratamento de lixiviado maduro, neste método o fluido passa por uma coluna vertical, com ajuda da força gravitacional, e os contaminantes ficam retidos no filtro de carbono (ERABEE et al., 2018; FOO; LEE; HAMEED, 2013).

Alshameri et al. (2018) notaram um aumento de 80% na remoção de DQO após aplicaram o processo de adsorção por carvão ativado em lixiviado pré-tratado por coagulação. Esse processo tem chamado cada vez mais atenção devido ao seu custo-benefício e eficiência na remoção de compostos poluentes.

Outro processo bastante conhecido é a coagulação e floculação. As partículas em suspensão são desestabilizadas para que se agreguem e formem flocos entre si, para depois serem removidas durante a etapa de sedimentação (LEBRON et al., 2021).

Esse método tem se mostrado eficiente para remoção de sólidos em suspensão, compostos orgânicos e em alguns casos, de bactérias e protozoários. Em lixiviado com elevada carga de DQO, a redução deste parâmetro depende da dosagem dos coagulantes e da faixa de pH (DHAMSANIYA et al., 2023).

Alfaia et al. (2019) estudaram a utilização de sais de ferro como coagulantes no tratamento de lixiviado por coagulação e floculação e obtiveram remoção de DQO próxima a 50%. Porém, apesar dos benefícios, essa técnica ainda é responsável pela geração de lodo rico em ferro e/ou alumínio, o que dificulta a destinação desse subproduto.

Em uma outra técnica, o lixiviado passa por membranas filtrantes onde retém-se os sólidos suspensos, a matéria orgânica e a biomassa do efluente. Sendo a biomassa, responsável pela degradação metabólica dos poluentes (HASHISHO et al., 2016).

As membranas são divididas de acordo com o tamanho dos seus poros: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Os três últimos tipos são os mais utilizados para o tratamento de lixiviado, e mostram-se eficientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante e nitrogênio amoniacal (ANQI et al.,

2020).

Amaral et al. (2016) testaram a integração da ultrafiltração como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Foram obtidas remoções de DQO (4.044 mg/L inicial) e nitrogênio amoniacal (2.207 mg/L inicial) de 88 e 95%, respectivamente.

O elevado nível de depuração do efluente, a geração reduzida de lodo e a pequena área requerida mostram-se como as principais vantagens deste processo. Enquanto, o elevado custo das membranas, os gastos energéticos e as dificuldades operacionais relacionadas a limpeza e manutenção revelam-se como as principais desvantagens (HASHISHO et al., 2016; XUE et al., 2015).

O *stripping* da amônia é responsável pela remoção por volatilização da amônia (RENOU et al., 2008). O arraste ou a dissipação da amônia do sistema acontece em um tanque de mistura com aeração para transformar o poluente do seu estado líquido para o gasoso (TENG et al., 2021).

De, Hazra e Dutta (2019) reportaram a redução de 52% de DQO, 75% de DBO e 98% de nitrogênio amoniacal por *stripping* da amônia durante 36 horas de detenção aplicado ao tratamento de lixiviado. Essa técnica mostra-se como uma das mais baratas e eficientes para a remoção de nutrientes, porém, a emissão direta de metano e amônia para ar é visto como um impasse ambiental.

Por fim, nos Processos Oxidativos Avançados (POA) os compostos poluentes são degradados por meio da produção de espécies oxidativas (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019). Os POAs são um dos objetos principais desse trabalho, por esse motivo, serão detalhados no item 3.3.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

No ano de 1894, Henry J. H. Fenton observou que o ácido tartárico produzia compostos oxidantes na presença de sais ferrosos em um meio ácido (FENTON, 1894). Essa descoberta foi denominada de Processo Fenton, e deu origem a série de pesquisas sobre processos de tratamento físico-químicos denominados de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são responsáveis pela oxidação total ou parcial de compostos orgânicos e pela redução da toxicidade dos efluentes, por meio da geração do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019). Na

Tabela 02 são mostrados os valores de potenciais de oxidação (E^0) para diferentes agentes.

Tabela 02 – Potencial de oxidação (E^0) de diferentes espécies oxidativas.

Espécie oxidativa	Potencial de oxidação (E^0) (V)*
Fluor	3,06
Radical Hidroxil	2,80
Oxigênio (diatômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

*Valores expressos em Volt (V) para o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) em condições de pH=0.

Fonte: Adaptado de Gautam; Kumar; Lokhandwala (2019).

Os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) são citados como os principais agentes oxidantes para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Eles mineralizam os compostos orgânicos transformando-os em dióxido de carbono e em moléculas de H_2O (FANG et al., 2021).

São espécies oxidativas com elevado potencial de oxidação ($E^0=2,8$ V), não seletivas, produzidas *in situ* e de reação rápida. Geradas através de uma combinação de agentes oxidantes e/ou irradiação (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019). Degradam os compostos poluentes dos efluentes de três modos: (I) por transferência de elétrons, (II) abstração de hidrogênio; e por último, (III) adição e/ou combinação de radicais (PISHARODY et al., 2022).

Sabe-se que os POAs são eficientes quanto à remoção de matéria orgânica recalcitrante. Eles são utilizados como pré ou pós-tratamento de processos biológicos, para que o efeito sinérgico entre os diferentes processos que compõem o sistema de tratamento consiga degradar a maior quantidade de compostos possíveis (MA et al., 2021).

Os principais fatores que influenciam o desempenho dos POAs são: a concentração inicial de compostos contaminantes, a força iônica, o pH, e a temperatura (CHANG et al., 2018). Na Tabela 03 são mostradas os principais POAs e as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 03 – Vantagens e desvantagens dos principais Processo Oxidativos Avançados (POAs) aplicados ao tratamento de efluentes.

POA	Vantagens	Desvantagens
Processo Fenton	- Redução da toxicidade - Sem gasto energético	- Lodo rico em ferro - Meio reacional ácido
Oxidação fotocatalítica	- Ativação solar - Mineralização completa dos compostos	- Efeito de sombreamento pelo catalisador - Luz UV necessária para sua ativação
Ozonização	- Redução da toxicidade - Sem produção de lodo	- Baixa remoção de DQO - Custo elevado

Fonte: Adaptado de Pisharody et al. (2021).

Nos próximos tópicos serão tratados os principais POAs existentes: a Eletrocoagulação, a Oxidação por Radicais Sulfato, a Oxidação Eletroquímica, a Oxidação Fotocatalítica, a Ozonização e o Processo Fenton.

3.3.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma técnica promissora para remoção de cor e de partículas em suspensão e dissolvidas. Seu uso reduz a geração de lodo devido à ausência de coagulante químicos (FANG et al., 2021). Os três processos envolvidos na eletrocoagulação são: a eletroquímica, a coagulação e a flotação; e acontecem de acordo com as seguintes etapas: (I) oxidação eletrolítica do ânodo de sacrifício, (II) produção do coagulante, (III) desestabilização e adsorção de poluentes em coagulantes e por fim, (IV) agregação dos poluentes e remoção por sedimentação e flotação (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019).

Huda et al. (2017) utilizaram eletrodos à base de ferro para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário com pH sem alteração (7,8) e obtiveram cerca de 83% e 45% de remoção de cor e DQO, respectivamente. Esse resultado foi um bom indicativo quanto à eficiência do processo.

3.3.2 Oxidação por Radicais Sulfato

Na oxidação por Radicais Sulfato (RS) a matéria orgânica é degradada através da produção de radicais de sulfato. Esses radicais atuam sozinhos ou em conjunto com os radicais hidroxil, sendo ativados por oxidantes

como o peroximonossulfato (PMS) ou peroxidissulfato (PDS) (MA et al., 2021).

Zhang et al. (2014) trataram o lixiviado de aterro sanitário utilizando um sistema composto por ativação eletroquímica/ Fe^{2+} /PDS e removeram 67% de DQO com um tempo reacional de 240 minutos. Enquanto Xue et al. (2015) obtiveram 69% de degradação de DQO em lixiviado de aterro sanitário pré-filtrado aplicando ativação eletroquímica, calor e PDS.

3.3.3 Oxidação Eletroquímica

Sabe-se que a oxidação eletroquímica remove os contaminantes por meio de reações de eletrodo. Esse processo pode ser classificado em duas diferentes categorias (HE et al., 2019; YE et al., 2016):

- I. Oxidação direta: a matéria orgânica é oxidada diretamente pela transferência de elétrons pelo ânodo;
- II. Oxidação indireta: a oxidação é promovida por espécies eletroativas.

Na oxidação direta, a matéria orgânica é absorvida pelo ânodo e oxidada. Em contrapartida, na oxidação indireta, a remoção dos poluentes é feita através de O_2 , $\cdot\text{OH}$ e outros compostos com propriedades oxidantes geradas como resultado da reação anódica (YAO et al., 2019).

Bashir et al. (2009) testaram a oxidação eletroquímica em lixiviado de aterro sanitário utilizando grafite de carbono como catalisador e obtiveram remoções de 60% de DQO (DQO inicial de 1.414 mg/L). Esse processo de tratamento mostra-se como uma boa alternativa devido à sua simplicidade, facilidade de operação e bom desempenho ambiental.

3.3.4 Oxidação Fotocatalítica

O processo de oxidação fotocatalítica acontece devido às propriedades redox de catalisadores com a presença de luz. O dióxido de titânio (TiO_2) é bastante utilizado e transforma os compostos poluentes em CO_2 e H_2O . Sua ação somada a irradiação UV é capaz de produzir diferentes espécies oxidativas como os $\cdot\text{OH}$ e os superóxidos (HUO et al., 2021).

A utilização de nanopartículas de prata, de TiO_2 , de foto-eletrodo co-

dopado com flúor e estanho e de *Phanerochaete chrysosporium* carregado com nitreto de carbono grafitico no tratamento de lixiviado de aterro sanitário foi capaz de remover cerca de 75% de Carbono Orgânico Total (COT) (FANG et al., 2021).

Sabe-se que a oxidação fotocatalítica é uma alternativa ambientalmente acessível, responsável pela degradação de diversos compostos refratários. Esse processo é utilizado em conjunto com outros POAs para refinar o sistema de tratamento proposto (MA et al., 2021).

3.3.5 Ozonização

O ozônio é um dos oxidantes mais potentes ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), sendo capaz de degradar compostos orgânicos e inorgânicos em uma faixa ampla de pH. A oxidação por ozônio pode ocorrer de dois métodos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006):

- I. Reação direta: as moléculas de ozônio oxidam a matéria orgânica;
- II. Reação indireta: oxidação da matéria orgânica pela radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) devido à decomposição do ozônio.

O ozônio modifica as estruturas dos compostos, transformando-os em substâncias parcialmente ou totalmente biodegradáveis. Sendo responsável pela redução das cargas orgânicas do efluente, expressas em DQO e DBO (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019).

Ghahrchi et al. (2020) notaram o aumento da biodegradabilidade (razão DBO/DQO) do lixiviado de aterro sanitário maduro de 0,27 para 0,45 após uma ozonização eletrocatalítica. Abu Amr, Aziz e Bashir (2016) propuseram o uso de ozônio no tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processos aeróbios e obtiveram remoções de cor, DQO e nitrogênio amoniacal iguais à 92%, 27% e 7%, respectivamente.

Sistemas de tratamento em grande escala compostos por processo de ozonização não são implementados devido à complexidade de operação, tendo em vista a instabilidade da molécula de ozônio e o seu alto custo. Em contrapartida, esse processo é eficiente e não produz subprodutos poluentes. Portanto, a sua otimização mostra-se como um importante tópico de pesquisa para os próximos anos (MA et al., 2021).

3.4 PROCESSO FENTON

Henry J. H. Fenton em 1894 foi o primeiro pesquisador a notar que a reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons ferrosos (Fe^{2+}) promove a oxidação do ácido tartárico (FENTON, 1894). Em 1934, Haber e Weiss reportaram que a reação entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} produzia um agente oxidante potente denominado de radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) (WU et al., 2021).

Estudos sobre esse POA, denominado de processo Fenton em homenagem ao seu descobridor, começaram a ser inicialmente explorados na década de 60. Somente no início da década de 2000 que a sua aplicação foi introduzida ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário (RODRIGUES, 2021).

As reações de Fenton são favorecidas em um meio ácido. O íons de Fe^{2+} reagem com o H_2O_2 , e como resultado produz-se os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$); essa reação é apresentada na Equação 01 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DHAMSANIYA et al., 2023; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



A presença de íons de hidrogênio (H^+) indica a acidez do meio. Essa condição é indispensável para evitar a precipitação dos íons de Fe^{3+} e dar continuidade às reações de Fenton e a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ para oxidação da matéria orgânica (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993).

A reação apresentada na Equação 02 ocorre devido a superdosagem de H_2O_2 , sendo conhecida como Fenton-*Like*. Os íons Fe^{3+} reagem com o H_2O_2 e produzem um radical conhecido como hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$). Esse radical possui um poder oxidante inferior ($E_0 = 1,65 \text{ V vs ENH}$) quando comparado ao radical $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2,80 \text{ V vs ENH}$) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; PUPO NOGUEIRA et al., 2007).



A geração dos dois radicais é simultânea, porém a constante de

velocidade da Equação 01 é superior, e isso indica que a sua produção se sobressai. Assim, nota-se a importância de favorecer a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ em detrimento dos radicais $\text{HO}_2\cdot$ para melhorar a eficiência do sistema.

As reações mostradas nas Equações 03 a 07 mostram situações em que os radicais $\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$ reagem com os reagentes de Fenton. Isso indica que houve superdosagem de ferro ou peróxido de hidrogênio, e conseqüente, afeta o desempenho do sistema de tratamento. Os radicais degradam os próprios reagentes ao invés dos compostos poluentes e formam outros radicais com menor poder oxidante (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



Sabe-se que o processo Fenton é um sistema de tratamento composto por dois processos de tratamento: (I) oxidação química, por meio do radical hidroxil, seguido por (II) coagulação/floculação e sedimentação. Ele é dividido em quatro etapas: (I) ajuste do pH inicial, (II) reação de oxidação, (III) neutralização e por último (IV) coagulação/floculação e sedimentação do lodo; cada uma dessas etapas foi descrita na Tabela 04.

Tabela 04 – Descrição das quatro etapas que compõem a aplicação do processo Fenton para o tratamento de efluentes.

Etapas	Descrição
(I) Ajuste do pH inicial	Para uma faixa de pH ácida (conforme a literatura consolidada) ou neutra/alcalina (de acordo com estudos recentes).
(II) Reação de oxidação	Formação do radical hidroxil pela reação entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 e a oxidação da matéria orgânica.
(III) Neutralização	Aumento do pH próximo ao neutro a fim de interromper as reações de oxidação.
(IV) Coagulação/floculação e sedimentação	Aglutinação e precipitação das partículas sólidas na forma de lodo.

Fonte: o próprio autor.

Conforme demonstrado na Tabela 04, a última etapa do processo Fenton é composta por coagulação/floculação e sedimentação. Parte da matéria orgânica que não foi removida durante a oxidação química é removida por coagulação após a neutralização do meio reacional. Sabe-se que a coagulação pode ser predominante em uma faixa de pH elevada e com razões de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ menores (DENG; ENGLEHARDT, 2006; TENG et al., 2020).

Durante a coagulação a carga superficial das partículas orgânicas dissolvidas no meio reacional são desestabilizadas. Com isso as partículas se aglutinam e formam flocos para serem removidas durante a sedimentação. No processo Fenton a coagulação é feita por varredura, em pH maior do que 3,0 os íons férricos reagem com os íons OH^- e precipitam como óxido-hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) arrastando os compostos orgânicos poluentes.

O processo Fenton se destaca em função da sua simplicidade e baixo custo operacional. O custo de energia do sistema é baixo e os reagentes utilizados são facilmente encontrados (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Além disso, esse POA tem se mostrado eficiente quanto à mineralização total ou parcial de poluentes contaminantes.

Quanto às desvantagens, observa-se um elevado consumo de ácidos e bases nas etapas de ajuste do pH e de neutralização, respectivamente. A ocorrência das reações em um meio ácido, com pH entre 02 e 03, é responsável pela precipitação do Fe^{3+} (Equação 01), e como efeito a geração de um volume excessivo de lodo rico em ferro (LUCENA et al., 2018; POBLETE et al., 2023;

ŽGAJNAR GOTVAJN; ZAGORC-KONCAN; COTMAN, 2011).

Esse último fator tem sido amplamente estudado nos últimos anos. A redução do volume de lodo pode ser contornada com modificações do processo Fenton convencional, como a inclusão de irradiação *uv* no sistema; com a aplicação do processo Fenton em pH neutro ou alcalino; e/ou pela adição de ligantes complexantes químicos na reação de oxidação.

3.4.1 Modificações do Processo Fenton

A modificação do processo Fenton convencional com a adição de diferentes mecanismos em busca da sua otimização tem se mostrado como uma alternativa eficaz. Dentre todas essas alterações, destacam-se o Eletro-Fenton e o Foto-Fenton.

3.4.1.1 Eletro-Fenton

A denominação “Eletro-Fenton” é utilizada para descrever a combinação entre o processo Fenton e a oxidação eletroquímica (RIBEIRO; NUNES, 2021). O eletro-Fenton funciona de forma similar ao processo convencional, isto é, ele também perde eficiência em pH superior a 4,0 devido à precipitação dos íons férricos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; YE et al., 2020).

Neste POA a produção de H_2O_2 é feita continuamente por meio da redução de dois elétrons de O_2 , introduzidos por injeção de ar, em um cátodo da reação (Equação 08). Os íons de Fe^{2+} , gerados pelo cátodo (Equação 09), são responsáveis pela redução do volume de subproduto sólido e produzem radicais $OH\cdot$ extras através das reações de Fenton convencionais (BRILLAS, 2022; GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019).



De acordo com Khajouei et al. (2019), o eletro-Fenton pode operar de três diferentes modos: (I) os reagentes de Fenton são adicionados externamente; (II) os íons de Fe^{2+} são produzidos eletroquimicamente pelo sacrifício do ânodo de ferro zero e o H_2O_2 é adicionado externamente; (III) os reagentes de Fenton são

produzidos eletroquimicamente por meio do ânodo e cátodo de sacrifício, e por último; (IV) os íons de Fe^{2+} são gerados com a redução de hidróxido férrico ou sulfato férrico e o H_2O_2 é adicionado externamente.

Estes autores obtiveram cerca de 63% de redução de DQO ao aplicar o Eletro-Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário em pH igual a 3,0, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,25 \text{ M}$ e corrente elétrica de 03 A; durante 100 minutos de reação. Zhang, Wu e Li (2012) trataram lixiviado de aterro sanitário por eletro-Fenton com as seguintes condições: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 28,33 \text{ mM}$, pH= 3,0 e catodo de aço inoxidável; e observaram redução superior a 86% de DQO.

Sabe-se que o eletro-Fenton apresenta elevada eficiência para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e necessita de menos energia quando comparado a processos oxidativos que utilizam O_3 ou ultravioleta. Porém, seu custo é onerado devido a obrigatoriedade da instalação de um sistema com extração de ferro residual e de um meio reacional ácido.

3.4.1.2 Foto-Fenton

A fotocatalise promove a degradação dos compostos contaminantes com auxílio da radiação ultravioleta. A integração desse processo de degradação fotoquímica junto às reações de Fenton é conhecida como processo foto-Fenton (MALATO et al., 2009).

O foto-Fenton une o reagente Fenton com a luz ultravioleta e visível (UV/VIS) (Equação 10). A adição de radiação UV na reação proporciona a fotólise dos íons Fe^{3+} , reduzindo-os para íons Fe^{2+} , e assim, dando continuidade à produção de radicais $\text{OH}\cdot$ (Equação 11) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; LUCENA et al., 2018).



As principais vantagens do foto-Fenton sobre o processo Fenton convencional são: (I) a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ; (II) a degradação de compostos intermediários; e por último, (III) a fotólise do H_2O_2 (FENG et al., 2022; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

Rebolledo et al. (2019) aplicaram o foto-Fenton como pós-tratamento

de lixiviado de aterro sanitário em pH= 3,0, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 5-20 e 122 kJ/L de radiação acumulada. Eles obtiveram cerca de 56% de remoção máxima de matéria orgânica, medida na forma de DQO. Enquanto Dos Santos (2022) chegou à 91% de remoção de DQO com aplicação de foto-Fenton em lixiviado pré-tratado biologicamente com as seguintes condições: H_2O_2 = 580 mmol, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 10 e pH= 5,8.

Espera-se que o foto-Fenton apresente resultados de remoção de DQO superiores quando comparados ao processo Fenton convencional, devido principalmente a inclusão de fotocatalise nas reações de oxidação (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; ROCCAMANTE et al., 2020). A redução dos íons férricos para ferrosos, além de proporcionar um acréscimo da eficiência do processo de tratamento, também diminui a precipitação do ferro e reduz a geração de lodo (POBLETE et al., 2023). O aproveitamento de luz solar natural, em abundância em países tropicais como o Brasil, facilita a sua aplicação e reduz os custos operacionais.

3.5 AGENTES QUELANTES

O lixiviado bruto apresenta-se com o pH alcalino e as reações de oxidação devem ocorrer em um meio reacional ácido. Após o término da etapa de oxidação química, a solução reacional deve ser neutralizada e com isso, aumenta-se os custos operacionais e a produção de lodo, o que limita a aplicação desse processo de tratamento em uma escala industrial (GIANNAKIS et al., 2016; KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; POBLETE; PÉREZ, 2020).

Sabe-se que os íons ferrosos (Fe^{2+}) tornam-se insolúveis em pH maior do que 80. Porém, em pH superior a 3,0 os íons férricos (Fe^{3+}) formam compostos insolúveis, como oxihidróxidos hidratados ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), que precipitam e interrompem as reações de oxidação (ZHANG; ZHOU, 2019). Uma técnica para contornar esse problema é a adição de quelantes de ferro durante a etapa de oxidação (AHILE et al., 2020b; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; GIANNAKIS et al., 2016).

Agentes quelantes são substâncias com múltiplos sítios de coordenação que formam ligações com íons metálicos. No processo Fenton, eles são utilizados para produzir complexos em pH neutro ou alcalino com íons de

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, mantendo-os solúveis. Dessarte, aumenta-se a produção de espécies oxidativas por meio da reação dos íons de ferro complexados e o H_2O_2 ; e reduz-se a geração de lodo (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SUN; PIGNATELLO, 1992; ZHANG; ZHOU, 2019).

Em termos funcionais, a adição de agentes quelantes durante a etapa de oxidação química do processo Fenton mostra-se interessante para favorecer as reações em uma faixa de pH neutro ou alcalino, sendo valores mais próximos ao pH do efluente. Com isso, para além das vantagens quanto ao desempenho do tratamento, tem-se um ganho operacional devido à redução do volume gasto com ácidos e bases para o ajuste do pH entre as etapas do tratamento.

Os ligantes mais utilizados comercialmente são o ácido cítrico (AC), o ácido oxálico (AO), o EDDS, o EDTA e o NTA. Um bom ligante deve atender pelo menos duas condições: (I) possuir no mínimo dois grupos funcionais que possam doar um par de elétrons para o átomo metálico; e (II) formar um anel com o átomo metálico através do grupo funcional (GENG et al., 2020; SHAIDA et al., 2023; ZHANG; ZHOU, 2019).

A influência dos agentes quelantes nas reações do complexo Fe-Ligante pode ser avaliada em três aspectos: (I) o efeito do ligante nas propriedades redox do $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; (II) a eficiência da reação entre H_2O_2 e o ferro; e por fim (III) a competição entre o ligante e os poluentes pelos compostos oxidativos (YOSHIDA; FURUTA; NIKI, 1993). O mecanismo do complexo formado entre o ferro (Fe) e o ligante (Lig) é demonstrado nas equações 12 e 13 (AHILE et al., 2020b; KRISHNAN; MARTÍNEZ-HUITLE; NIDHEESH, 2022a):



O complexo $\text{Fe}^{2+}\text{-Lig}$ (Equação 12) reage com o H_2O_2 para formar o radical $\cdot\text{OH}$ (Equação 13). Esses radicais livres são compostos não-seletivos por natureza que podem atacar os complexos Fe-Lig disponíveis no meio. Como resultado disso, a ligação Fe-Lig é interrompida, os íons de ferro são liberados na solução reacional e os ligantes químicos são oxidados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ e transformados em produtos menos nocivos (AHILE et al., 2020b).

Com o pH reacional em uma faixa neutra ou alcalina, os íons férricos

(Equação 13) liberados podem formar novos complexos com o quelantes livres no meio e/ou precipitarem na forma de hidróxido de ferro, interrompendo as reações de oxidação química do processo Fenton.

As dosagens do ligantes químicos devem ser determinadas experimentalmente de acordo com as características físico-químicas do efluente a ser tratado. Essa dosagem está relacionada à estrutura química do quelante escolhido (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; SUN; PIGNATELLO, 1992).

Os ácidos aminocarboxílicos, sendo eles o EDTA e o NTA, possuem a capacidade de quelar todo o ferro disponível em solução com razão molar Fe:Lig de 1:1. Em contrapartida, os ligantes policarboxílicos como o AC e o AO possuem um menor poder de quelação e necessitam de razões molares Fe:Lig maiores do que 1:10 (SUN; PIGNATELLO, 1992).

A dosagem ótima de quelantes químicos que proporciona a maior porcentagem de quelação dos íons de ferro disponíveis pode não ser a melhor escolha para o processo Fenton. Isso ocorre em função do aumento dos custos operacionais e dos impactos ambientais (ZHANG; ZHOU, 2019).

Elevadas dosagens de ligantes podem aumentar a toxicidade e a concentração de compostos orgânicos do efluente e promover a remobilização de metais pesados da solução reacional. Ahile et al. (2020) estudaram a estabilidade de diferentes tipos de quelatos no processo foto-Fenton e notaram que as condições ensaiadas com as maiores concentrações de ligantes, com intuito de potencializar seu desempenho, apresentaram o aumento da concentração orgânica, neste caso medida na forma de Carbono Orgânico Total (COT).

Os íons de Fe^{3+} ou Fe^{2+} possuem um potencial redox de 0,77 V e a adição de agentes quelantes pode modificar essa propriedade. O potencial redox do complexo Fe-Lig deve ser inferior ao potencial do H_2O_2 (0,89 V) para permitir a oxidação do complexo e elevado o suficiente para garantir a redução dos complexos Fe^{2+} -Lig para Fe^{3+} -Lig. Quanto maior o potencial redox do complexo Fe^{2+} -Lig mais rápida será a taxa de redução para Fe^{3+} -Lig (STRAUB; BENZ; SCHINK, 2001).

A estabilidade da ligação entre os íons de ferro e o ligante é um dos pontos-chaves desse processo de quelação. A constante de estabilidade é expressa em $\log K$ de acordo com o tipo de quelante escolhido. Quanto maior é o valor dessa constante maior será a rigidez das ligações e a probabilidade de ocorrência dos complexos Fe-Lig (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Os íons férricos formam complexos mais estáveis do que íons ferrosos. Isso acontece devido a pequena forma estrutural dos íons de Fe^{3+} , que torna o complexo mais fechado e evita a interferência externa. Os íons de ferro nesse estado oxidativo mostram-se mais apropriados para quelação dentro do processo Fenton (AHILE et al., 2021).

A estabilidade depende da constante de ionização ou acidez do ácido ligante (pKa), da disposição dos átomos doadores, da estrutura do átomo central e do tamanho do anel do complexo (MIRALLES-CUEVAS et al., 2014). O pKa dos agentes quelantes está relacionado a disponibilidade dos átomos doadores do ligante em doar elétrons para os átomos metálicos para concluir o processo de quelação. A estabilidade do complexo aumenta de acordo com o valor de pKa do ligante (ZHANG; ZHOU, 2019). Na Tabela 05 são dispostas as constantes pKa dos principais agentes quelantes utilizados e as constantes Log K dos complexos Fe-Lig formados.

Tabela 05 – Intervalo de valores da constante pKa para os ligantes químicos e constante Log K para os complexos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lig.

Agente Quelante	pKa Lig	Log K Fe^{2+} -Lig	Log K Fe^{3+} -Lig
Ácido cítrico	3,00 – 5,80	3,20	8,36 – 11,50
Ácido oxálico	1,23 – 4,19	> 4,70	9,40
Ácido Fúlvico	3,20 – 9,20	N.I.	5,00 – 5,60
Ácido Húmico	4,00 – 8,00	N.I.	6,65 – 7,59
EDTA	2,10 – 10,30	14,30	25,10
EDDS	2,40 – 9,80	N.I.	20,60
NTA	1,89 – 9,73	8,05	15,90
N.I. – Não indicado.			

Fonte: Adaptado de Zhang; Zhou (2019).

O Processo Fenton com adição de agentes quelantes em uma faixa ampla de pH tem sido amplamente estudado para remoção de compostos recalcitrantes como os contaminantes emergentes, compostos aromáticos, pesticidas e outros.

3.5.1 Principais Tipos de Agentes Quelantes

Existem diferentes tipos de compostos orgânicos e inorgânicos que podem formar complexos com o ferro. A biodegradabilidade do ligante e a toxicidade

do complexo formado são fatores que devem ser considerados para a escolha deste agente químico (AHILE et al., 2021; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Os agentes quelantes podem ser divididos de acordo com número de sítios de coordenação: bidentado, tridentado, tetradentado, pentadentado, hexadentado e octadentado (GEORGI et al., 2007; ZHANG; ZHOU, 2019).

Os compostos policarboxílicos (ácido cítrico e ácido oxálico) são aqueles que possuem mais de um grupamento carboxila, e reagem com o Fe^{3+} para formar complexos fotossensíveis. Enquanto, os aminopolicarboxílicos (EDTA, EDDS e NTA) possuem diversos grupamentos carboxila ligados a pelo menos um átomo de nitrogênio (LI et al., 2018). Na Tabela 06 é apresentado um resumo quanto à aplicabilidade de cada um dos agentes quelantes citados.

Tabela 06 – Resumo sobre a aplicabilidade dos agentes quelantes comumente integrados ao processo Fenton.

Agente Quelante	Efeito Ambiental	Toxicidade	Razão Molar Fe:Lig
Ácido Cítrico	Biodegradável	Não tóxico	1:10
Ácido Oxálico	Biodegradável	Não tóxico	1:20
EDDS	Biodegradável, porém promove o aumento da eutrofização dos corpos hídricos.	Não tóxico	1:2,0
EDTA	Não biodegradável e promove a eutrofização dos corpos hídricos.	Baixa toxicidade	1:1,5
NTA	Biodegradável, porém promove o aumento da eutrofização dos corpos hídricos.	Baixa toxicidade	1:1,5

Fonte: Adaptado de Ahile et al. (2021) e Zhang; Zhou (2019).

Nos tópicos 3.5.1.1 a 3.5.1.6 será apresentada uma revisão sobre os principais quelantes utilizados industrialmente: o ácido cítrico, o ácido oxálico, o EDTA, o EDDS e o NTA.

3.5.1.1 Ácido Cítrico

O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) possui três grupos funcionais carboxila ($-\text{COOH}$) e um grupo hidroxil ($-\text{OH}$). Seu uso é frequentemente visto na indústria alimentícia e farmacêutica. No processo Fenton, o complexo Fe-Citrato reage com o H_2O_2 e produz fotoquimicamente o radical hidroxil, responsável pela degradação dos

compostos recalcitrantes (SERAGHNI et al., 2012).

Existem algumas publicações que abordam a utilização de ácido cítrico em processo Fenton convencional ou modificado aplicado ao tratamento de diferentes matrizes. Seol e Javandel (2008) utilizaram o complexo Fe-AC para oxidar etenos clorados em amostras de solo, e obtiveram 90% de remoção desses contaminantes. Li et al. (2005) propuseram o uso de AC como agente quelante no processo Fenton com pH maior do que 5,0 para aumentar a degradação de 2,4,6-triclorofeno em uma matriz sintética.

Devido à baixa constante de ionização (pKa) do ácido cítrico, a sua adição no processo Fenton tende a diminuir o pH da solução. Além disso, a baixa estabilidade da ligação Fe-AC requer uma elevada concentração deste quelante para complexar todo o ferro disponível na solução (ZEPP; FAUST; JÜRG, 1992).

3.5.1.2 Ácido Oxálico

O ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) é um ácido dicarboxílico. Apresenta-se como um ácidos orgânicos mais fortes, sendo aplicado em diferentes áreas como a doméstica, laboratorial e industrial (WANG et al., 2010).

A base conjugada desse ácido, conhecida por oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$), serve como agente quelante para os íons de ferro. O oxalato é um ligante bidentado com quatro átomos com um par de elétrons cada (AHILE et al., 2020c). O complexo ferrioxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) é utilizado como actiômetro devido a sua fotossensibilidade. A taxa de produção do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) no processo Fenton com adição de ferrioxalato é cerca de 04 vezes maior quando comparado ao processo de Fenton tradicional (JEONG; YOON, 2005; ZHOU et al., 2013).

O oxalato é considerado um agente quelante orgânico menos potente quando comparado aos sintéticos. Esse problema é contornado com uma dosagem elevada de ligante, na razão molar 1:10 de Fe:Lig, para completar a complexação dos íons de ferro (SUN; PIGNATELLO, 1992). A adição de uma elevada concentração de quelante pode aumentar a carga orgânica e reduzir a eficiência do processo de tratamento (AHILE et al., 2020c).

Zhou et al. (2017) obtiveram remoção de 98,9% de bisfenol A (BPA) em uma solução aquosa com aplicação de processo Fenton-Like com adição de AO. O complexo ferrioxalato apresentou um desempenho superior quando comparado a

outros agentes quelantes, como o ácido cítrico, o ácido tartárico e o EDTA. Doumic et al. (2015) aplicaram o ferrioxalato em foto-Fenton para o tratamento de águas residuárias da indústria têxtil e notaram uma redução na eficiência do sistema de tratamento em pH superior a 4,8.

Para garantir o bom desempenho do processo Fenton com adição de ácido oxálico deve-se atentar principalmente à dosagem dos quelantes, a temperatura da solução e ao tipo de matriz a ser tratada.

3.5.1.3 Ácido Etileno Diaminodisuccínio

O EDDS é um ácido aminopolicarboxílico com dois centros quirais em três estereoisômeros: (R,R), (R,S) e (S,S)-EDDS. O ligante possui seis sítios de coordenação com dois doadores de nitrogênio (N) e quatro doadores de oxigênio (O) (DE LAAT et al., 2011; TAKAHASHI et al., 1997)

Esse agente quelante é responsável pela formação de complexos fortes com o ferro e apresenta uma fácil biodegradação, por esse motivo, tem sido utilizado para substituir o EDTA (AHILE et al., 2020c). O EDDS é um composto químico acessível e mostrou-se ser um ligante importante no processo Fenton modificado em uma ampla faixa de pH (3-9) (ZHANG; ZHOU, 2019).

Huang et al. (2013) constataram que a remoção de bisfenol A (BPA) em águas contaminadas, através do processo Fenton com adição de EDDS, mostrou-se mais eficiente em pH 8,0 e 9,0 do que em pH ácido. Klammer et al. (2013) chegaram a 95% de remoção de contaminantes emergentes após a aplicação de foto-Fenton com substâncias húmicas (SH) e EDDS em pH neutro.

Sabe-se que o EDDS perde eficiência com o aumento da temperatura. O complexo formado entre o ferro e o EDDS é desfeito em temperaturas superiores à 25 graus, o que resulta na perda de eficiência do sistema de tratamento (PAPOUTSAKIS et al., 2015).

3.5.1.4 Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

O EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) é um ácido aminopolicarboxílico com dois doadores de nitrogênio (N) e quatro doadores de oxigênio (O). Ele é popularmente conhecido devido à sua habilidade de complexar íons de metal, sendo amplamente

utilizado em aplicações domésticas e industriais (AHILE et al., 2020c; LÓPEZ-VINENT et al., 2021).

Em pH neutro ou alcalino, o EDTA forma complexos resistentes com íons metálicos em uma razão molar Fe:EDTA igual a 1:1, ligando-se aos íons por meio de seus dois grupos amina e quatro grupos carboxila (ZHANG; ZHOU, 2019).

Publicações recentes destacam a baixa biodegradabilidade do ligante com a principal desvantagem quanto a sua aplicação. O EDTA residual é responsável pelo aumento do nitrogênio do meio e consequentemente, pela eutrofização do corpo hídrico receptor (OVIEDO; RODRÍGUEZ, 2003; RÄMÖ; SILLANPÄÄ, 2001).

De Luca, Dantas e Esplugas (2014) analisaram a remoção de contaminantes em uma solução aquosa através do foto-Fenton com edição de EDTA, com razão molar Fe:Lig de 1:1, em pH de 7. O complexo Fe-EDTA mostrou-se mais reativo quando comparado aos outros complexos estudados. Wei et al. (2014) aplicaram o sistema foto-Fenton-EDTA para a degradação do azul de metileno em pH neutro, e alcançaram mais de 95% de remoção deste composto.

No processo Fenton, o forte complexo Fe-EDTA promove a decomposição do H_2O_2 e a oxidação da matéria orgânica recalcitrante pelo radical $OH\cdot$ produzido durante a etapa de oxidação do processo Fenton em uma faixa de pH acima de 7,0.

3.5.1.5 Ácido Nitrilotriacético

Por fim, o ácido nitriloacético está presente no grupo de aminopolicarboxílicos. O NTA é um ligante tetradentado com quatro sítios de coordenação, sendo um doador de nitrogênio (N) e três doadores de oxigênio (O) e pode formar complexos com razão molar Fe:NTA de 1:1 e 2:1, provando-se como um dos ligante mais atrativos (SUN; PIGNATELLO, 1992; ZHANG; ZHOU, 2019).

De Luca, Dantas e Esplugas (2014) afirmaram que os complexos formados por EDTA e NTA mostram-se mais estáveis quando comparados aos complexos produzidos pelo ácido oxálico e o ácido tartárico. Além disso, o NTA apresentou um desempenho superior ao EDTA quando aplicado ao foto-Fenton em pH neutro em relação a biodegradabilidade e a remoção de compostos contaminantes. Zhang et al. (2016) removeram cerca de 70% de contaminantes

após o tratamento de águas afetadas pelo processo de areias betuminosas (*Oil sands process-affected water* – OSPW) pelo sistema de foto-Fenton-NTA em pH neutro.

A toxicidade do NTA é inferior à do EDTA (YUAN; VANBRIESEN, 2008). A elevada habilidade de ligação do NTA somada à sua alta biodegradabilidade tornaram o seu uso competitivo (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014). O ácido nitriloacético provou-se como a melhor opção de agente quelante dentre os aminopolicarboxílicos para o tratamento de águas residuárias em pH neutro ou alcalino.

3.5.1.6 Outros tipos de agentes quelantes

Além dos principais tipos de agentes quelantes descritos no item anterior, existem outras opções menos exploradas. As substâncias húmicas (SHs), por exemplo, são moléculas heterogêneas e complexas compostas por anéis aromáticos com diversos grupos de OH e -COOH em sua estrutura (ZHANG; ZHOU, 2019).

A complexação de íons metálicos por SHs são possibilitadas devido à presença de grupos alcoólicos, carboxílicos, fenólicos, uinona, amino e amido em sua composição. Esses compostos promovem a troca iônica e favorecem os processos de oxirredução e de formação de complexos (GEORGI et al., 2007).

O polioxometalato (POM) é um ânion aglomerado de metal-oxigênio capaz de desencadear inúmeras reações redox sob irradiação UV, que atua como ligante aniônico para formar complexos com íons metálicos (LEE; KIM; CHOI, 2007). Os ácidos poliacrílicos (PAA) são quelantes poliméricos com múltiplos sítios de coordenação capazes de complexar íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e formar o complexo Fe-PAA, para melhor a solubilidade do ferro em pH neutro (LI; BACHAS; BHATTACHARYYA, 2005). Os ligantes macrocíclicos tetraamino (TAML) e porfirinas também são utilizados para formar complexos com íons Fe^{3+} em pH neutro ou alcalino, porém formam subprodutos potencialmente tóxicos ao meio ambiente devido à sua propriedade de mobilização de metais tóxicos (LEE; SEDLAK, 2009).

O ferrioxalato, complexo formado entre o ferro e o oxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$), é sintetizado não somente por meio da reação entre os sais férricos e o ácido oxálico, mas também, pelo oxalato de potássio ou oxalato de sódio. Esse

complexo é amplamente aplicado em processo foto-Fenton por estender a faixa de absorção de luz (Justino, 2016).

Compostos fenólicos também são utilizados como ligantes para ampliar a faixa de pH e evitar a acidificação do meio reacional. Esses compostos estão presentes em efluentes de indústrias com processamento de produtos naturais, como adegas, destilarias e lagares (POBLETE et al., 2023).

Nota-se a existência de uma série de agentes quelantes alternativos utilizados para otimizar o processo Fenton e melhorar seu desempenho em pH neutro ou alcalino.

3.5.2 Processo Fenton com Adição de Agentes Quelantes

Existe uma lacuna quanto às publicações sobre aplicação do processo Fenton com adição de complexantes orgânicos para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Neste item, foi feito um levantamento dos principais estudos nesta área nos últimos anos.

Poblete et al. (2023) estudaram o uso de vinhaça (VS), presente em uma bebida chilena destilada, e ácido cafeico (Caa), obtido por meio do resíduo sólido do café, como agentes quelantes no foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário com pH sem alteração (8,9). Sem o uso de quelantes obteve-se remoção de 55% e 16% de DQO durante a etapa de oxidação com pH 3,0 e 8,9, respectivamente.

O processo foto-Fenton com adição de Caa em pH de 8,9 apresentou uma remoção de 51% de DQO durante a etapa de oxidação. Enquanto, com uso de VS foi registrada remoção de 39% de DQO, com as mesmas condições. Com isso, os autores observaram que a utilização de agentes quelantes aumenta a solubilidade do ferro em pH alcalino e a eficiência do processo de tratamento com pH sem alteração. Considerando a remoção de matéria orgânica, o uso de Caa apresentou resultados mais interessantes quando comparado a VS.

Leichtweiss (2017) estudou o uso de ferrioxalato (razão molar Fe-Lig de 1:3) em processo foto-Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os melhores resultados, que permitiram a permanência dos reagentes solúveis no meio reacional, foram alcançados com as seguintes condições: pH de 7,8, 90 mg/L de Fe^{3+} e 220 mM de H_2O_2 . Com isso, obteve-se cerca de 53 e 47% de redução da

Cor e absorvância, respectivamente.

Seibert et al. (2017) aplicaram o processo foto-Fenton induzido por complexos orgânicos de Fe^{3+} -EDTA no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Em pH 6,0 com 100 mg/L de Fe:EDTA e 275 mM de H_2O_2 observou-se aproximadamente 80% de remoção de absorvância. Nessas condições, houve reduções em parâmetros como a DQO, a DBO, o COD e o NTA, e consequentemente aumentou-se a biodegradabilidade do efluente (DBO_5/DQO).

Os estudos sobre processo Fenton modificado com adição de complexantes orgânicos aplicados ao tratamento de percolado ainda estão em desenvolvimento. A Tabela 07 apresenta os pontos-chaves das três publicações citadas anteriormente.

Tabela 07 – Trabalhos publicados relacionados a adição de agentes quelantes no processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Autores	Agente Quelante	pH	Remoção de DQO (%)
Poblete et al. (2023)	Ácido cafeico (Caa)	8,9	Caa: 51
	Vinhaça (VS)		VS: 39
Leichtweiss (2017)	Ácido oxálico	7,8	47
Seibert et al. (2017)	EDTA	6,0	80

Fonte: o próprio autor.

Para esse presente trabalho, optou-se pela escolha dos seguintes quelantes químicos: ácido oxálico (AO) e EDTA. Sabe-se que o AO é um dos ácidos orgânicos mais fortes, sendo amplamente utilizado em diferentes aplicações. O complexo ferrioxalato ($\text{Fe}([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})$) é responsável por um acréscimo na eficiência do processo Fenton convencional (JEONG; YOON, 2005; ZHOU et al., 2013). Quando comparado ao ácido cítrico o ácido oxálico mostra-se menos reativo aos radicais hidroxil gerados durante as reações de oxidação do processo Fenton. Com isso, apresenta-se como o ácido orgânico mais adequado para aplicação neste tipo de tratamento (ZEPP; FAUST; JÜRG, 1992; ZHANG; ZHOU, 2019).

Ao passo que o EDTA é o agente quelante sintético mais utilizado no mundo. Em pH neutro ou alcalino, ele forma complexos estáveis com 100% dos íons ferro disponíveis em uma razão molar de 1:1, dando continuidade às reações de oxidação do processo Fenton (AHILE et al., 2021; HUA; HUANG, 2020; LÓPEZ-VINENT et al., 2022). Destaca-se que quando utilizado em pequenas dosagens os impactos ambientais são minimizados e justificados em detrimento da sua

performance.

Esta pesquisa pretende avaliar o desempenho do principal agente quelante orgânico (ácido oxálico) e do ligante sintético mais notável (EDTA) durante a etapa de oxidação química do processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário objetivando o ganho operacional com pH reacional neutro e a remoção de matéria orgânica recalcitrante.

3.6 LEGISLAÇÃO APLICADA AO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Sabe-se que o lixiviado é um subproduto líquido gerado através da disposição dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. Esse efluente é o principal poluidor do solo e das águas superficiais e subterrâneas na região de um aterro. Por esse motivo, mostra-se importante a criação de normas e legislações para controlar a sua gestão, o seu tratamento e a sua disposição final nos corpos hídricos.

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos, lei nº 12.305/2010, é a principal legislação sobre gestão de RSU do país. Durante o corpo de seu texto não existem menções diretas quanto à geração e tratamento de lixiviado, porém, entende-se que essa responsabilidade faz parte das atribuições do gerenciamento dos resíduos como um todo.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por supervisionar uma série de normas e critérios para o licenciamento ambiental e o controle da poluição no país. Uma das resoluções mais importantes é a de nº 357/2005, que classifica os corpos hídricos em 5 classes: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4, de acordo com seu grau de nobreza. A resolução dispõe de valores máximos de concentração de diferentes compostos de acordo com a classe do corpo receptor.

A resolução nº 430/2011 do CONAMA, atualização da resolução nº357/2005, propõe algumas diretrizes e padrões para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Ela ressalta que os efluentes só podem ser lançados nos corpos receptores após um sistema de tratamento que obedeça aos parâmetros dispostos nesta resolução e em outras normas cabíveis.

O inciso I do artigo 16º (Seção II - Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes), diz que os efluentes de sistemas de disposição final de

resíduos sólidos devem atender às seguintes condições: pH entre 5 e 9; temperatura inferior a 40° C; materiais sedimentáveis até 1mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff; concentração de óleos minerais de até 20 mg/L e óleos vegetais até 50 mg/L; ausência de materiais flutuantes; e remoção mínima de 60% de DBO. Além disso, devem atender aos padrões de lançamento deste mesmo artigo, mostrados na Tabela 08.

Tabela 08 – Padrões de lançamentos de efluentes em corpos hídricos estipulados pela CONAMA nº 430/2011.

Parâmetros	Valores máximos (mg/L)	Parâmetros	Valores máximos (mg/L)
Parâmetros orgânicos		Níquel total	2,00
Arsênio total	0,50	Nitrogênio amoniacal	20,00
Bário total	5,00	Prata total	0,10
Boro total	5,00	Selênio total	0,30
Cádmio total	0,20	Sulfeto	1,00
Chumbo total	0,50	Zinco total	5,00
Cianeto total	1,00	Parâmetros orgânicos	
Cianeto livre	0,20	Benzeno	1,20
Cobre dissolvido	1,00	Clorofórmio	1,00
Cromo hexaval.	0,10	Dicloroetano	1,00
Cromo trivalente	1,00	Estireno	0,07
Estanho total	4,00	Etilbenzeno	0,84
Ferro dissolvido	15,00	Fénois totais	0,50
Fluoreto total	10,00	Ticloroetano	1,00
Manganês dissolvido	1,00	Tetracloroeto de carbono	1,00
Mercúrio total	0,01	Xileno	1,60

Fonte: Adaptado de CONAMA nº 430/2011.

Quanto às legislações estaduais, no estado do Paraná, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) é um importante órgão normativo para manutenção do meio ambiente. A resolução 81/2010 do CEMA discorre sobre os padrões relativos à ecotoxicidade de efluentes líquidos. O inciso I do artigo 3º diz que o Fator de Toxicidade (FT) igual à 8 é o limite máximo de emissão de toxicidade para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. A norma também diz que os ensaios devem ser realizados por laboratórios certificados pelo INMETRO ou aceitos pelos órgãos ambientais locais. Os organismos utilizados nos testes

ecotoxicológicos foram dispostos na Tabela 09.

Tabela 09 – Organismos para testes ecotoxicológicos para efluentes de aterros sanitários de acordo com a CEMA nº 81/2010.

Efluente líquido	Organismos para testes agudos	Organismos para testes crônicos
Aterros sanitário de resíduos urbanos*	<i>Vibrio fischeri</i> <i>Daphnia magna</i>	<i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Scenedesmus subspicatus</i>
Aterros sanitário de resíduos urbanos*	<i>Vibrio fischeri</i> ou Misidáceos (<i>Misidopsis juniae</i> / <i>M. gracile</i>)	Ouriço-do-mar <i>Echinometra lucunter</i> ou <i>Lytechinus variegatus</i> ; <i>Skeletonema costatum</i>
*Acima de 30.000 habitantes.		

Fonte: Adaptado de CEMA nº 81/2010.

Orientações para a operação de um aterro sanitário, visando controlar a poluição, são feitas na resolução nº 86/2013 da CEMA. O artigo 16º diz que o percolato produzido pelo aterro deve ser tratado por: recirculação; tratamento local; tratamento por empresas terceirizadas; combinação dos métodos acima; e outras tecnologias eficazes.

O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) na resolução nº 206/2014 estipula que, para o lançamento de efluentes líquidos o controle da DQO e DBO deve ser feito pelo órgão local competente. Enquanto os demais parâmetros devem atender os limites mostrados na resolução CONAMA 430/2011.

Realizou-se uma visão geral sobre as principais resoluções federais e estaduais relacionadas ao efluente líquido de aterro sanitário. Destaca-se a importância da manutenção e fiscalização dessas leis para a mitigação da poluição ambiental. Assim como a deliberação sobre padrões de lançamentos mais restritivos para proteção dos corpos hídricos receptores; e a criação de uma norma mais específica para o tratamento de lixiviado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos a seguir serão abordados os procedimentos realizados durante a coleta, a caracterização e o tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Os ensaios descritos foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

Para o desenvolvimento da presente pesquisa, utilizou-se o lixiviado coletado na Central de Tratamento de Resíduos (CTR) localizada no distrito de Maravilha em Londrina (Paraná), com uma área total de 30 alqueires. Na Figura 01, é indicada a área deste empreendimento.

Figura 01 – Área da Central de Tratamento de Resíduos de Londrina.



Fonte: o próprio autor.

A área compreende um aterro sanitário para disposição de resíduos domiciliares com maciço sanitário composto por seis células, em que quatro já foram finalizadas e atualmente existe uma em operação. Dispõe-se de uma central de compostagem com quatro barracões para a destinação dos resíduos orgânicos.

De acordo com dados do município de Londrina, são encaminhadas

em média 407 toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia para o aterro sanitário da CTR com uma produção média diária de 76,4 m³ de lixiviado dentro do maciço sanitário (CMTU, 2020).

O lixiviado produzido é encaminhado para uma das cinco lagoas de armazenamento existentes com capacidade de 15.000 m³. Esse encaminhamento é feito por meio do sistema de drenagem existente entre as células do aterro sanitário até uma única caixa de passagem, onde é feita a mistura do efluente e posteriormente, a sua destinação para as lagoas de armazenamento através de um dreno.

Nesse dreno foram realizadas todas as coletas descritas neste tópico. Ele recebe o efluente misturado de células antigas e recentes, e as características predominantes são equivalentes às de um lixiviado maduro, sendo essas as condições ideais para aplicação do processo Fenton.

O lixiviado produzido dentre as células da CTR foi coletado com auxílio de bombonas de 20 litros, totalizando em média 200 litros por coleta. Em uma segunda etapa, parte do efluente foi armazenado no laboratório, enquanto cerca de 30 litros foram vertidos no reator aeróbio para o pré-tratamento biológico.

Os parâmetros para a caracterização inicial do lixiviado bruto foram o pH, a Alcalinidade, a Condutividade, a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO), o Nitrogênio Amoniacal, o Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e a Série de Sólidos e Turbidez, todos em conformidade com as metodologias de APHA (2005) apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos para caracterização do lixiviado bruto de acordo com as suas respectivas metodologias APHA (2005).

Parâmetros Físico-químicos	Métodos (APHA, 2005)
pH	4.500 – H ⁺ -B
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	2.320 B
Condutividade (ms/cm)	2.510 B
Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	4.500-NH ₃ B/C
Nitrogênio Kjeldahl Total (mgN-NH ₃ /L)	4.500 – Norg/C
DBO (mgO ₂ /L)	5.210 B
DQO (mgO ₂ /L)	5.220 D
Série de Sólidos Totais (mg/L)	2.540 B

Fonte: o próprio autor.

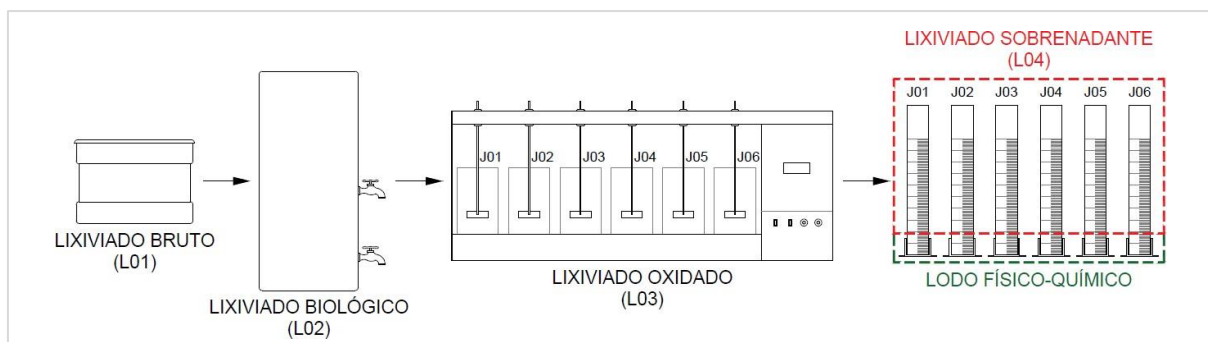
Com base nos parâmetros físico-químicos citados na Tabela 10, tornou-se possível realizar a caracterização físico-química do lixiviado após cada uma das duas coletas realizadas para execução dos ensaios.

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

O sistema de tratamento de lixiviado produzido em aterro sanitário proposto nesta pesquisa é composto pela integração de dois processos principais: o pré-tratamento biológico seguido pelo pós-tratamento físico-químico.

O lixiviado bruto, coletado na CTR, foi identificado como L01. O efluente tratado pelo processo biológico é denominado de L02, este é utilizado no processo Fenton, dando origem a mais duas designações: o L03, logo após a oxidação química, e o L04 depois do fim da etapa de coagulação e sedimentação, ou seja, o sobrenadante clarificado. A Figura 02 representa esquematicamente o sistema experimental utilizado.

Figura 02 – Esquema experimento do sistema de tratamento de lixiviado proposto composto por um pré-tratamento biológico e um pós-tratamento físico-químico com as suas respectivas denominações (L01, L02, L03 e L04).



Fonte: o próprio autor.

4.2.1 Pré-Tratamento Biológico

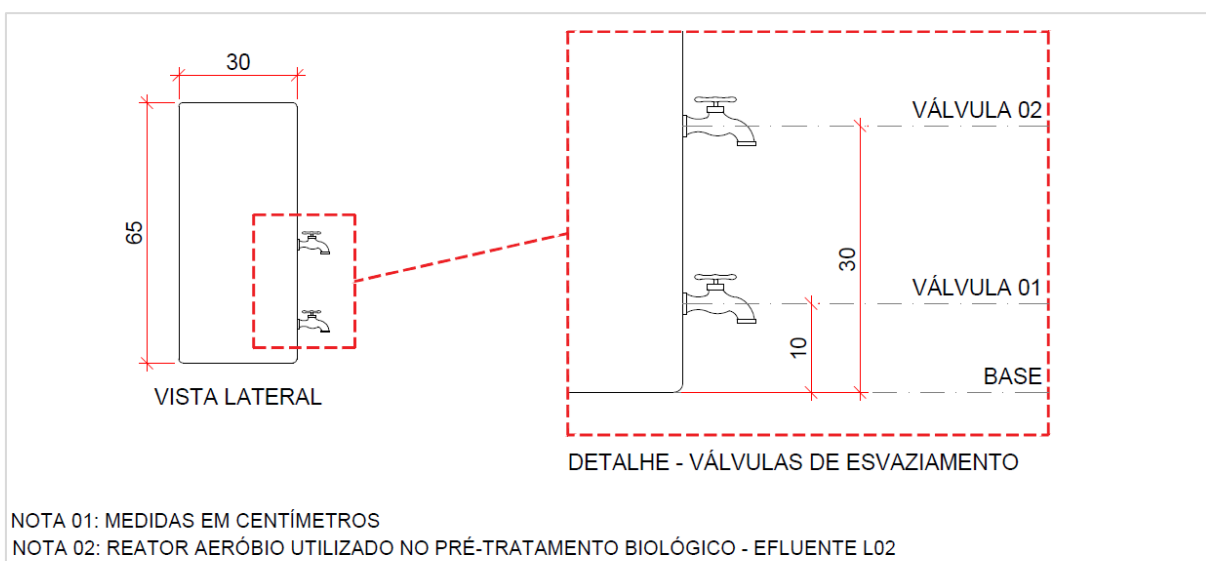
O pré-tratamento biológico do lixiviado bruto (L01) foi desenvolvido para promover a degradação da matéria orgânica biodegradável e a oxidação do nitrogênio amoniacal. Para isso, utilizou-se um reator aeróbio operado em bateladas com aeração contínua.

A aeração do reator aeróbio foi fornecida por meio de um

compressor de ar da marca Schulz modelo MSV 5,2 VL/130. O reator foi executado em PVC com volume útil de 50 litros, em que 30 litros são atribuídos para aeração e 20 litros para o acúmulo de biomassa na forma de lodo.

Sendo constituído por duas válvulas para o esvaziamento ao final de cada batelada, em que a primeira válvula (V01) próxima a base do reator, é responsável pela retirada do lodo sedimentado e a segunda válvula (V02) para retirada de líquido tratado biologicamente (L02). O reator aeróbio e seus respectivos componentes construtivos são apresentados na Figura 03.

Figura 03 – Planta e vista lateral do reator aeróbio utilizado no pré-tratamento biológico como parte do sistema de tratamento de efluente proposto.



Fonte: o próprio autor.

O Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) foi determinado em função da redução mínima de 70% da concentração inicial de nitrogênio amoniacal. Após o encerramento de cada batelada, o efluente L02 foi retirado manualmente por meio da válvula V02 de esvaziamento e a sua caracterização físico-química foi realizada.

Para a realização de todos os ensaios planejados foram utilizados efluente de quatro bateladas diferentes (B01, B02, B03 e B04). O efluente coletado do reator aeróbio foi armazenado em caixas de fibrocimento até a sua utilização nas etapas posteriores do tratamento físico-químico.

4.2.2 Processo de Tratamento Físico-Químico

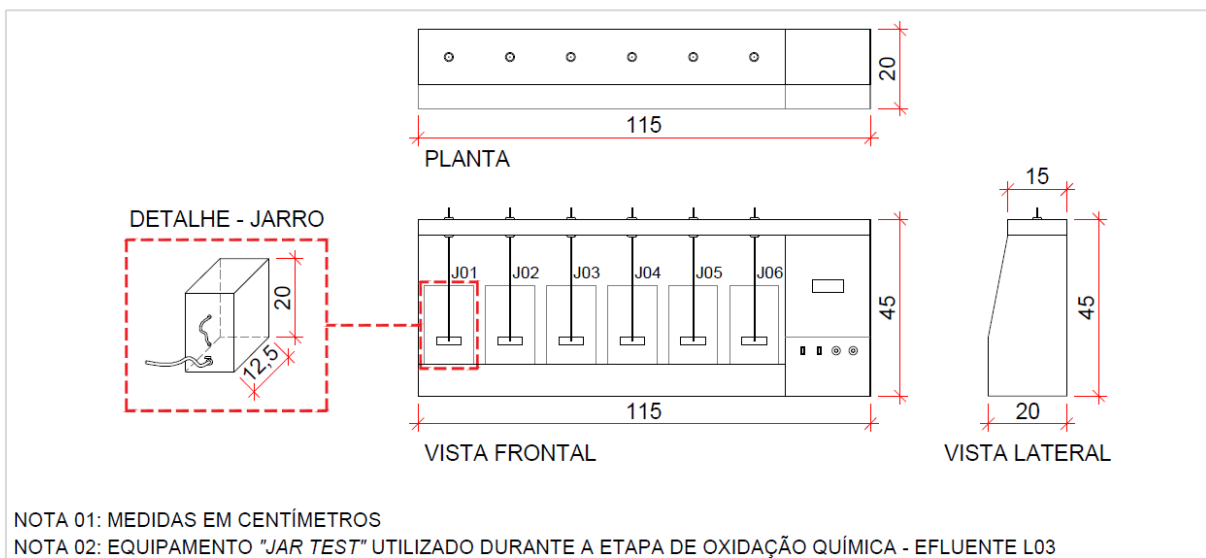
A etapa de tratamento físico-químico é caracterizada pela aplicação

do processo Fenton em escala de bancada. Inicialmente, adicionou-se 1,2 litros de lixiviado L02 em cada um dos jarros do equipamento *Jar Test* com controle de rotação da marca Nova Ética.

Na etapa de oxidação química do processo Fenton os íons férricos (Fe^{2+}) catalisam o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para geração dos radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), como visto na Equação 01. Esses agentes oxidantes são responsáveis pela degradação da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado de aterro sanitário.

No segundo passo, foi feito o ajuste do pH do efluente com adição de solução ácida de H_2SO_4 3M para o valor determinado no procedimento experimental. O tempo de reação da etapa de oxidação adotado foi de 120 a 240 minutos e a rotação de 120 rpm. Na Figura 04 é apresentado, em planta e vista frontal, o equipamento utilizado durante a etapa de oxidação química.

Figura 04 – Planta e vista lateral e frontal do equipamento *Jar Test* utilizado durante a etapa de oxidação química do processo Fenton como parte do sistema de tratamento de lixiviado proposto.



Fonte: o próprio autor.

Para o início das reações de oxidação foi feita a dosagem dos reagentes e dos agentes quelantes. A dosagem utilizada, indicada no planejamento experimental, foi dividida em três frações iguais e adicionada em três intervalos de tempo equivalentes durante o tempo de reação. Isso foi feito para garantir a homogeneização dos reagentes e minimizar a formação de espuma.

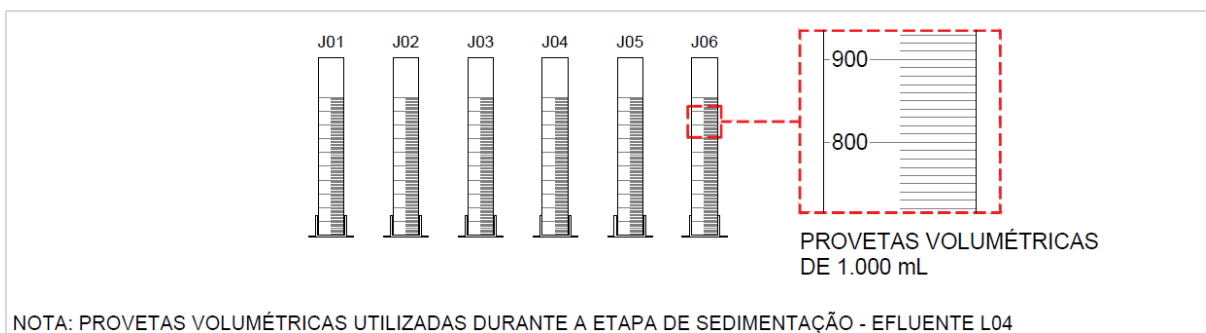
Quanto à adição dos reagentes, primeiramente adicionada uma solução de quelato composta pelo agente quelante e o sulfato ferroso granular

(Fe_2SO_4) dissolvidos em água destilada. Em seguida, como recomendado pela literatura, adicionou-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua forma líquida.

Com o fim do tempo de reação, retirou-se uma alíquota do lixiviado após a etapa de oxidação química (L03). Feito isso, cada um dos jarros foi neutralizado para valores de pH próximo a 7,0 com uso da solução de NaOH 6M. Com isso, as reações de Fenton foram cessadas, os íons férricos residuais precipitaram e matéria orgânica que não foi oxidada na etapa anterior foi removida por coagulação.

Para dar início à etapa de sedimentação, cada um dos jarros foi vertido em provetas volumétricas de 1,0 litro, exemplificadas na Figura 05. Esse processo teve duração de 03 horas e o volume de lodo produzido foi anotado ao final.

Figura 05 – Detalhamento das provetas volumétricas utilizadas durante a etapa de sedimentação do processo Fenton como parte do sistema de tratamento de lixiviado proposto.



NOTA: PROVETAS VOLUMÉTRICAS UTILIZADAS DURANTE A ETAPA DE SEDIMENTAÇÃO - EFLUENTE L04

Fonte: o próprio autor.

Por fim, considerou-se que o material sólido sedimentado era o lodo e o lixiviado L04 era o sobrenadante. A eficiência das etapas de oxidação, de coagulação e a total do sistema de tratamento foi avaliada em função da remoção de matéria orgânica, na forma de DQO global, conforme a Equação 14:

$$\text{DQO}_{\text{Global}}(\%) = \text{DQO}_{\text{Oxidação}}(\%) + \text{DQO}_{\text{Coagulação}}(\%) \quad (\text{Eq. 14})$$

4.2.3 Reagentes Utilizados

Para as reações de Fenton, utilizou-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na forma de solução 29% ou 35% (v/v) padrão analítico da marca *Synth*, apresentando P.M.= 34,01 g/mol e $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$. Os íons de Ferro II (Fe^{2+}) na forma

de sulfato ferroso (Fe_2SO_4) granular, marca *Synth* com P.M.= 278,01 g/mol e teor de pureza igual a 99%.

Em relação aos agentes quelantes, usou-se o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) granular da marca *Synth* com P.M.= 126,07 g/mol; e o EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) granular da marca Dinâmica com P.M.= 292,25 g/mol. O ácido (H_2SO_4 3M) e a base (NaOH 6M) utilizados para a correção do pH dentre as etapas do processo Fenton foram preparados no próprio laboratório.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental deste trabalho foi dividido em duas etapas: Etapa 01 – Pesquisa Exploratória e Etapa 02 – Planejamento Fatorial Completo. As etapas com as suas respectivas fases e seus planejamentos experimentais serão detalhadas nos tópicos 4.3.1 e 4.3.2.

4.3.1 Etapa 01 – Pesquisa Exploratória

A primeira etapa foi dividida em três fases distintas, mostradas na Tabela 11. Sendo concebida com o intuito de estudar de modo exploratório o comportamento dos quelantes químicos utilizados durante a aplicação do processo Fenton.

Tabela 11 – Resumo das Fases 01, 02 e 03 da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Fase	Ligante	Condições Experimentais
(I) Razão Molar	AO e EDTA	- pH= 5,0 e 7,0 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$= 29,0 - TR= 120 minutos
(II) Faixa de Dosagem	AO e EDTA	- pH= 7,0 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$= 29,0 - TR= 120 minutos
(III) Tempo de Reação	AO	- pH= 7,0 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$= 29,0 - TR= 240 minutos

Fonte: o próprio autor.

4.3.1.1 Fase 01 – Razão molar

Na primeira fase, estudou-se a adição dos quelantes químicos durante a etapa de oxidação química do processo Fenton. Com o intuito de analisar o comportamento inicial desses compostos químicos, utilizou-se a razão molar entre os íons de ferro (Fe) e o ligante (Lig) igual a 1:1, como indicado pela literatura clássica (SUN; PIGNATELLO, 1992).

Com objetivo de dar início a fase exploratória, inicialmente foram escolhidos apenas dois fatores: o pH reacional (5,0 ou 7,0) e o tipo de quelante químico (ácido oxálico ou EDTA).

As dosagens de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e do ferro (Fe²⁺) foram determinadas com base no histórico de ensaios do grupo de pesquisa que estuda o tratamento de lixiviado produzido no município de Londrina/PR dentro do Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL. Escolheu-se as dosagens que apresentaram as melhores remoções de matéria orgânica recalcitrante de acordo com os dados disponíveis.

O tempo reacional (TR) de 120 minutos foi determinado partir de pesquisas encontradas nas referências estudadas durante a revisão bibliográfica deste trabalho. Na Tabela 12 serão descritos o planejamento experimental dessa fase.

Tabela 12 – Planejamento experimental para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 01 (Razão Molar) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Condição	Matriz codificada		Matriz decodificada	
	pH	Ligante	pH	Ligante
	x1	x2	x1	x2
C01	-	-	5,0	EDTA
C02	+	-	7,0	EDTA
C03	-	+	5,0	Ácido Oxálico
C04	+	+	7,0	Ácido Oxálico
CT	0,0	0,0	6,0	N.A.

N.A. – Não aplicado.

Fonte: o próprio autor.

Durante essa fase os ensaios foram feitos em triplicata com um controle. A resposta foi a eficiência de cada etapa do processo Fenton e a eficiência

global do tratamento na forma de remoção de DQO (%). Na Tabela 13 serão mostradas as condições operacionais da Fase 01.

Tabela 13 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 01 (Razão Molar) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Condição	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ²⁺ (mM)	Fe:Lig (mM)	pH inicial	Tempo de reação (min)
C01	580	20	20	5,0	120
C02	580	20	20	5,0	120
C03	580	20	20	7,0	120
C04	580	20	20	7,0	120
CT	580	20	20	6,0	120

Fonte: o próprio autor.

4.3.1.2 Fase 02 – Ampliação da faixa de dosagem

Com base nos resultados obtidos na Fase 01, decidiu-se fixar os valores de pH reacional (7,0), de dosagens do H₂O₂ e Fe²⁺ e o tempo de reação de 120 minutos. Novamente foram testados dois tipos de quelantes químicos (ácido oxálico e EDTA).

Desta vez ampliou-se a faixa de dosagem, em relação a fase anterior (Fase 01 – Razão Molar), a fim de encontrar o doseamento ideal de ligante. Na Tabela 14 serão detalhadas as condições operacionais tratadas anteriormente.

Tabela 14 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 02 (Faixa de Dosagem) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Condição	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ²⁺ (mM)	AO (g)	EDTA (g)
C01	580	20	1,0	1,0
C02	580	20	2,0	2,5
C03	580	20	3,0	5,0
C04	580	20	4,0	7,5
C05	580	20	5,0	10,0
CT	580	20	N.A.	N.A.

N.A. – Não aplicado.

Fonte: o próprio autor.

Foi feito apenas um ensaio para cada condição e a resposta

relacionada a eficiência de cada etapa do processo Fenton e a eficiência global do tratamento foi dada na forma de remoção de DQO (%).

4.3.1.3 Fase – Tempo de reação

Na última fase da primeira etapa, decidiu-se analisar a etapa de oxidação química das melhores condições da fase anterior (Fase 02 – Faixa de Dosagem). Fixaram-se o tipo de quelante utilizado, desta vez somente o ácido oxálico (AO), e as dosagens de H_2O_2 e de Fe^{2+} .

Sabe-se que a adição de AO, um ácido orgânico saturado, é responsável pela diminuição do pH do meio reacional. Por isso, decidiu-se testar o uso do lixiviado com pH sem alteração e verificar se a adição dos quelantes seria suficiente para diminuir o pH para a faixa ácida de aplicação ideal do processo Fenton.

Desta vez, os fatores variáveis foram o pH inicial (7,0 e natural) e as concentrações de AO. Ampliou-se o tempo de duração da etapa de oxidação química de 120 minutos para 240 minutos. Isso foi concebido para esclarecer o seguinte ponto: houve superdosagem de ácido oxálico ou o tempo de reação adotado, de 120 minutos, não foi suficiente para que as reações entre o complexo Fe-AO e o peróxido de hidrogênio ocorram e formem os radicais hidroxil. Na Tabela 15 foram dispostas as condições operacionais discurridas.

Tabela 15 – Condições operacionais para aplicação do processo Fenton com adição de quelantes para o tratamento de lixiviado desenvolvido na Fase 03 (Tempo de Reação) como parte da Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Condição	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	AO (g)	pH inicial
C01	580	20	5,0	7,0
C02	580	20	25,0	7,0
C03	580	20	50,0	7,0
C04	580	20	10,0	Natural
C05	580	20	40,0	Natural

Fonte: o próprio autor.

Fez-se apenas um ensaio para cada condição e em cada intervalo de uma hora do tempo de reação coletou-se alíquotas dentre os jarros para construção de um perfil de remoção de DQO (%).

4.3.2 Etapa 02 – Planejamento Fatorial Fracionário

O planejamento fatorial fracionário permite a análise de variâncias e a indicação dos fatores e das interações mais significativas sem nenhum prejuízo às análises estatísticas, mesmo com o número reduzido de ensaios.

Para as dosagens de peróxido de hidrogênio, decidiu-se utilizar os intervalos de 290 mM (-1) e 480 mM (+1), com intuito examinar o ponto levantado na Etapa 01 (Pesquisa Exploratória) a respeito dos impactos negativos da dosagem excessiva de H_2O_2 .

Quanto aos íons de Fe^{2+} , centralizou-se a dosagem testada na Etapa 01 (Pesquisa Exploratória) de 20 mM e fez-se um pequeno intervalo de 15 mM (-1) e 25 mM (+1). Aumentar a dosagem desta reagente não estaria de acordo com o princípio da pesquisa que visa a recuperação dos íons de férricos dentro da etapa de oxidação química em pH neutro através da sua quelação.

Para a determinação da dosagem de ácido oxálico, o valor central escolhido foi o de 3,0 gramas devido a sua performance na Etapa 01 (Pesquisa Exploratória). O intervalo variou de 2,0g (-1) a 4,0g (+1), visto que, dosagens acima de 5,0 gramas inibiram a remoção de DQO por oxidação química para as condições ensaiadas anteriormente.

Todas as condições foram ensaiadas em triplicadas conforme a metodologia descrita no item 4.2.2 (Processo de Tratamento Físico-Químico). Fixou-se o pH reacional de 7,0 e o tempo de reação de 120 minutos. Na Tabela 16 serão apresentados os fatores analisados e os seus respectivos valores para cada nível (-1, 0, +1) acompanhados da matriz codificada e decodificada.

Tabela 16 – Matriz codificada e decodificada do planejamento fatorial fracionário aplicado na Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário), com os níveis dos fatores analisados.

Condição	Matriz codificada			Matriz decodificada		
	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	AO (g)	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	AO (g)
C01	-1	-1	+1	290	15	4,0
C02	+1	-1	-1	580	15	2,0
C03	-1	+1	-1	290	25	2,0
C04	+1	+1	+1	580	25	4,0
PC	0	0	0	440	20	3,0

Fonte: o próprio autor.

Ao final de cada etapa do processo de tratamento proposto coletou-se alíquotas do efluente para determinação da eficiência na forma de remoção percentual de DQO.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com base nos dados obtidos por meio dos testes das condições determinadas no planejamento experimental (Tabela 16) da Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) em relação a remoção global de matéria orgânica, realizou-se as seguintes análises estatísticas:

- Análise da variância (ANOVA) dos fatores;
- Análise da interação entre os fatores;
- Diagrama de Pareto;
- Gráfico dos valores observados versus os valores preditos;
- Gráfico da distribuição dos resíduos;
- Gráfico de contorno.

O planejamento fatorial fracionário foi concebido para análise de adequação ao modelo linear. A qualidade do ajuste foi avaliada através da Análise da Variância (ANOVA), realizada no *software STATISTICA 7* da *Statsoft*, para o nível de significância (α) de 0,05. Por fim, neste mesmo aplicativo, fez-se os gráficos para o complemento das análises descritas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos através da aplicação do sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário descritos no tópico anterior de acordo com as condições propostas pelo planejamento experimental para as Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).

5.1 ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO BRUTO E APÓS O PROCESSO BIOLÓGICO

A caracterização físico-química do lixiviado bruto (L01) utilizado nos ensaios das Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) foram realizadas conforme as metodologias descritas no item 4.1. Os resultados das caracterizações de cada uma das coletas realizadas estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Caracterização físico-química do lixiviado bruto (L01) coletado para realização dos ensaios das Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).

Parâmetros Físico-químicos (Lixiviado L01)	Unidade	Coleta 01 (22/03/2022)	Coleta 02 (30/11/2022)	Coleta 03 (08/01/2023)
pH	AD.	8,0	8,0	8,2
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	13.766	11.581	12.818
Nitrogênio Amoniacal	mgN-NH ₃ /L	2.436	2.202	2.392
Nitrogênio Kjeldahl Total	mgN-NH ₃ /L	2.649	2.692	2.600
DBO	mgO ₂ /L	519	1.459	1.972
DQO	mgO ₂ /L	4.740	10.680	9.350
DBO/DQO	AD.	0,11	0,14	0,21
Sólidos Totais (ST)	mg/L	12.310	19.070	15.683
Sólidos Totais Fixos (STF)	mg/L	8.323	12.038	10.480
Sólidos Totais Voláteis (STV)	mg/L	3.988	7.032	5.383
STV/ST	AD.	0,32	0,37	0,34

*AD – Adimensional .

Fonte: o próprio autor.

As características físico-químicas do lixiviado analisado são compatíveis às de um lixiviado maduro. O tempo de acondicionamento no maciço sanitário dos resíduos aterrados na CTR de Londrina/PR é de mais de 10 anos, portanto, os valores obtidos apresentam-se conforme o relatado pela literatura

consultada.

Para o lixiviado maduro o pH se encontra em uma faixa neutra ou alcalina (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; KJELDSEN et al., 2002). Em todas as coletas realizadas o lixiviado bruto apresentou valores conforme o esperado, com pH próximo ou superior a 8,0.

Esta idade também é definida pela presença de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (2.202 a 2.436 mg/L), de elevada alcalinidade (11.581 a 13.766 mg/L) e baixa razão DBO/DQO ($<0,14$) (BUTT et al., 2014; FAN et al., 2006; RENOU et al., 2008).

As menores concentrações de DBO (519 a 1.972 mg/L) comparadas às de DQO (4.740 a 10.680 mg/L) estão associadas a predominância de matéria orgânica recalcitrante (ASSOU et al., 2016; KJELDSEN et al., 2002). Esse fator também é refletido nos elevados valores de DQO apresentados, que variaram de 4.740 a 10.680 mg/L, e indicam a persistência dos compostos refratários na matriz do efluente.

A razão entre os sólidos totais voláteis e os sólidos totais também pode indicar a fase de degradação do lixiviado. O intervalo entre 0,22 a 0,37 resultante da razão STV/ST enquadra o percolado em uma faixa de idade madura (TATSI; ZOUBOULIS, 2002). Conforme mostrado na Tabela 17, todos os valores correspondentes à esta razão são menores do que 0,37, reforçando a classificação sugerida.

A discrepância entre os resultados dos parâmetros físico-químicos monitorados para cada uma das coletas (Tabela 17) ocorre em função da variação do lixiviado. A variabilidade ocorre principalmente em função da sazonalidade e das mudanças das condições climáticas ao longo do ano (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005).

A concentração de alguns parâmetros físico-químicos está diretamente relacionada a precipitação pluvial. Em períodos chuvosos a composição de lixiviado produzido encontra-se mais diluída, já em períodos de seca mais concentrada (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; RENOU et al., 2008).

Para a Coleta 01, realizada próximo ao fim do verão no hemisfério sul, foram relatados valores menores de DQO (4.740 mg/L) e ST (12.310 mg/L) quando comparados aos valores obtidos pelo monitoramento da Coleta 02 com DQO (10.680 mg/L) e ST (19.070 mg/L), por exemplo. Esta última foi realizada durante a

primevera no hemisfério sul, período historicamente menos chuvoso.

Scott et al. (2005) destacam que o modo de gerenciamento das células do aterro sanitário também tem influência a inconstância encontrada na composição do chorume. Especificamente o efluente coletado na CTR de Londrina/PR é resultado de uma mistura entre o lixiviado de células novas e antigas, ou seja, em diferentes estágios de degradação da matéria orgânica. Esse fator pode contribuir para a alteração notada entre os parâmetros físico-químicos verificados.

O lixiviado L01 com as características indicadas na Tabela 17 foi pré-tratado biologicamente em um reator aeróbio, conforme discutido no item 4.2.1. Os valores para os parâmetros físico-químicos monitorados ao fim de cada batelada (B01, B02, B03 e B04) são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Caracterização físico-química do lixiviado biológico (L02) para realização dos ensaios das Etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).

Parâmetros Físico-químicos (Lixiviado L02)	Unidades	B01	B02	B03	B04
pH	AD.	8,9	8,8	8,8	8,4
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	4.540	4.331	7.219	3.917
Condutividade	ms/cm	23,4	N.D.	63,8	68,2
Nitrogênio Amoniacal	mgN-NH ₃ /L	36	286	78	39
Nitrogênio Kjeldahl Total	mgN-NH ₃ /L	445	520	N.D	N.D.
DBO	mgO ₂ /L	72	513	27	29
DQO	mgO ₂ /L	5.045	4.020	4.710	3.785
DBO/DQO	AD.	0,01	0,13	0,01	0,01
Sólidos Totais	mg/L	23.865	N.D.	17.943	26.138
Sólidos Totais Fixos	mg/L	13.392	N.D.	13.678	20.190
Sólidos Totais Voláteis	mg/L	10.473	N.D.	4.265	5.948

*AD – Adimensional .

*N.D. – Não determinado.

Fonte: o próprio autor.

Entende-se que as reações químicas que ocorrem durante o processo Fenton não são capazes de oxidar o nitrogênio amoniacal (ASSOU et al., 2016; CHRISTENSEN et al., 1998). Devido aos problemas ambientais ligados à eutrofização dos corpos hídricos pelo contato com elevadas concentrações deste nutriente, o pré-tratamento biológico é requerido (KJELDSEN et al., 2002).

Conforme mostrado na Tabela 18, após o fim das quatro bateladas

(B01, B02, B03 e B04), os valores de nitrogênio amoniacal foram amplamente reduzidos (<286 mg/L). A oxidação biológica do nutriente pode indicar a eficiência da atividade das bactérias nitrificantes que compõem o tratamento biológico (ANQI et al., 2020; LUO et al., 2020; NATH; DEBNATH, 2022).

Rodrigues (2022) aplicou o pré-tratamento biológico em lixiviado de aterro sanitário maduro. Uma das bateladas, com concentração de N-NH_4^+ inicial de aproximadamente 3.500 mg/L, registrou cerca de 90% de remoção deste parâmetro com o TDH médio de 14 dias.

Outro parâmetro físico-químico que apresentou redução é a DBO (<513 mg/L). Esse comportamento anuncia que a matéria orgânica biodegradável pode ter sido consumida pelas bactérias aeróbias, restando apenas a parcela recalcitrante (ASSOU et al., 2016; CHRISTENSEN et al., 1998; KJELDSEN et al., 2002). A razão DBO/DQO, que indica a biodegradabilidade, pode confirmar essa hipótese devido à redução de seus valores para um intervalo de 0,01 a 0,13 mg/L.

Em concordância com a discussão do tópico 3.2.1, os processos aeróbios não são eficientes para remoção de compostos refratários (DOGARIS; AMMAR; PHILIPPIDIS, 2020; WISZNIEWSKI et al., 2006). Na Tabela 18 é notada a persistência de elevadas concentrações de DQO (3.785 – 5.045 mg/L), que será removido apenas no pós-tratamento físico-químico, caracterizado pela aplicação do processo Fenton.

A alcalinidade no lixiviado é resultado da concentração de íons carbonatos e bicarbonatos (MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013). O lixiviado L01 apresenta elevadas concentrações deste parâmetro (11.581 a 13.766 mg/L), como apresentado na Tabela 17. Nota-se na Tabela 18 a redução considerável deste parâmetro (3.917 a 7.219 mg/L), o que indica a redução de alcalinidade do meio pelo processo biológico aplicado.

A diminuição da alcalinidade é responsável por um ganho operacional e de eficiência para o processo Fenton. Uma menor alcalinidade reduz o efeito tampão e favorece a diminuição do pH do efluente. Ao passo que, quanto menor é a concentração de alcalinidade menor será a reação entre os íons carbonatos e bicarbonatos com os radicais hidroxil produzidos; e maior será a disponibilidade desses radicais para a oxidação da matéria orgânica (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DENG et al., 2019; HASSAN et al., 2021).

5.2 ETAPA 01 – PESQUISA EXPLORATÓRIA

A Etapa 01 – Pesquisa Exploratória foi dividida em três fases. Sendo concebida com o intuito de estudar o comportamento dos agentes quelantes testados, o ácido oxálico e o EDTA, durante a etapa de oxidação química do processo Fenton.

5.2.1 Fase 01 – Razão Molar

Na primeira fase de aplicação do Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2=580$ mMol; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=29$, $\text{Fe}^{2+}:\text{Li}=1:1$ e $\text{TR}=120$ minutos) as condições foram ensaiadas em triplicata (J1, J2 e J3). Na Tabela 19 foram dispostos os fatores analisados, o pH e o ligante, e o percentual de remoção de DQO de cada uma das condições testadas.

Tabela 19 – Resultados de remoção percentual de DQO por oxidação química obtidos na Fase 01 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) após aplicação do processo Fenton.

Condição	Características L02		Fatores		Dosagem Ligante (g)	Remoção de DQO por oxidação (%)			
	pH	DQO (mg/L)	pH	Ligante		J1	J2	J3	Média+D.P.
C01	8,1	4.495	5,0	EDTA	7,01	N.H.	N.H.	N.H.	N.H.
C02	8,3	4.720	7,0	EDTA	7,01	10,1	7,9	13,8	10,6 ± 2,41
C03	8,1	4.495	5,0	AO	3,03	N.H.	N.H.	N.H.	N.H.
C04	8,3	4.720	7,0	AO	3,03	21,7	20,1	25,4	22,4 ± 2,22
PC	8,0	4.720	6,0	N.A.	N.A.	N.H.	N.H.	N.H.	N.H.

*N.A. – Não aplicado.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

De acordo com a Tabela 19 as condições C01 e C03, com DQO inicial de 4.495 mg/L e pH reacional igual a 5,0, não apresentaram remoção de matéria orgânica por oxidação. Nestas condições a adição dos quelantes químicos não aprimorou a constante de velocidade de geração de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), conforme relatado pela literatura (FARINELLI et al., 2020; WANG et al., 2019; WEI et al., 2014; ZHOU et al., 2013).

Para essas condições registrou-se o aumento de DQO após a etapa de oxidação. Isso pode indicar a concentração excedente de ligante em pH 5,0. Elevadas dosagens de ligantes químicos tendem a aumentar a concentração de

compostos orgânicos e a toxicidade do efluente a ser tratado (AHILE et al., 2021).

De Luca, Dantas e Esplugas (2014) aplicaram o foto-Fenton com adição de agentes quelantes em pH neutro para remoção de sulfametoxazol (SMX) em águas residuárias. A adição de AO com razões molares Fe-Lig de 1:10 e 1:15 resultou em um acréscimo da concentração orgânica, medida na forma de Carbono Orgânico Total (COT inicial de 12,30 mg/L), de respectivamente 150 e 350%. Enquanto as condições ensaiadas com uso de EDTA com razões molares Fe-Lig de 1:1 e 1:1,5 registraram menores contribuições de COT, de 80 e 120%, nesta ordem.

Conforme mostrado na Equação 13, no processo Fenton os complexos Fe^{2+} -Lig reagem com o H_2O_2 e geram os radicais hidroxil. Esses radicais livres tendem a oxidar a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio reacional, independente do seu tamanho ou complexidade. Por esse motivo, eles podem reagir com os quelantes químicos adicionados em excesso, como visto nas reações das Equações 15 e 16 (ZHANG; ZHOU, 2019):



Com a reação dos radicais hidroxil as ligações do complexo Fe-Lig podem ter sido interrompidas e liberado os íons de ferro e o ligante na solução reacional. Os quelantes químicos, que são primordialmente compostos orgânicos, possivelmente ficaram disponíveis no meio reacional e aumentaram a DQO do efluente (BATOOL; SALEH, 2020; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; POBLETE et al., 2023).

De Luca, Dantas e Esplugas (2014) também analisaram o comportamento dos radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos durante a aplicação de foto-Fenton com adição de EDTA para remoção de sulfametoxazol (SMX) em águas residuárias durante o tempo de reação de 150 minutos. Os complexos Fe^{3+} -EDTA mantiveram-se resistentes apenas durante os primeiros 30 minutos de reação. Com o fim da etapa de oxidação química, observou-se a liberação gradual de 26% dos íons férricos quelados.

Em contrapartida, as condições C02 e C04, com DQO inicial de 4.720 mg/L, obtiveram remoção de DQO durante a etapa de oxidação com pH de 7,0. Esses resultados reforçam que a formação de complexos entre o ferro e os ligantes são favorecidos em um intervalo de pH neutro (KOCHANY; LIPCZYNSKA-

KOCHANY, 2009; ZHANG; ZHOU, 2019).

Ao reagir com o H_2O_2 o complexo $\text{Fe}^{2+}\text{-Lig}$ é oxidado para $\text{Fe}^{3+}\text{-Lig}$ e o radical hidroxil é produzido. O complexo $\text{Fe}^{3+}\text{-Lig}$ é mantido solúvel na solução reacional para dar continuidade a produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 13). Devido a sua pequena forma estrutural, os íons férricos formam complexos mais estáveis quando comparados aos íons ferrosos (AHILE et al., 2021).

O uso do ácido oxálico na condição C04 apresentou a melhor remoção de DQO (22,4%) por oxidação dentre as condições testadas. Existem dois fatores que podem ter contribuído para esse resultado, o primeiro está relacionado a constante de acidez (pK_a) do AO. Durante o processo de quelação existe uma competição pelos ligantes entre os íons metálicos e os íons de hidrogênio. Sabe-se que quanto menor é o valor do pK_a maior será a ionização ácida (FARIA; ÓRFÃO; PEREIRA, 2008; PUROHIT; SOGANI, 1965; ZHANG; ZHOU, 2019).

O ácido oxálico possui um dos menores valores de pK_a dentre os ligantes químicos, por consequência, a solução reacional se acidifica com a adição desse ligante. Em razão disso, pode ser que a própria inclusão de AO favoreça a redução do pH do substrato para uma faixa ácida, sendo esse o intervalo ideal para que as reações de Fenton ocorram.

Outro ponto-chave é a reatividade do complexo Fe-AO . O ácido oxálico apresenta-se como o ácido policarboxílico menos reativo aos radicais hidroxil, mostrando-se como o mais adequado para as reações relacionadas a produção desses radicais. Isso evita a oxidação dos ligantes pelos radicais hidroxil em detrimento da matéria orgânica recalcitrante.

Zhou et al. (2016) testaram a aplicação do processo Fenton para remoção de bisfenol A (BPA) em uma solução sintética e obtiveram cerca de 98,9% de remoção da concentração deste composto orgânico sintético para a condição ensaiada com adição de AO. Nesta pesquisa, o desempenho do complexo ferrioxalato (Fe-AO) também se mostrou superior quando comparado ao complexo Fe-EDTA .

Quanto ao Ponto Central (PC), testado sem uso de ligante com DQO inicial de 4.720 mg/L, o acréscimo de DQO pode ser justificado pelo pH reacional elevado e pela superdosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O processo Fenton convencional mostra-se mais eficiente em condições ácidas (Equação 01), para valores de pH superiores à 4,0 a oxidação química é menor devido a hidroxilação do

ferro (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DHAMSANIYA et al., 2023).

Para essa condição utilizou-se uma dosagem de 580 mM de peróxido de hidrogênio, com razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 29. Razões elevadas de reagentes indicam elevadas concentrações de H_2O_2 e como resultado, espera-se a predominância da remoção de DQO durante a etapa de oxidação química do processo Fenton (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006). Essa premissa não se cumpriu, visto que a condição PC não apresentou remoção de DQO por oxidação, pelo contrário, notou-se o aumento desse parâmetro.

Isso pode ter acontecido devido ao excesso de peróxido de hidrogênio na solução reacional. As dosagens excessivas de H_2O_2 podem atrapalhar a eficiência do processo Fenton de três principais modos: (I) a reação entre o H_2O_2 e o radicais hidroxil são responsáveis pela geração do radical hidroperoxila (Equação 02), que possui um menor poder oxidante e diminui a eficácia do tratamento (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

O segundo ponto (II) está relacionado a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos próprios radicais hidroxil produzidos (Equação 04). Esses radicais priorizam a oxidação do H_2O_2 ao invés de degradar os compostos poluentes, e com isso uma parcela considerável de DQO não é removida (LI et al., 2018).

E por fim, o último fator (III) refere-se ao H_2O_2 residual, que consiste na parcela que não reagiu com os íons de ferro. Essa parcela propende-se a continuar dissolvido no meio, sendo representado como um acréscimo do parâmetro de DQO do efluente, como visto na condição discutida (ZHOU et al., 2013).

Rodrigues (2021) aplicou o processo Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente com DQO inicial de 3.693 mg/L. A condição testada com a maior dosagem de H_2O_2 (580 mM) e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=16$ e com pH reacional de 7,4 durante 150 minutos de reação não apresentou remoção de DQO após a etapa de oxidação química. O excesso de dosagem de H_2O_2 pode ter sido um dos motivos para esse desempenho.

Seguido a etapa de oxidação, o efluente foi neutralizado para dar início a fase final do sistema de tratamento proposto: de coagulação/floculação e sedimentação. Na Tabela 20, é mostrada a eficiência final do processo Fenton, medida na forma remoção percentual de DQO (%).

Tabela 20 – Resultados de remoção percentual de DQO global obtidos na Fase 01 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) após aplicação do processo Fenton.

Condição	Características L02		Fatores		Dosagem Ligante (g)	Remoção de DQO global (%)			
	pH	DQO (mg/L)	pH	Ligante		J1	J2	J3	Média+D.P.
C01	8,1	4.495	5,0	EDTA	7,01	1,1	6,1	16,7	8,0 ± 6,5
C02	8,3	4.720	7,0	EDTA	7,01	20,0	6,7	17,8	14,8 ± 5,8
C03	8,1	4.495	5,0	AO	3,03	39,5	43,4	45,6	42,8 ± 2,5
C04	8,3	4.720	7,0	AO	3,03	31,7	29,5	22,8	28,0 ± 3,8
PC	8,0	4.720	6,0	N.A.	N.A.	N.H.	68,3	61,1	64,7 ± 3,6

*N.A. – Não aplicado.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

No processo Fenton, a matéria orgânica recalcitrante pode ser removida durante a etapa de oxidação química e/ou durante a etapa posterior de coagulação (DENG; ENGLEHARDT, 2006; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; LI et al., 2018). O valor do percentual de remoção de DQO por coagulação é calculado a partir da diferença entre o percentual de remoção de DQO global e o percentual de remoção de DQO por oxidação química (Equação 14).

As condições C01 (14,8%) e C03 (42,8%) testadas em pH 5,0 com uso de EDTA e AO, respectivamente, apresentaram remoção de DQO apenas por coagulação. Para essas condições experimentais, a remoção de compostos orgânicos refratários foi favorecida devido ao efeito coagulante dos íons férricos (BABAEI; SABOUR; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, 2021; DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Esse comportamento também foi notado para a condição PC, em que se reportou 64,7% de remoção de DQO por coagulação. De maneira geral, quando o pH reacional do meio é maior do que 4,0 tem-se uma maior participação da coagulação (BUTT et al., 2014; CHEN et al., 2014; GUISEN; TURAN, 2004).

Wu et al. (2010) concluíram que a aplicação do processo Fenton com pH inicial próximo ao neutro favorece a remoção de matéria orgânica recalcitrante por coagulação/floculação e sedimentação. Isso ocorre devido a precipitação dos íons férricos que se tornam insolúveis em pH superior a 4,0, cessando as reações de oxidação química e arrastando a matéria orgânica recalcitrante.

Porém, essa premissa não se cumpriu para as condições C02 e C04 em que a remoção de DQO por oxidação prevaleceu mesmo com as condições ensaiadas com o pH reacional igual a 7,0. A condição C02 apresentou remoção global de DQO de 14,8%, sendo 10,6% por oxidação e 4,2% por coagulação. Ao passo que, a condição C03 removeu 22,4% de DQO por oxidação e 5,6% por coagulação, totalizando 28,0% de remoção global.

A adição dos agentes quelantes durante a etapa de oxidação química pode ter favorecido a remoção de DQO por oxidação em pH neutro devido a formação dos complexos solúveis Fe-Lig evitando a precipitação dos íons férricos, ao mesmo tempo, prejudicando a etapa de coagulação. Isso pode justificar o baixo desempenho desse processo físico-químico mesmo em condições experimentais favoráveis.

De modo geral, as condições testadas com EDTA em pH inicial de 5,0 (C01) e 7,0 (C02) obtiveram 16,7 e 17,8% de remoção global de DQO, respectivamente. A adição desse ligante não aumentou a eficiência da etapa de oxidação química de maneira considerável para as condições experimentais testadas. Em pH 5,0 presumivelmente os ligantes químicos não complexaram os íons de Fe^{3+} e exerceram DQO sobre o efluente junto ao H_2O_2 em excesso. No entanto, em pH 7,0 registrou-se uma baixa remoção de DQO por oxidação química e global.

Os resultados obtidos com as condições ensaiadas com a adição de ácido oxálico mostraram-se promissores. Ainda que tenham sido inferiores ao PC, em pH 5,0 (C03) alcançou-se uma remoção total de DQO de 42,8%, enquanto em pH 7,0 (C04) reduziu-se esse parâmetro em 28%. Os resultados globais para remoção de DQO foram melhores para o menor pH testado, porém, a adição dos ligantes químicos foi pensada para aprimorar a etapa de oxidação química. Nesta etapa, houve redução apenas na condição C04, assim essa condição se mostra mais interessante em função do objeto de estudo desta pesquisa.

Nessa primeira fase não foi feita análise estatística dos dados obtidos, devido ao caráter exploratório dos ensaios iniciais. O principal resultado da Fase 01 (Razão Molar) foi que apenas em pH de 7,0 notou-se remoção de DQO após a etapa de oxidação química, esse fator serviu para nortear a fase seguinte, denominada de “Fase 02 – Faixa de Dosagem”, detalhada no próximo tópico.

5.2.2 Fase 02 – Faixa de Dosagem

Para a segunda fase de aplicação do Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2=580$ mMol; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=29$ e $\text{TR}= 120$ minutos), decidiu-se ampliar a faixa de dosagem para cada um dos quelantes testados com intuito de verificar a questão levantada na Fase 01 (Razão Molar) em relação ao doseamento excessivo e a condição controle (CT). Na Tabela 21 são mostradas as dosagens de EDTA e o percentual de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Tabela 21 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 02 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de EDTA.

Condição	Dosagem (g)	Remoção DQO oxidação (%)	Remoção DQO total (%)
C01	1,0	18,7	21,9
C02	2,5	19,3	N.H.
C03	5,0	13,5	N.H.
C04	7,5	N.H.	N.H.
C05	10,0	N.H.	N.H.
CT	N.A.	16,1	36,0

*N.A. – Não aplicado.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

Considerando a DQO inicial de 3.885 mg/L, as condições C01, C02 e C03 apresentaram remoção de 18,7, 19,3 e 13,5% deste parâmetro após a oxidação química. O intervalo entre 1,0 e 5,0 gramas de EDTA se mostrou como a melhor faixa de dosagem para as condições experimentais testadas em relação à Fase 01 (Razão Molar). Para essas condições, o complexo Fe^{2+} -EDTA reagiu com o peróxido de hidrogênio para a produção dos radicais hidroxil, como visto na Equação 17.



Mesmo em pH neutro uma fração dos íons de ferro quelados se mantiveram solúveis no meio reacional e com isso, uma parte da DQO foi removida durante a etapa de oxidação química. O EDTA pode ser considerado um ácido fraco devido ao seu valor da constante pKA de 10,50, em contrapartida, a estabilidade dos

complexos Fe^{2+} -Lig (Log K= 14,30) e Fe^{3+} -Lig (Log K= 25,10) são as mais elevadas entre os quelantes orgânicos e sintéticos estudados (ENGELMANN et al., 2003; C).

Valores elevados de constante de estabilidade de um quelante químico indicam a formação de complexos fortes com íons de ferro, que se provam resistentes a interferências externas presentes no meio reacional, como as reações com os radicais hidroxil (Equação 16) (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014). Esse fator pode ter sido responsável por proporcionar a remoção de DQO por oxidação mesmo com o provável excesso de peróxido de hidrogênio, conforme relatado na Fase 01 (Razão Molar).

As elevadas dosagens de peróxido de hidrogênio junto à ação dos complexos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -EDTA deveriam assegurar a predominância da oxidação química dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes na matriz do lixiviado. O excesso de H_2O_2 , conforme detalhado no tópico anterior (5.2.1), pode ser nocivo ao processo Fenton de três modos: (I) promove o aumento da concentração orgânica do efluente, (II) reage com os radicais hidroxil produzidos, e por último (III) e prejudica a sedimentabilidade do lodo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Esse último fator prejudicou a remoção de DQO por coagulação das condições C02 e C03. Após a neutralização dessas condições notou-se a formação contínua de bolhas, provavelmente de gás oxigênio (O_2), ao longo de grande parte da etapa de sedimentação. Assim, houve impedimento da formação de flocos e da precipitação dos íons de Fe^{3+} residuais junto aos compostos orgânicos, e como resultado disso, registrou-se o aumento da DQO após a última etapa do tratamento.

Isso também foi observado para as condições C04 e C05, e podem ter sido amplificados devido a ação do EDTA excedente. As duas condições foram testadas com elevadas dosagens de ligante, entre 7,0 e 10,0 gramas; e consequentemente, também não apresentaram remoção DQO por oxidação. Nestes casos foi provável que os efeitos do excesso de H_2O_2 e de Lig agiram sinergicamente.

A condição CT foi ensaiada sem a adição de EDTA e apresentou o melhor desempenho dentre as condições testadas. Durante a etapa de oxidação química registrou-se 16,1% de remoção de DQO, esse valor foi minimamente inferior a melhor condição com adição de EDTA, a C02 que exibiu remoção de 19,3% de matéria orgânica recalcitrante.

Quanto à eficiência total do sistema de tratamento a condição CT apresentou melhor desempenho quando comparado à C02, com 36,0 e 21,9% de remoção de DQO, respectivamente. Diante desse quadro, para as condições experimentais aplicadas, a adição de EDTA como agente quelante para aplicação do processo Fenton não otimizou a etapa de oxidação química de acordo com a tendência observada na Fase 01 (Razão Molar) em que a remoção máxima de DQO por oxidação foi de 10,6% e de DQO global foi de 14,8%.

Isso pode ter ocorrido em função dos pontos explorados nesta discussão, relacionados as condições experimentais como o pH reacional, a dosagens dos reagentes e dos ligantes e as demais reações ocorridas em virtude complexa matriz do efluente a ser tratado. Sabe-se que o EDTA se dissocia em soluções aquosas formando espécies aniônicas (Equações 18 a 21):



A forma desprotonada do EDTA (Y^{4-}) se mostra como a espécie ideal para a complexação dos íons metálicos. A concentração desta espécie varia em função do pH do meio reacional, sendo predominante em valores superiores a 10. Esse valor de pH não é interessante para a ocorrências das reações do processo Fenton.

Para os valores de pH testados, 5,0 e 7,0, as espécies de EDTA protonadas predominantes são a H_2Y^{2-} e HY^{3-} , respectivamente. Nesses casos os íons H^+ competem junto aos íons metálicos pelo EDTA disponível no meio reacional, diminuindo a formação dos complexos Fe-Lig. Esse pode ser um dos fatores que justificam o baixo desempenho do EDTA durante as reações de oxidação química. (BUETTNER; DOHERTY; PATTERSON, 1983; BUTLER; HALLIWELL, 1982; SILVA, 2007; NORVELL; LINDSAY, 1969).

A estrutura complexa do quelante combinado a elevada constante de estabilidade do complexo Fe-EDTA pode dificultar a disponibilidade dos íons ferrosos e férricos quelados para ocorrências das reações junto ao peróxido de hidrogênio para formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ (AHILE et al., 2020a; DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; ZHANG; ZHOU, 2019).

Os ensaios seguintes foram feitos com a adição de ácido oxálico como agente quelante no processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2=580$ mMol; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=29$ e TR= 120 minutos). A dosagem de AO e o percentual de remoção de DQO para cada uma das condições testadas foram organizadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 02 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de ácido oxálico.

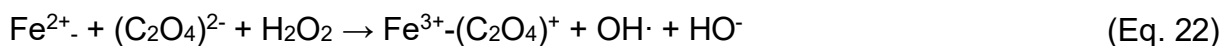
Ensaio	Dosagem (g)	Remoção DQO oxidação (%)	Remoção DQO total (%)
C01	1,0	7,0	22,0
C02	2,0	N.H.	31,4
C03	3,0	22,6	30,2
C04	4,0	N.H.	22,6
C05	5,0	N.H.	50,5
CT	N.A.	35,4	45,8

*N.A. – Não aplicado.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

Tendo como DQO inicial o valor de 4.310 mg/L, as condições C01 (7,0%) e C02 (22,6%) apresentaram remoção deste parâmetro durante a oxidação química. Uma provável causa para este desempenho é a reação entre os complexos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -AO com o peróxido de hidrogênio para produção dos radicais hidroxil e a consequente oxidação dos compostos orgânicos refratários em pH neutro (Wang et al., 2016). A Equação 22 mostra a reação citada entre a base conjugada do AO, o oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), e o H_2O_2 .



A constante de ionização (pKa) do ácido oxálico pode ter sido um dos pontos-chaves para esse comportamento. O ácido oxálico apresenta o valor da constante pKa igual a 4,19, sendo um dos ácidos orgânicos mais fortes, isso resulta na diminuição do pH do meio reacional até uma faixa ácida (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DHAMSANIYA et al., 2023).

A estabilidade da ligação do complexo Fe-AO aumenta em função do valor da constante de acidez (pKa) do ácido. A constante de estabilidade do ácido oxálico é baixa (Log K= 9,40), o que indica a formação de ligações fracas com

os íons de ferro. Esse fator pode ser contornado com a adição de maiores concentrações desse ligante (CHECA-FERNADEZ et al., 2021).

As condições C04 e C05 foram ensaiadas com as maiores concentrações de ácido oxálico, sendo 4,0 e 5,0 gramas, respectivamente. Ambas não apresentaram remoção de DQO por oxidação, as elevadas concentrações de ligantes e de peróxido de hidrogênio podem ter ocasionado esse aumento (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; MASLIY; SELYUKOV; SKURLATOV, 2009).

Todas as condições apresentaram remoção de DQO após a etapa de coagulação e sedimentação. A eficiência dessa etapa poderia ter sido maior se não tivesse sido observado os efeitos consequentes a dosagem elevada de peróxido de hidrogênio para todas as condições testadas. Novamente, foram observadas a provável formação de bolhas de O_2 que dificultaram a floculação e precipitação dos íons férricos e da matéria orgânica recalcitrante (FERNANDES et al., 2015; KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; LI et al., 2018; ZHANG; CHOI; HUANG, 2006).

O controle (CT) ensaiado sem a aplicação do ligante químico apresentou a 35,4% de remoção de DQO por oxidação e 10,4% por coagulação. A remoção deste parâmetro na última etapa do processo Fenton poderia ter sido melhor caso o H_2O_2 residual também não tivesse agido negativamente.

De modo geral, quanto à remoção de DQO por oxidação, a condição C02, ensaiada com adição de 3,0 gramas de ácido oxálico, apresentou a melhor remoção percentual deste parâmetro com 22,6% seguida pela condição C01 com 7,0%. Em relação a remoção global de DQO na condição C05, ensaiada com 5,0 gramas de AO, observou-se a melhor remoção global de DQO, com 50,5%, seguida pelas condições C02 (31,4%), C03 (30,2%), C04 (22,6%) e C01 (22,0%).

Tendo em vista os resultados das condições mostradas nas Tabelas 21 e 22, pode-se observar que as condições ensaiadas com ácido oxálico apresentaram resultados mais promissores quando comparados as condições ensaiadas com o uso de EDTA sob pH 7,0.

5.2.3 Fase 03 – Tempo de Reação

Realizou-se uma última sequência de ensaios para analisar o comportamento de um dos principais parâmetros operacionais: o tempo de reação.

As novas condições foram ensaiadas com a variação de dosagem do ácido oxálico, entre 5,0 e 50,0 gramas, e do pH reacional, sendo o neutro e natural. O uso do pH sem alteração do lixiviado foi testado em função da questão levantada na Fase 02 (Faixa de Dosagem) sobre a acidificação do meio com a própria adição do AO.

As dosagens dos reagentes Fenton foram repetidas: $\text{H}_2\text{O}_2=580$ mMol e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=29$. Na Tabela 23 são mostrados os resultados referentes a remoção global de DQO (%) de cada uma das condições ensaiadas (C01 a C05) após a aplicação do processo Fenton.

Tabela 23 – Resultados de remoção percentual de DQO obtidos na Fase 03 (Etapa 01 – Pesquisa Exploratória) para aplicação do processo Fenton com adição de ácido oxálico.

Ensaio	Dosagem AO (g)	pH	Remoção DQO total (%)
C01	5,0	7,0	39,0
C02	25,0	7,0	32,8
C03	50,0	7,0	N.H.
C04	10,0	9,2 (Natural)	16,0
C05	40,0	9,2 (Natural)	N.H.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

Nenhuma das condições apresentaram remoção de DQO após a etapa de oxidação química. O percentual de remoção de DQO para as condições C01 (39,0%), C02 (32,8%) e C04 (16,0%) foi alcançado exclusivamente após a etapa de coagulação/floculação e sedimentação do processo Fenton.

Em uma faixa de pH neutro ou alcalino a dosagem de H_2O_2 tem se mostrado excessiva, o que pode justificar o aumento da DQO do efluente. Para essas condições ensaiadas, predominaram-se a remoção deste parâmetro por coagulação provavelmente devido ao elevado pH reacional (DENG, 2007; BABAEI; SABOUR; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, 2021).

A condição C01 foi testada com 5,0 gramas de ácido oxálico e apresentou a melhor remoção de DQO, com 39,0%. As condições experimentais foram iguais à condição C05 da Fase 02 (Faixa de Dosagem – Tabela 22), que também apresentou o melhor índice de remoção de DQO (50,5%) da sequência de ensaios. Assim, pode-se concluir que para essas condições experimentais a dosagem de 5,0 gramas de AO é responsável pelo maior índice de remoção global

de DQO.

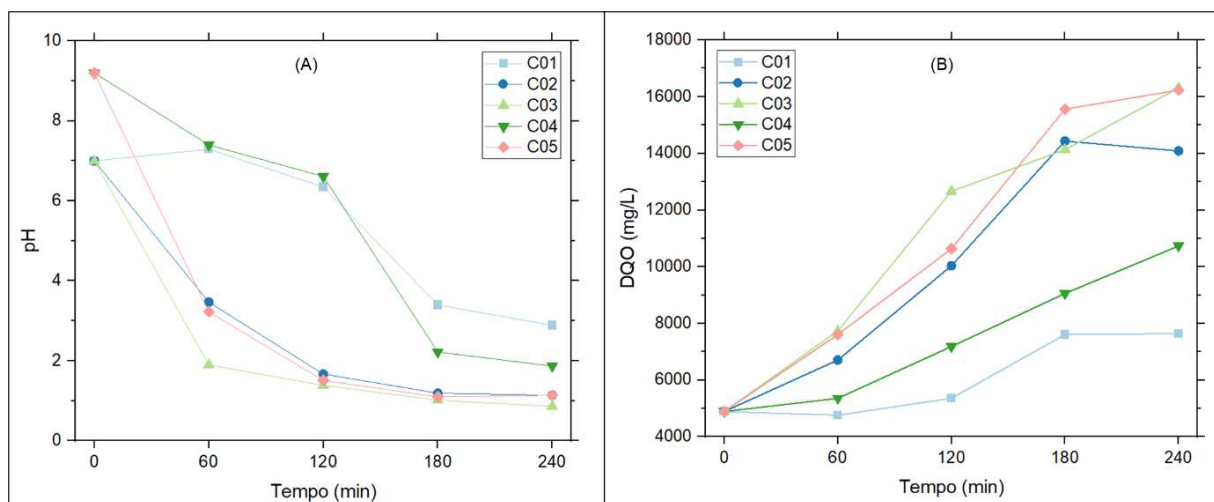
O segundo melhor índice de remoção de DQO deu-se pela condição C02, com 32,8%. Neste ensaio usou-se uma dosagem cinco vezes maior de AO quando comparado a condição C01, o que não se justifica em função da pequena diferença de remoção global de DQO. Neste caso o aumento da dosagem não influenciou de maneira relevante a eficiência do processo Fenton.

Quanto à condição C04, optou-se por ensaiá-la com o pH sem alteração do lixiviado (9,20). O pH alcalino do efluente pode ter sido o responsável pela baixa remoção de DQO global (16,0%) do processo Fenton, uma vez que, as reações de oxidação química são favorecidas em uma faixa de pH ácida (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

As maiores dosagens foram utilizadas nas condições C03 e C05, com 50 e 40 gramas, respectivamente. Nenhuma dessas condições apresentou remoção de DQO por oxidação química e/ou por coagulação. A dosagem excessiva de ácido oxálico pode ter sido responsável por esse desempenho.

Com intuito de analisar essas questões fez-se um perfil para o pH (Figura 06a) e outro para a DQO (Figura 06b) com amostras coletadas durante os 240 minutos de duração da etapa de oxidação química. O perfil foi composto pelos seguintes pontos: (1) pH inicial, (2) pH após 60 minutos de oxidação, (3) pH após 120 minutos de oxidação, (4) pH após 180 minutos de oxidação; e (5) pH após 240 minutos de oxidação.

Figura 06 - Perfil do pH (a) e da DQO (b) realizado com amostras coletadas ao longo dos 240 minutos da etapa de oxidação química do processo Fenton.



Fonte: o próprio autor.

Como visto na Figura 06a, as condições C01, C02 e C03 iniciaram a etapa de oxidação com pH reacional de 7,0, enquanto as condições C04 e C05 com o pH sem alteração do lixiviado L02 de 9,2. A premissa em relação a acidificação do meio reacional se cumpriu, após 60 minutos de oxidação química o pH reacional de todas as condições testadas já tinha diminuído e se encontrava em uma faixa ácida inferior à 4,0.

Esse comportamento se repetiu ao longo de todo o tempo de reação, como mostra a Figura 06a. A cada nova coleta, o pH reacional diminuía e ao fim dos 240 minutos de oxidação química o pH de todas as condições foi registrado próximo a 1,0. Portanto, a adição de ácido oxálico químico pode reduzir o pH de uma faixa básica para ácida para ocorrência das reações de oxidação química.

Em um cenário ideal, previa-se a ocorrência das reações entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos para a formação do radical hidroxil sob pH ácido e a oxidação química dos compostos refratários. O ácido oxálico adicionado deveria complexar apenas os íons férricos, resultado das reações de oxirredução. Assim, os complexos Fe^{3+} -AO continuariam reagindo com o H_2O_2 para formação de novos radicais $\cdot\text{OH}$ (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SUN; PIGNATELLO, 1992; ZHANG; ZHOU, 2019).

O principal objetivo da adição dos ligantes é a recuperação dos íons férricos, que precipitam em pH maior do que 3,0 na forma de oxido-hidróxido de ferro III. Porém, como discutido anteriormente os íons ferrosos também são complexados pelos quelantes disponíveis no meio reacional. Todos os pontos discutidos interferem diretamente no equilíbrio das reações de Fenton estudadas.

Quanto à DQO, conforme visto na Figura 06b, todas as condições (C01 a C05) ensaiadas apresentaram um acréscimo deste parâmetro durante a oxidação em relação a concentração inicial de 4.890 mg/L. A coleta de amostra foi feita imediatamente antes da adição fracionada dos reagentes e do ligante na solução reacional. Após 60 minutos de cada nova adição a DQO aumentava, isso pode estar relacionada as concentrações excedentes de AO e de H_2O_2 ou também a falta de reação com os íons de ferro disponíveis.

A condição C01 mostrou o melhor desempenho global de remoção de DQO (39,0%) e apresentou a menor variação deste parâmetro ao longo da oxidação. As condições C03 e C05 foram testadas com as maiores concentrações de ácido oxálico, não reduziram a concentração orgânica refrataria após essa etapa

do tratamento e apresentaram a maior amplitude dos valores de DQO, registrando um aumento maior que 300%. Quanto maior a dosagem de ácido oxálico maior foi o aumento deste parâmetro físico-químico.

Com base nas três fases propostas (Fase 01 – Razão Molar, Fase 02 – Faixa de Dosagem e Fase 03 – Tempo de Reação) foi possível observar os seguintes pontos:

1. O pH reacional igual a 7,0 é a melhor opção para as condições experimentais testadas visando um ganho operacional e a otimização da etapa de oxidação química;
2. As condições ensaiadas com adição de ácido oxálico apresentaram melhor desempenho em pH 7,0 quando comparado ao uso de EDTA;
2. A dosagem de 5,0 gramas de ácido oxálico obteve a melhor redução global de DQO do lixiviado. Em relação a redução de DQO por oxidação, a melhor condição foi ensaiada com 3,0 gramas de AO;
3. O tempo de reação de 240 minutos não aumentou o desempenho da etapa de oxidação em relação ao de 120 minutos;
4. Os complexos formados entre o ligante e o ferro não estão sendo suficientes para potencializar as reações de Fenton em pH neutro devido a concentração excessiva de peróxido de hidrogênio.

Com base nessas informações e considerando um ajuste nas dosagens dos reagentes Fenton, foi desenvolvido um planejamento fatorial fracionário para a segunda e última etapa desta pesquisa (Etapa 02 – Planejamento Fatorial Fracionário).

5.3 ETAPA 02 – PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

Para a etapa 02 foi desenvolvido um planejamento fatorial fracionário em função dos principais pontos discutidos no tópico 5.1 relacionados às dosagens dos reagentes de Fenton e de ácido oxálico. Manteve-se fixados o pH 7,0 e o tempo de reação de 120 minutos.

Foram testados três fatores: as concentrações de H_2O_2 (mM), de Fe^{2+} (mM) e a dosagem de AO (g). Desenvolveu-se um planejamento fatorial fracionário (2^{3-1}) com quatro condições e o ponto central. Os ensaios foram realizados em triplicata e as variáveis respostas foram: Y1 (remoção de DQO por

oxidação) e Y2 (remoção de DQO global).

5.3.1 Remoção de matéria orgânica recalcitrante

A degradação de matéria orgânica recalcitrante foi expressa em função da remoção percentual de DQO. Os valores para a variável resposta Y1 (remoção de DQO por oxidação) foram expostos na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados de remoção percentual de DQO por oxidação química obtidos na Etapa 02 (Planejamento Experimental Fracionário) após aplicação do processo Fenton.

Condição	Características L02		Dosagens			Y1: Remoção de DQO por oxidação (%)			
	pH	DQO (mg/L)	Ligante (g)	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ²⁺ (mM)	J1	J2	J3	Média±D.P.
C01	8,7	5.160	4,0	290	15	N.H.	N.H.	N.H.	N.H.
C02	8,7	5.160	2,0	580	15	1,9	4,8	N.H.	1,3 ± 3,20
C03	8,3	3.785	2,0	290	25	46,9	31,0	28,4	35,4 ± 8,17
C04	8,7	5.160	4,0	580	25	27,6	30,5	30,0	29,4 ± 1,27
PC	8,3	3.785	3,0	440	20	N.H.	N.H.	N.H.	N.H.

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

A condição C01 foi testada com as menores dosagens de H₂O₂ (290 mM) e Fe²⁺ (15 mM) e com a maior dosagem de ácido oxálico (4,0 gramas). Menores dosagens de reagente Fenton indicam uma menor produção de radicais hidroxil e resultam em uma menor remoção de compostos orgânicos refratários durante a etapa de oxidação química (KANG; HWANG, 2000; ZHANG; CHOI; HUANG, 2006). Maiores dosagens de ácido oxálico tendem a aumentar a concentração orgânica do efluente (AHILE et al., 2020a). Esses fatores podem justificar a ausência de remoção de matéria orgânica e o aumento do parâmetro de DQO após a etapa de oxidação química, conforme relatado nas condições testadas na Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Algumas condições testadas com as maiores dosagens de peróxido de hidrogênio também não apresentaram boa eficiência. A elevada concentração de H₂O₂ (580 mM) não reagiu com a baixa concentração de íons Fe²⁺ (15 mM) para produção suficiente de radicais hidroxil na condição C02, o que justifica a remoção de apenas 1,3% de DQO. Para o ponto central (PC) a elevada dosagem de peróxido

de hidrogênio (440 mM) foi manifestada pelo aumento da DQO do efluente.

Para entender o comportamento deste reagente fez-se a análise de H_2O_2 residual no lixiviado logo após o fim da etapa de oxidação química (L03). Na Tabela 25 foram dispostos os valores medidos para cada uma das cinco condições testadas.

Tabela 25 – Valores de concentração de peróxido de hidrogênio residual após a etapa de oxidação química do processo Fenton para as condições da Etapa 02.

Condição	H_2O_2 inicial – L02 (mg/L)	H_2O_2 residual – L03 (mg/L)	Consumo de H_2O_2 residual – L03 (%)
C01	11.836	$1.675 \pm 113,8$	85,9
C02	23.671	$2.005 \pm 105,7$	91,5
C03	11.836	$211 \pm 105,8$	98,2
C04	23.671	$1.399 \pm 324,6$	94,1
PC	17.957	$2.067 \pm 6,0$	88,5

Fonte: o próprio autor.

Como mostrado na Tabela 25, a condição C01 apresentou o menor consumo de H_2O_2 dentre as condições ensaiadas, igual a 85,9%. Nesta condição também foi usada a maior dosagem de ácido oxálico (4,0 g), esse conjunto de fatores podem ter sido responsáveis pelo aumento da DQO do efluente após a etapa de oxidação química.

O ponto central PC (440 mM de H_2O_2) e a condição C02 (580 Mm de H_2O_2) testados com elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio também não performaram de maneira eficiente durante a etapa de oxidação química e ambas consumiram cerca de 90% do reagente.

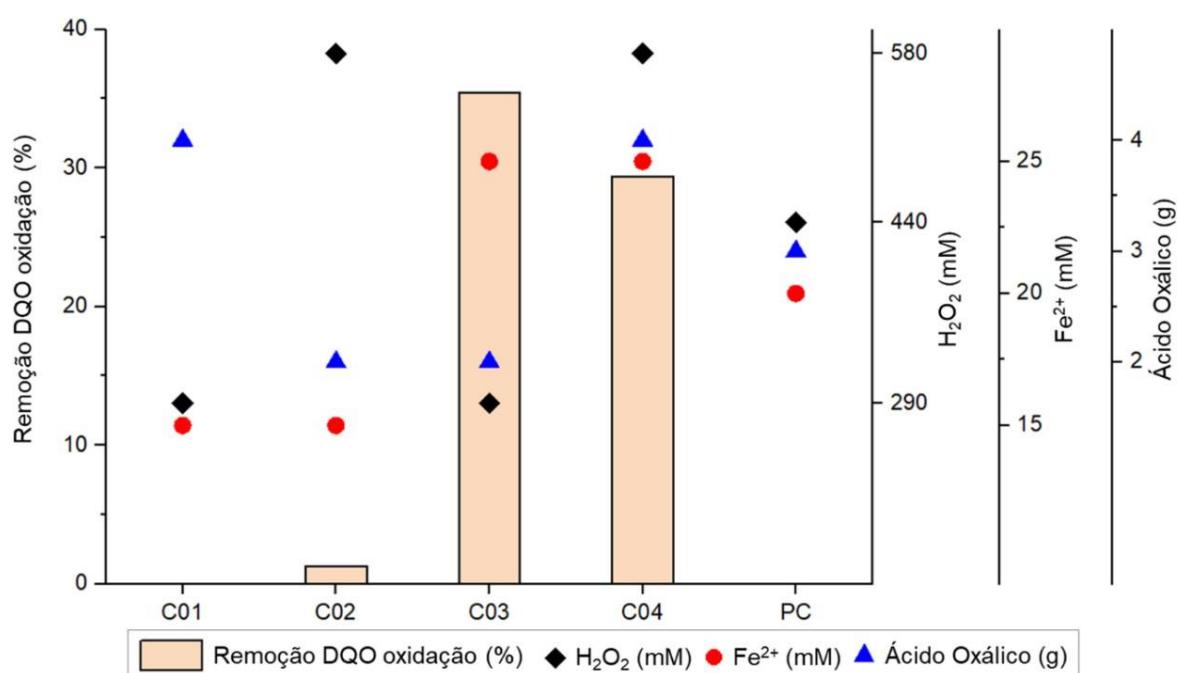
As condições que mais tiveram participação da etapa de oxidação na remoção de matéria orgânica foram as que mais consumiram o H_2O_2 . Em C03 removeu-se 35,4% de DQO por oxidação e mais de 98% do peróxido de hidrogênio adicionado no meio reacional foi consumido. O mesmo ocorreu com a condição C04, que removeu 29,6% de DQO por oxidação química e consumiu 94,1% de peróxido de hidrogênio ao longo dos 120 minutos de duração desta etapa.

Vale destacar que nem sempre o peróxido de hidrogênio é consumido durante as reações com os íons férricos para produção de radicais hidroxil (Equação 01). Como visto anteriormente, o H_2O_2 pode produzir radicais com menor poder oxidativo (Equação 02) e pode reagir com os próprios radicais $\cdot\text{OH}$

produzidos (Equação 04). Isso pode explicar o elevado consumo percentual deste parâmetro, mostrado na Tabela 25, e o baixo desempenho de remoção de matéria orgânica por oxidação para algumas condições (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A Figura 07 mostra o comportamento dos três fatores analisados (H_2O_2 , Fe^{2+} e AO) em função do percentual de matéria orgânica removida durante a etapa de oxidação química do processo Fenton.

Figura 07 – Remoção de matéria orgânica durante a etapa de oxidação química para os três fatores analisados na Etapa 02: H_2O_2 (mM), Fe^{2+} (mM) e AO (g).



Fonte: o próprio autor.

As condições C03 e C04 foram testadas com as maiores concentrações de ferro (25 mM), o que pode indicar que os complexos Fe-AO (Equação 22) mantiveram-se solúveis em pH neutro e reagiram com o H_2O_2 para formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ e oxidação dos compostos orgânicos presentes no meio reacional (KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SUN; PIGNATELLO, 1992; ZHANG; ZHOU, 2019).

De modo geral, a etapa de oxidação química foi responsável pela remoção máxima 35,4% de DQO para a condição C03. Esse percentual se mostrou superior a todas as condições ensaiadas com ácido oxálico durante a Etapa 01 (Pesquisa Exploratória).

Os ensaios (C01, C02 e PC) realizados com as menores concentrações de íons de Fe^{2+} (de 15 a 20 mM) registraram os índices mais baixos ou nulos de remoção de matéria orgânica por oxidação. Isso pode indicar que a baixa concentração de íons de ferro não foi suficiente para reagir com o peróxido de hidrogênio e produzir os radicais hidroxil para oxidação da matéria orgânica.

A concentração de peróxido de hidrogênio e a dosagem de ácido oxálico atuaram de forma proporcional. Quanto maior é a dosagem de AO maior deverá ser a concentração de H_2O_2 para que as reações com os complexos Fe-AO ocorram e vice-versa.

Em sequência a etapa de oxidação química é realizada a fase de coagulação/floculação e sedimentação. A eficiência do processo Fenton foi expressa em porcentagem de remoção de DQO, sendo apresentada na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados de remoção percentual de DQO global obtidos na Etapa 02 (Planejamento Experimental Fracionário) após aplicação do processo Fenton.

Condição	Características L02		Dosagens			Y2: Remoção de DQO global (%)			
	pH	DQO (mg/L)	Ligante (g)	H_2O_2 (mM)	Fe^{2+} (mM)	J1	J2	J3	Média±D.P.
C01	8,7	5.160	4,0	290	15	22,3	24,2	25,7	24,1 ± 1,4
C02	8,7	5.160	2,0	580	15	26,2	25,7	26,2	26,0 ± 0,2
C03	8,3	3.785	2,0	290	25	76,0	74,0	67,4	72,4 ± 3,7
C04	8,7	5.160	4,0	580	25	62,0	62,0	58,6	60,9 ± 1,6
PC	8,3	3.785	3,0	440	20	35,7	44,3	39,0	39,6 ± 3,5

*N.H. – Não houve remoção de DQO.

Fonte: o próprio autor.

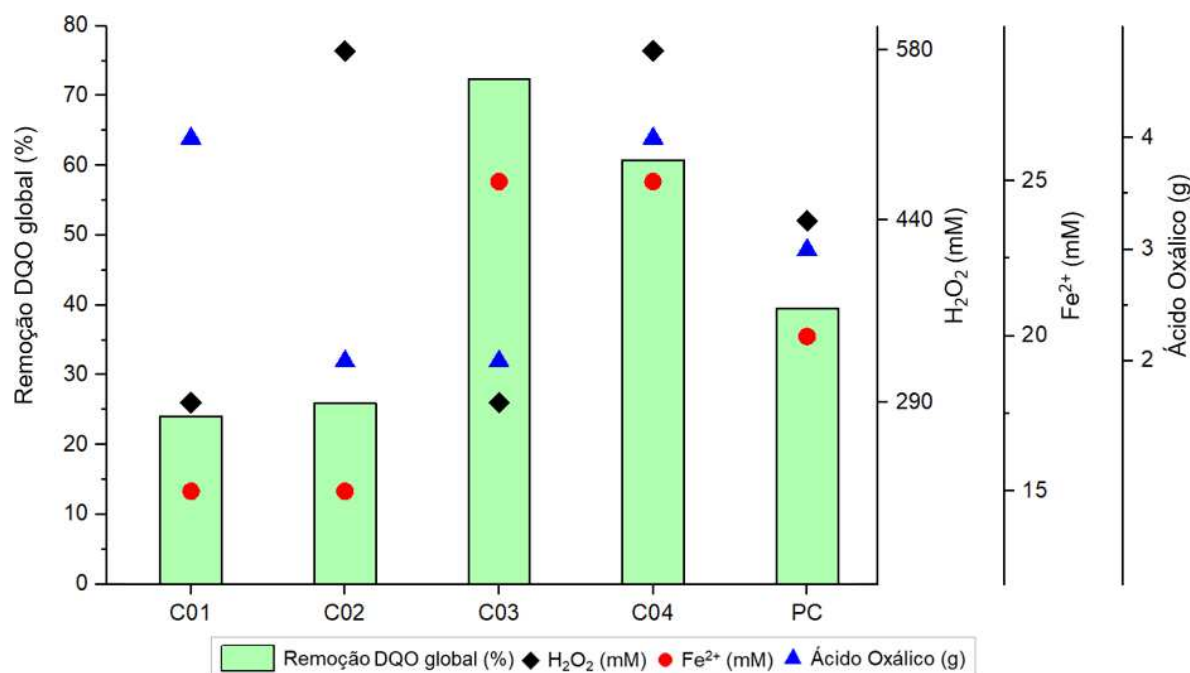
As condições C01 e C02, com DQO inicial de 5.160 mg/L, removeram DQO apenas por coagulação, sendo 24,1 e 26,0% nesta ordem. Elas foram testadas com as menores concentrações de íons ferrosos (15 mM) e apresentaram os menores índices remoção de DQO por coagulação. A baixa dosagem de ferro pode ter influenciado negativamente esse processo físico-químico de tratamento (DENG, 2007; DENG; ENGLEHARDT, 2006; TENG et al., 2020).

O ponto central (PC) testado com a concentração intermediária de ferro (20 mM) removeu 39,6% de DQO por coagulação. O excesso de peróxido de hidrogênio, notado após etapa de oxidação química em virtude do aumento de DQO, pode ser um dos motivos deste desempenho (DHAMSANIYA et al., 2023;

KRISHNAN; MARTÍNEZ-HUITLE; NIDHEESH, 2022b; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Na Figura 08, as dosagens de ácido oxálico, de peróxido de hidrogênio e de ferro foram dispostos em função da remoção percentual de DQO global após a aplicação do processo Fenton para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário.

Figura 08 – Remoção de matéria orgânica global para os três fatores analisados na Etapa 02: H_2O_2 (mM), Fe^{2+} (mM) e AO (g).



Fonte: o próprio autor.

Quanto à remoção global de DQO, as condições C03 e C04 obtiveram os melhores desempenhos. A condição C03 removeu 72,4% de DQO inicial de 3.785 mg/L e se consolidou como o ensaio com melhor desempenho. Esse resultado foi obtido com a maior concentração de Fe^{2+} (25 mM), a menor concentração de H_2O_2 (290 Mm) e a menor dosagem de AO (2,0 g). Dentre todas as condições testadas esse conjunto de fatores mostrou-se como a melhor combinação para o lixiviado tratado.

As maiores concentrações de reagentes (Fe^{2+} = 25 mM e H_2O_2 = 580 Mm) e a maior dosagem de AO (4,0 g) foram testadas na condição C04. Com DQO inicial de 5.160 mg/L esta condição removeu 60,9% deste parâmetro, mostrando-se como o segundo melhor índice de remoção. Essa porcentagem poderia ser ainda

maior se essa condição fosse testada com uma menor concentração de peróxido de hidrogênio e uma menor dosagem de ácido oxálico, pois evitaria a competição entre essas substâncias químicas e a matéria orgânica pelos radicais hidroxil produzidos.

Nesta última etapa todas as condições apresentaram remoção global de DQO. As condições C03 e C04 ensaiadas com a maior concentração de íons de Fe^{2+} (25 mM) apresentaram as melhores remoção deste parâmetro físico-químico. Enquanto as condições C01 e C02 testadas com as menores concentrações de íons de Fe^{2+} (15 mM) removeram uma menor porcentagem de DQO. Esses resultados tendem a apontar que maiores concentrações de ferro promovem uma maior remoção de matéria orgânica global.

Ressalta-se que foram obtidos bons valores de remoção de matéria orgânica (C03 e C04) mesmo com o pH reacional igual à 7,0. Esse valor encontra-se fora faixa ácida ideal para a ocorrências das reações de Fenton. Além disso, outros autores aplicaram maiores dosagens de reagentes para obter esses índices de remoção de DQO com intervalo de pH próximo ao neutro.

Teng et al. (2020) aplicaram o processo Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário para uma série valores de pH reacional. A maior eficiência foi registrada com pH de 3,0, com 80% de remoção de DQO. Para o pH 6,0 o percentual de remoção de compostos refratários foi reduzido para 70%. Os autores notaram uma tendência de diminuição da eficiência do processo de tratamento em função do aumento do pH.

Xu et al. (2017) também observaram esse comportamento quando submeteram o lixiviado com DQO inicial de 4.500 mg/L ao pós-tratamento com processo Fenton. Em pH 5,0 e com a concentração de 25 mMol de ferro, foi obtido aproximadamente 60% de remoção de DQO.

Da Costa et al. (2018) utilizaram o pH reacional próximo ao neutro (5,0) no processo foto-Fenton para o tratamento de lixiviado. Com um valor inicial médio de DQO igual a 2.200 mg/L, os autores registraram remoção máxima de 45% deste parâmetro físico-químico com uma relação molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ igual a 1:5.

Amiri e Sabour (2014) testaram o processo Fenton com pH reacional de 5,7 e obtiveram 70% de remoção de DQO. Essa mesma porcentagem de remoção de matéria orgânica recalcitrante (70%) foi obtida por Goi et al. (2010) com a aplicação do processo Fenton convencional com pH do lixiviado igual a 8,1.

Os resultados obtidos quanto à remoção de compostos orgânicos

durante esta etapa mostram-se favoráveis quando analisados em função das dosagens dos reagentes e do pH reacional próximo à neutralidade utilizados para a aplicação do processo Fenton com adição de ácido oxálico.

5.3.2 Dosagens dos reagentes

A dosagens dos reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) são determinantes para o bom desempenho do processo de tratamento. Ao longo da Etapa 02, apenas as condições C02, C03 e C04 apresentaram remoção de DQO após a etapa de oxidação química. A condição C02 apresentou um valor baixo (1,3%) por esse motivo será desconsiderada da análise da razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ apresentada na Tabela 27.

Tabela 27 – Razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ para as condições que apresentaram remoção de DQO por oxidação após aplicação do processo Fenton na Etapa 02.

Condição	pH	H_2O_2 (mM)	H_2O_2 (g/L)	DQO _{Inicial} (g/L)	DQO _{Oxidação} (g/L)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$
C03	7,0	290	9,86	3,19	1,34	7,35
C04	7,0	590	19,73	5,16	1,52	13,01

Fonte: o próprio autor.

Como visto na Tabela 27, na condição C03 utilizou-se 7,5 g de H_2O_2 para cada 1,0 g removida de DQO. Para condição C04 a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ aumentou, sendo 13,01 g de H_2O_2 para cada 1,0 g removida de DQO. Quanto menor é o valor dessa razão maior será a eficiência do H_2O_2 no decorrer da etapa de oxidação química. Essa diferença pode ser justificada em função da variação do valor inicial de DQO e da diferença de concentração de peróxido de hidrogênio de uma condição para a outra. Para a Etapa 02, a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ média de C03 e C04 foi igual a 10,18.

Singh e Tang (2013) realizaram uma análise estatística com as principais publicações relacionadas ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário processo Fenton. Para o lixiviado pré-tratado biologicamente foram consideradas as seguintes características e condições experimentais médias: DQO inicial de 1.050 mg/L, 71% de remoção de DQO, pH de 4,2 e TR igual a 110 minutos. A razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ média obtida para remoção de matéria orgânica recalcitrante foi de 0,8.

Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) aplicou processo Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário com DQO inicial de 6.119 mg/L e pH

reacional de 2,5. Para essas condições experimentais foram obtidos cerca de 80% de remoção de matéria orgânica com razão H_2O_2/DQO de 0,42.

Esses valores são diferentes em função da variação das características físico-químicas de cada tipo de lixiviado a ser tratado. As condições experimentais também influenciam a razão H_2O_2/DQO , sendo o pH do meio reacional durante a etapa de oxidação química como um dos fatores mais interferentes (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; DHAMSANIYA et al., 2023)

Poblete et al. (2023) utilizaram a vinhaça (VS) como ligante químico no processo foto-Fenton aplicado ao pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os autores analisaram o desempenho desse processo físico-químico para diferentes valores de pH reacional. O melhor desempenho foi obtido com a condição testada sem o agente quelante em pH 3,0, com remoção de 54,7% de DQO por oxidação (DQO inicial de 5.210 mg/L) e razão H_2O_2/DQO de 0,35.

Essa razão triplicou ($H_2O_2/DQO = 1,20$) para a condição testada sem o ligante e com o pH sem alteração do lixiviado (8,9), em que se registrou apenas 16,1% de remoção de DQO durante a etapa de oxidação química. Para outra condição, esse mesmo pH reacional (8,9) foi utilizado, desta vez com a adição de VS, e observou-se um acréscimo de eficiência para etapa de oxidação com 39,2% de remoção de DQO e diminuição da razão H_2O_2/DQO para 0,49.

Pode-se observar que a razão H_2O_2/DQO pode ser menor para um pH reacional ácido em função da maior eficiência das reações de oxidação química quando comparado com o pH reacional neutro ou alcalino (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DHAMSANIYA et al., 2023; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

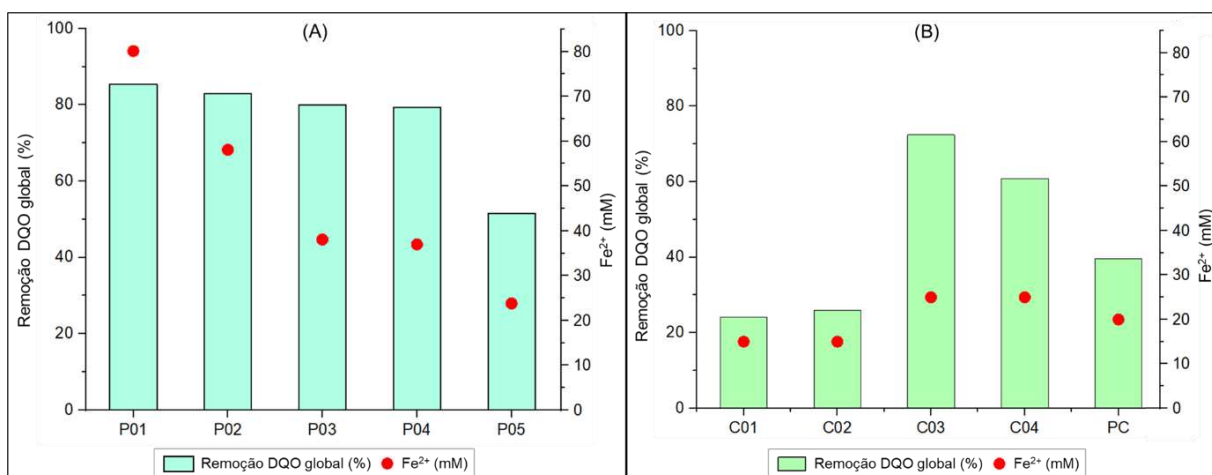
Em relação a dosagem de ferro, em maiores concentrações a participação da coagulação na remoção de matéria orgânica é aumentada. Quando essa concentração é excedida, os íons férricos atrapalham as reações de oxidação química e produzem um volume extra de lodo (BRILLAS, 2022; POBLETE et al., 2023).

Rodrigues (2021) analisou o efluente e o lodo gerado em processo Fenton convencional aplicado ao pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário coletado na CTR do município de Londrina, no Paraná. Na última etapa da sua pesquisa o autor variou a concentração de ferro de 24 a 80 mM e a faixa de pH reacional entre 5,8 e 8,0 e obteve índices de remoção de matéria orgânica superiores a 80%.

A comparação entre os resultados obtidos por Rodrigues (2021) e as condições testadas na Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) deste trabalho mostra-se interessante em função das características semelhantes do lixiviado, que foi coletado no mesmo lugar, desconsiderando a variação da matriz do lixiviado em função do tempo e da sazonalidade.

Na Figura 09 são mostradas as relações entre a concentração de Fe^{2+} (mM) e a remoção de matéria orgânica global para as principais condições de Rodrigues (2021) (Figura – 09a) e para as condições mostradas na Tabela 26 (Figura – 09b).

Figura 09 – (a) Relação entre a concentração de íons Fe^{2+} e a remoção de DQO global após aplicação do processo Fenton por Rodrigues (2021); (b) Relação entre a concentração de íons Fe^{2+} e a remoção de DQO global após aplicação do processo Fenton durante Etapa 02.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2021).

As condições analisadas de Rodrigues (2021) foram testadas com pH reacional próximo ao neutro. A condição P01 obteve a melhor remoção de DQO dentre as condições escolhidas, nela removeu-se 85,4% deste parâmetro. Essa condição foi ensaiada com elevada concentração de íons de ferrosos na ordem de 80 mM, isso se refletiu no elevado volume de lodo produzido de 385 mL/L.

Assim, P01 foi ensaiada com uma concentração de íons de Fe^{2+} três vezes maior do que a melhor condição da Etapa 02. Em C03 utilizou-se 25 mM de Fe^{2+} e removeu-se cerca de 72,4% de DQO, tendo a maior participação da coagulação em função do pH reacional neutro. Seguido pela condição C04 que com a mesma concentração de Fe^{2+} (25 mM) removeu cerca de 60,9% de DQO global.

Quanto às dosagens intermediárias das condições mostradas na

Figura 09a, temos P02, P03 e P04 como 58, 38 e 36 mM de ferro cada. Todas essas condições apresentaram remoção de DQO próximas à 80%. A semelhança entre os resultados pode ter sido em função dos outros parâmetros experimentais não detalhados.

Como visto na Figura 09b, as condições ensaiadas com menos de 20 mM de ferro apresentaram menores percentuais de remoção matéria orgânica. O ponto central PC removeu cerca de 40,9% de DQO com uma concentração de 20 mM de íons ferrosos. As condições C01 e C02 testadas com 15 mM de Fe^{2+} removeram menos de 30% de compostos recalcitrantes.

Essa tendência também foi observada na condição P05 da Figura 09a. Ela corresponde a menor concentração de ferro utilizada (24 mM) e a menor remoção de DQO global, com 51,5%. As condições analisadas mostram a importância de uma dosagem equilibrada de ferro.

Por esse motivo, mostra-se importante a determinação experimental da dosagem deste reagente conforme visto na Etapa 02. Nela, analisou-se um intervalo entre 15 e 25 mM de íons ferrosos e obtiveram-se importantes informações. As condições ensaiadas com as menores dosagens tiveram desempenho inferior as condições ensaiadas com as maiores concentrações. Para as condições testadas nesta etapa, pode-se dizer que quanto maior a dosagem de ferro utilizada maior foi a eficiência do tratamento.

Esse intervalo poderia ter sido ampliado, para testar a hipótese levantada. No entanto, o objetivo desse trabalho é utilizar menores dosagens de ferro e promover o seu maior aproveitamento durante a etapa de oxidação química em função da adição de quelantes.

Quando comparado exclusivamente a dosagem de ferro das condições P05 (24 Mm de Fe^{2+}) e C03 (25 mM de Fe^{2+}), testadas com lixiviado de parâmetros físico-químicos semelhantes, a condição testada na Etapa 02 se sobressai. Em P05 removeu-se 51,5% de DQO global, enquanto em C03 removeu-se 72,4%.

Esse resultado evidência o efeito positivo da adição de ácido oxálico durante a etapa de oxidação química. Visto que, para a condição P05 não houve remoção de DQO por oxidação, enquanto para C03 cerca de 35,4% da DQO foi removida pela ação de radicais oxidantes, ou seja, os íons de ferro complexados atuam nesta etapa.

Quando comparamos essas duas condições (P05 e C03), com condições experimentais semelhantes, a adição de ligantes é apontada como uma dessemelhança. Isso realça a contribuição dos agentes quelantes para a etapa de oxidação química do processo Fenton.

A adição de quelantes químicos na etapa de oxidação química foi feita justamente para controlar e otimizar a dosagem deste reagente. Elevadas dosagens de ferro resultam em um maior volume de lodo produzido. A produção de grandes volumes de lodo é um dos gargalos para aplicação do processo Fenton em grande escala. Uma vez que, esse subproduto rico em ferro necessita de tratamento e disposição adequados encarecendo os custos operacionais desse sistema (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; GIANNAKIS et al., 2016; POBLETE et al., 2023).

Para o lixiviado tratado com as condições experimentais determinadas na Tabela 16, a melhor condição testada (C03) foi ensaiada com a menor concentração de H_2O_2 (290 Mm) e a maior concentração de íons ferrosos (25 mM). Sendo essa a combinação mais eficiente dos reagentes Fenton para os testes realizados nessa pesquisa.

5.3.3 Análise estatística

Com base em um planejamento estatístico pode-se conduzir os experimentos planejados de forma apropriada com intuito de coletar dados para testar ou validar um modelo. As análises estatísticas desses dados ajudam na construção de conclusões e/ou recomendações para solução das hipóteses.

Para a Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) propôs-se a construção de um planejamento fracionário para estudar o comportamento de três fatores (H_2O_2 , Fe^{2+} e AO). Nesses experimentos os k fatores são avaliados com a metade de ensaios previstos para o fatorial 2^k , como demonstrado na Equação 23:

$$2^{k-1} = 2^k 2^{-1} = 2^k / 2 \quad (\text{Eq. 23})$$

O planejamento fracionado 2^{3-1} proposto é uma meia-fração de um planejamento fatorial 2^3 . No primeiro planejamento são realizados quatro ensaios, enquanto no planejamento completo é feito o dobro de testes. A matriz codificada para o fatorial fracionado 2^{3-1} foi mostrada na Tabela 16, e os efeitos das interações entre os fatores analisados serão demonstrados na Tabela 28.

Tabela 28 – Efeitos fatorial dos fatores principais e entre as interações de 2ª e 3ª ordem.

Condição	Efeito principal				Efeito de 2ª ordem			Efeito de 3ª ordem
	I	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[AO]	[H ₂ O ₂]*[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]*[AO]	[Fe ²⁺]*[AO]	[H ₂ O ₂]*[Fe ²⁺]*[AO]
C01	+	-	-	+	+	-	-	+
C02	+	+	-	-	-	-	+	+
C03	+	-	+	-	-	+	-	+
C04	+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: o próprio autor.

Considerando o elemento identidade (I) positivo para todas as condições, temos que I é igual a interação de 3ª ordem entre os fatores [H₂O₂]*[Fe²⁺]*[AO]. A partir deste mesmo princípio, nota-se a semelhança entre as interações de [H₂O₂] e [Fe²⁺]*[AO], de [Fe²⁺] e [H₂O₂]*[AO] e por fim, [AO] e [H₂O₂]*[Fe²⁺].

Isso ocorre, pois, em planejamentos fatoriais fracionários todo efeito tem um par associado. Para o fracionário 2³⁻¹ estudado, cada um dos efeitos principais possui um par associado correspondente de 2ª ordem que não pode ser desassociado. Ou seja, ao analisar a significância de um efeito principal automaticamente será analisado o efeito associado de 2ª ordem e não será possível distinguir a relevância entre os efeitos analisados.

Dessa forma, serão analisados apenas os efeitos principais (H₂O₂, Fe²⁺ e AO), uma vez que, os efeitos de 2ª ordem estão atrelados a eles. Com isso, fez-se uma análise estatística com objetivo de consolidar a discussão apresentada referente aos dados da Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).

A variância da variável Y1 (Remoção percentual de DQO por oxidação) não foi analisada devido aos resultados apresentados. Nem todas as condições apresentaram remoção de DQO após a etapa de oxidação química, e por se tratar de uma quantidade reduzida de condições testadas a análise desta variável ficou comprometida.

Na Tabela 29 será apresentada a ANOVA para a variável dependente Y2 (Remoção percentual de DQO por oxidação) desconsiderando o efeito da curvatura.

Tabela 29 – Análise da variância (ANOVA) para variável Y2 (Remoção de DQO global) da Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário), sem o efeito da curvatura.

Fator	Somas quadráticas	GL	Médias quadráticas	F-calculado	P-valor
H ₂ O ₂ (mM)	71,77	1	71,77	7,84*	0,0188
Fe ²⁺ (mM)	5.198,60	1	5.198,60	567,78*	0,0000
AO (g)	136,45	1	136,45	14,90*	0,0032
Regressão	5.406,82	3	-	-	-
Falta de ajuste	90,26	1	90,26	9,86*	0,0105
Erro puro	91,56	10	9,16	-	-
Resíduos	181,82	11	-	-	-
Total	5.588,64	14	-	-	-

Variação explicada (R^2)= 0,9675
Máxima variação explicável= 0,9836
*Fatores significativos

Fonte: o próprio autor.

A falta de ajuste apresentou grau de liberdade igual 1,0 em função do número reduzido de interações testadas. Por esse motivo, a verificação da curvatura não pode ser realizada, admitindo o ajuste linear para análise do modelo apresentado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O teste F pode ser utilizado para verificar a falta de ajuste do modelo. A falta de ajuste é analisada de acordo com o valor F-calculado comparado a um valor de F-tabelado correspondente. Para a variável resposta Y2 (Remoção percentual de DQO por oxidação) o F-tabelado obtido foi de 4,96.

Para esse cenário o F-calculado (9,86) foi maior do que o F-tabelado (4,96). Sabe-se que quanto maior é a diferença entre esses valores maior será a falta de ajuste do modelo. Mesmo com o elevado coeficiente de determinação do modelo (R^2 = 0,9675), a análise da variância e do teste F indicou que a falta de ajuste é significativa para a variável resposta.

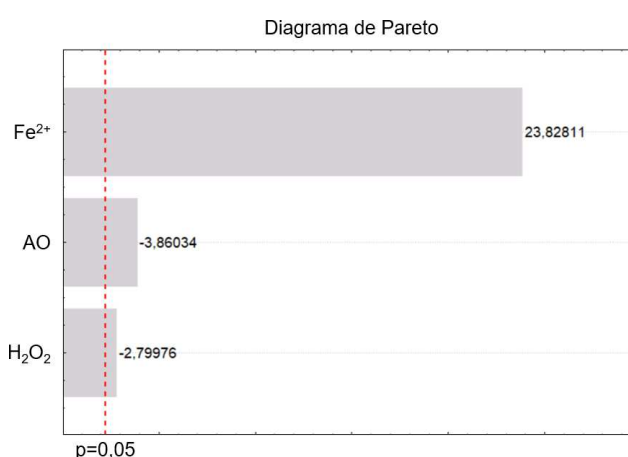
A máxima variação explicável (MVE) também pode denunciar a falta de ajuste do modelo proposto. Quanto maior é o valor do MVE (0,9836) menor é o erro aleatório, ou seja, maior será a precisão entre as respostas das réplicas dos ensaios realizados.

A Tabela 29 também permite a análise da relação entre os fatores e a variável resposta Y2. Conforme discorrido anteriormente, apenas os efeitos principais foram considerados em função da disposição dos efeitos do planejamento

fatorial fracionário 2^{3-1} e de apenas dois graus de liberdade disponíveis.

Todos os três fatores testados (H_2O_2 , Fe^{2+} e AO) foram significativos. Fatores em que o valor de F-calculado é mais de 10 vezes maior do que o valor de F-calculado mostram-se mais influentes, isso indica que o Fe^{2+} (F-calculado= 567,78) é o fator de destaque. O diagrama de Pareto mostrado na Figura 10 reforça a ordem de importância entre os fatores testados e destaca o efeito positivo do Fe^{2+} , seguido pelo AO e por fim, o H_2O_2 .

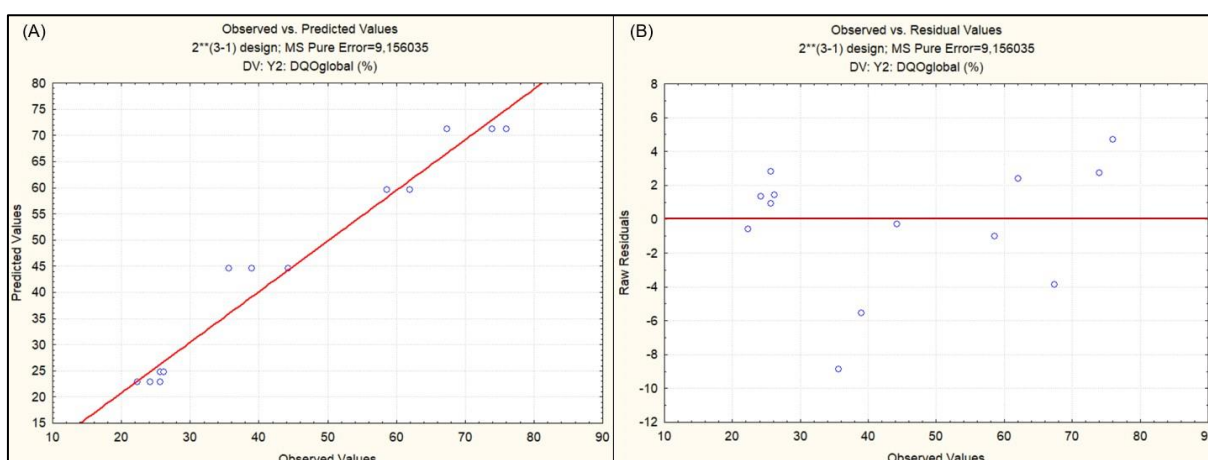
Figura 10 – Diagrama de Pareto dos fatores analisados (H_2O_2 , Fe^{2+} e AO) para variável Y2 (Remoção de DQO global) da Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário).



Fonte: o próprio autor.

Na Figura 11 serão apresentados a comparação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (a) e o gráfico de distribuição dos resíduos (b) para variável Y2.

Figura 11 – Gráfico dos valores observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para variável Y2 (Remoção de DQO global).



Fonte: o próprio autor.

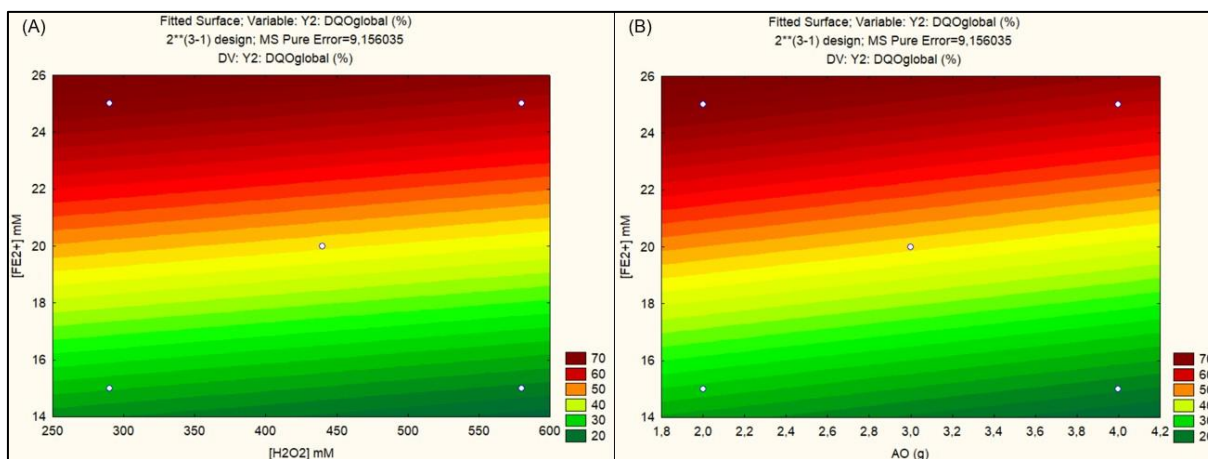
O gráfico apresentado na Figura 11a mostra que os pontos não estão dispersos ao entorno da reta inclinada calculada pelo modelo matemático. Assim, o modelo proposto não se mostra preditivo em função dos poucos pontos ensaiados, mesmo com o elevado R^2 (0,9675). No segundo gráfico, da Figura 11b, a disposição aleatória é notada ao redor de uma reta horizontal no eixo zero das ordenadas, indicando uma distribuição heterogênea dos dados.

Apenas o fator com maior importância segundo as análises e discussões anteriores será destacado: a dosagem de íons ferrosos. A importância desse reagente para a eficiência das duas etapas que constituem o processo Fenton foi comprovada estatisticamente.

Assim, a análise estatística aponta que para remoção global de matéria orgânica recalcitrante (Y2) a concentração molar dos íons ferrosos foi mais importante do que a concentração de H_2O_2 e a dosagem de AO. Ressalta-se que essa discussão se refere exclusivamente ao lixiviado utilizado e as condições experimentais testadas.

Na Figura 12 é apresentado o gráfico de contorno para a variável Y2. Os gráficos reforçam a relação entre a dosagem de ácido oxálico (a) e a concentração de peróxido de hidrogênio (b) com a concentração de Fe^{2+} em função da eficiência global de remoção de DQO.

Figura 12 – Gráfico de contorno do modelo testado para a variável Y2 (Remoção de DQO global).



Fonte: o próprio autor.

Ambos os gráficos mostram que as maiores remoções de matéria orgânica foram obtidas com as maiores dosagens de ferro (25 mM). O aumento da dosagem deste reagente está ligado ao ganho de eficiência do processo de

tratamento. Isso reforça a importância dos íons de ferro durante a etapa de oxidação química para formação dos radicais hidroxil e no decorrer da etapa de coagulação e sedimentação para precipitar junto à matéria orgânica restante (Deng; Englehardt, 2006; Teng et al., 2020).

Destaca-se que o aumento da dosagem de ferro está relacionado a maior participação da coagulação para remoção da matéria orgânica. O principal subproduto deste processo físico-químico é a produção de um lodo rico em ferro que necessita de tratamento e disposição adequada. Por esse motivo, não é indicado o uso de elevadas concentrações de ferro e várias alternativas são testadas para corrigir este problema (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A ocorrência das reações de Fenton em uma faixa de pH neutra é uma das formas de contornar essa problemática. Neste intervalo os íons férricos precipitam e inibem as reações de oxidação (Ahile et al., 2020b; De Luca; Dantas; Esplugas, 2014; Giannakis et al., 2016). A adição de quelantes químicos surge como uma ferramenta para permitir a solubilização do íons de Fe^{3+} por meio da formação de complexos Fe-Lig (GIANNAKIS et al., 2016; KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; POBLETE; PÉREZ, 2020). Deste modo, além do ganho operacional, a concentração de ferro pode ser aproveitada em sua totalidade e evita-se a produção de volumes elevados de lodo.

Portanto, a análise estática mostrou que o modelo linear não está adequado aos dados analisados devido ao número reduzido de ensaios realizados pelo planejamento fracionado escolhido. Todos os fatores testados (H_2O_2 , Fe^{2+} e AO) mostraram-se significativos, em especial a dosagem de ferro, para a remoção global de matéria orgânica de acordo com as condições experimentais testadas.

Em razão da complexidade dos processos químicos e físico-químicos que constituem o processo Fenton e a variabilidade da matriz do lixiviado utilizado o desenvolvimento de modelos preditivos para dosagem de reagentes não se mostra adequado para lixiviados oriundos de aterros sanitários.

5.4 DISCUSSÕES GERAIS

Neste tópico será feita uma compilação com os principais resultados

obtidos durante a Etapa 01 (Pesquisa Exploratória) e a Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário). Durante a Fase 01 (Razão Molar) da primeira etapa, somente as condições testadas com pH reacional de 7,0 apresentaram remoção de matéria orgânica durante a etapa de oxidação química do processo Fenton com adição de ácido oxálico e EDTA.

Na Fase 02 (Faixa de Dosagem) foi confirmado o desempenho superior das condições ensaiadas com ácido oxálico em comparação com as condições testadas com o uso de EDTA em função da remoção percentual de DQO. A consolidação de um dos principais parâmetros operacionais, o tempo de reação, foi feita na Fase 03 (Tempo de Reação).

Nesta fase, comprovou-se a eficácia dos 120 minutos determinados para a duração da etapa de oxidação química. Por fim, na Etapa 02 fez-se um planejamento fracionado para testar os seguintes fatores: as concentrações de H_2O_2 (mM), de Fe^{2+} (mM) e a dosagem de AO (g).

Nesta sequência de ensaios, obteve-se a remoção máxima de DQO por oxidação química (35,4%) e global (74,2%). A remoção de DQO por oxidação sob pH 7,0 pode ser um indicativo da eficiência da adição de AO durante essa etapa. Os complexos Fe-AO reagiram com o H_2O_2 disponível para formação dos radicais hidroxil e a oxidação química dos compostos refratários.

A dosagem de íons ferrosos mostrou-se como o fator mais significativo estatisticamente. Houve um ganho de eficiência no processo Fenton modificado com AO, visto que, obteve-se um elevado índice de remoção de DQO global (74,2%) para uma baixa concentração de ferro utilizada (25 mM).

Esses pontos são evidenciados quando os resultados obtidos durante a Etapa 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) são comparados com outros autores que também induziram as reações de Fenton em pH sob intervalos próximos à neutralidade.

6 CONCLUSÕES

A aplicação do processo Fenton sob pH 7,0 com adição de ácido oxálico provou-se eficiente para a degradação de matéria orgânica recalcitrante, com rendimento máximo de 72,4% de remoção de DQO. Conforme as condições testadas dentre as etapas 01 (Pesquisa Exploratória) e 02 (Planejamento Fatorial Fracionário) executadas neste trabalho obtiveram-se algumas considerações a respeito do uso dos quelantes químicos durante a etapa de oxidação química.

Utilizou-se o EDTA como agente quelante em pH 5,0 e o seu uso não favoreceu a remoção de matéria orgânica durante a oxidação química. Em pH 7,0 registrou-se uma remoção máxima de DQO por oxidação de 18,7% e máxima de DQO global de 21,9%. Em ambos os casos foram utilizadas as mesmas dosagens de reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2 = 580 \text{ mM}$ e $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mM}$) e as condições testadas não apresentaram resultados satisfatórios.

A adição de ácido oxálico ao processo Fenton com pH reacional de 5,0, não contribuiu para otimizar o desempenho da remoção de compostos refratários durante a etapa de oxidação química. No entanto, em pH 7,0 obteve-se uma remoção máxima de DQO global de 72,4%, sendo 35,4% durante a etapa de oxidação. Esses resultados foram obtidos para as seguintes dosagens de reagentes: $\text{H}_2\text{O}_2 = 290 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mM}$ e $\text{AO} = 2,0 \text{ g}$.

Destaca-se que para o lixiviado testado, o percentual máximo de remoção de matéria orgânica foi alcançado com a menor concentração de peróxido de hidrogênio (290 mM) e a maior concentração de íons ferrosos (25 mM). Bons índices de remoção de DQO foram obtidos com baixas concentrações de íons ferrosos, quando comparado a outros autores.

Devido a variabilidade da matriz do lixiviado, em consequência da sazonalidade e das alterações climáticas, o desenvolvimento de modelos preditivos para a dosagem dos reagentes não é adequada. As condições experimentais devem ser determinadas experimentalmente em função das singularidades do lixiviado a ser tratado.

O sistema de tratamento composto por um pré-tratamento biológico seguido pelo processo Fenton com adição de ácido oxálico sob pH 7,0 apresentou remoção dos parâmetros físico-químicos controlados. Houve oxidação biológica do nitrogênio amoniacal e a remoção dos compostos aromáticos por oxidação química

e coagulação/floculação e sedimentação. Ajustes nas dosagens dos reagentes e a adição de luz ultravioleta visível (UV/VIS) durante as reações de Fenton apresentam-se como sugestões para o aprimoramento do sistema de tratamento.

Portanto, a inclusão de ácido oxálico durante o processo Fenton otimizou a etapa de oxidação química. Provavelmente os complexos Fe-AO reagiram com o H_2O_2 disponível para formação de radicais hidroxil e a degradação da matéria orgânica em pH reacional de 7,0. Com isso, nota-se o ganho operacional com a redução do volume de ácidos e bases utilizados para a correção do pH do lixiviado dentre as etapas do processo Fenton e o acréscimo da eficiência da etapa de oxidação química.

REFERÊNCIAS

- ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; BASHIR, M. J. K. Application of Response Surface Methodology (RSM) for Optimization of Semi-Aerobic Landfill Leachate Treatment Using Ozone. **Sewage and Landfill Leachate: Assessment and Remediation of Environmental Hazards**, p. 225–246, 2016.
- AHILE, U. J. et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. **Science of the Total Environment**, v. 710, 2020c.
- AHILE, U. J. et al. Are iron chelates suitable to perform photo-Fenton at neutral pH for secondary effluent treatment? **Journal of Environmental Management**, v. 278, 2021.
- AHILE, U. J. et al. Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. October 2019, p. 101320, 2020a.
- AHILE, U. J. et al. Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 2020b.
- ALFAIA, R. G. S. M. et al. Coagulation/flocculation as a pretreatment of landfill leachate for minimizing fouling in membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 159, n. June 2018, p. 53–59, 2019.
- ALSHAMERI, A. et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, n. August, p. 83–93, 2018.
- ALUKO, O. O.; SRIDHAR, M. K. C. Evaluation of leachate treatment by trickling filter and sequencing batch reactor processes in Ibadan, Nigeria. **Waste Management and Research**, v. 31, n. 7, p. 700–705, 2013.
- ALZAMORA, B. R.; BARROS, R. T. DE V. Review of municipal waste management charging methods in different countries. **Waste Management**, v. 115, p. 47–55, 2020.
- AMARAL, M. C. S. et al. Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 51, n. 8, p. 640–649, 2016.
- AMIRI, A.; SABOUR, M. R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment. **WASTE MANAGEMENT**, 2014.
- ANQI, T. et al. Review on landfill leachate treatment methods. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 565, n. 1, 2020.

ASSOU, M. et al. Landfill leachate treatment by a coagulation–flocculation process: effect of the introduction order of the reagents. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 46, p. 21817–21826, 2016.

BAAWAIN, M. S. et al. Residents' concerns and attitudes towards municipal solid waste management: Opportunities for improved management. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 24, n. 1, p. 93–106, 2019.

BABAEI, S.; SABOUR, M. R.; MOFTAKHARI ANASORI MOVAHED, S. Combined landfill leachate treatment methods: an overview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 42, p. 59594–59607, 2021.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BADERNA, D.; CALONI, F.; BENFENATI, E. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. **Environment International**, v. 122, n. November, p. 21–30, 2019.

BAKHSHOODEH, R. et al. Compost leachate treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 105, p. 7–14, 2017.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. Campinas/SP. Editora da Unicamp, 2001.

BATOOL, A.; SALEH, T. A. Removal of toxic metals from wastewater in constructed wetlands as a green technology; catalyst role of substrates and chelators. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 189, n. November 2019, 2020.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Brasília: Presidência da República, 2010.

BRASIL. Lei nº 2305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Seção 1, Brasília, D.F. pt. 1, p.01, 23 dez. 2010.

BRILLAS, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 284, n. November 2021, p. 120290, 2022.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BUETTNER, G. R.; DOHERTY, T. P.; PATTERSON, L. K. 1-S2.0-0014579383806954-Main.Pdf. v. 158, n. 1, p. 0–3, 1983.

BUTLER, J.; HALLIWELL, B. Reaction of iron-EDTA chelates with the superoxide radical. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 218, n. 1, p. 174–178, 1982.

BUTT, T. E. et al. Literature review of baseline study for risk analysis - The landfill leachate case. **Environment International**, v. 63, p. 149–162, 2014.

CHANG, H. et al. High-efficiency nutrients reclamation from landfill leachate by microalgae *Chlorella vulgaris* in membrane photobioreactor for bio-lipid production. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 374–381, 2018.

CHEN, Y. et al. Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton's reagent advanced oxidation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 1, p. 189–193, 2014.

CHRISTENSEN, J. B. et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 125–135, 1998.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. November 2018, p. 110–116, 2019.

DA COSTA, F. M. et al. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v. 76, p. 606–613, 2018.

DE LAAT, J. et al. Effect of some parameters on the rate of the catalysed decomposition of hydrogen peroxide by iron(III)-nitrilotriacetate in water. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5654–5664, 2011.

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.

DE, S.; HAZRA, T.; DUTTA, A. Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 2, 2019.

DENG, F. et al. Tripolyphosphate-assisted electro-Fenton process for coking wastewater treatment at neutral pH. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 12, p. 11928–11939, 2019.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 334–340, 2007.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 2006.

DHAMSANIYA, M. et al. A review of the techniques for treating the landfill leachate. **Materials Today: Proceedings**, v. 77, p. 358–364, 2023.

DOGARIS, I.; AMMAR, E.; PHILIPPIDIS, G. P. Prospects of integrating algae technologies into landfill leachate treatment. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 3, 2020.

DONG, J. et al. The environmental cost of recovering energy from municipal solid waste. **Applied Energy**, v. 267, n. December 2019, p. 114792, 2020.

DOS SANTOS, Marisa Morita. **Fenton e Foto-Fenton Solar aplicados ao tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário com Pré-Tratamento Biológico**. 2022. 116p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia e Urbanismo, Saneamento e Recursos Hídricos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

DOUMIC, L. I. et al. 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.

EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental impacts of solid waste landfilling. **Journal of Environmental Management**, v. 50, n. 1, p. 1–25, 1997.

ENGELMANN, M. D. et al. Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron. **BioMetals**, v. 16, n. 4, p. 519–527, 2003.

ERABEE, I. K. et al. Adsorptive Treatment of Landfill Leachate using Activated Carbon Modified with Three Different Methods. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, n. 4, p. 1083–1095, 2018.

FAN, H. JUNG et al. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1–3, p. 25–37, 2006.

FANG, D. et al. Recent Advances of Landfill Leachate Treatment. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 101, n. 4, p. 685–724, 2021.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 3, p. 237–243, 2008.

FARINELLI, G. et al. Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 483–495, 1973.

FENG, X. et al. A novel process for landfill leachate pretreatment using hydrodynamic cavitation combined with potassium ferrate oxidation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 97, n. 9, p. 2537–2546, 2022.

FENTON, H. J. H. OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESENCE OF IRON. 899 LXXXII.-Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERNANDES, A. et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 166–172, 2013.

GAO, J. et al. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 1, p. 93–122, 2015.

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117639, 2019.

GENG, H. et al. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives. **Environmental Pollution**, v. 266, 2020.

GEORGI, A. et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 1–2, p. 26–36, 2007.

GIANNAKIS, S. et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 199–223, 2016.

GOI, A. et al. Fenton Process for Landfill Leachate Treatment : Evaluation of Biodegradability and Toxicity. n. January, p. 46–53, 2010.

GUISEN, H.; TURAN, M. Treatment of sanitary Landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's Oxidation. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 5, p. 627–636, 2004.

HASHISHO, J. et al. Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 55, p. 249–256, 2016.

HASLINA, H. et al. Landfill Leachate Treatment Methods and Its Potential for Ammonia Removal and Recovery - A Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1051, n. 1, p. 012064, 2021.

HASSAN, G. K. et al. Remediation of ammonia-stripped sanitary landfill leachate by integrated heterogeneous Fenton process and aerobic biological methods. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2021.

HE, Y. et al. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 802–821, 2019.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 2009.

HUA, J.; HUANG, M. Heterogeneous Fenton-like degradation of EDTA in an aqueous solution with enhanced COD removal under neutral pH. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 11, p. 2432–2440, 2020.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HUANG, W. et al. Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 1952–1959, 2013.

HUDA, N. et al. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process parameters and optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 75–81, 2017.

HUO, X. et al. A direct Z-scheme oxygen vacant BWO/oxygen-enriched graphitic carbon nitride polymer heterojunction with enhanced photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, n. July 2020, p. 126363, 2021.

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2893–2900, 2005.

JONES, M. N.; BRYAN, N. D. Colloidal properties of humic substances. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 1, p. 1–48, 1998.

KAMARUDDIN, M. A. et al. An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 35, p. 26988–27020, 2017.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786–2790, 2000.

KHAJOUEI, G. et al. Treatment of composting leachate using electro-Fenton process with scrap iron plates as electrodes. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 8, p. 4133–4142, 2019.

KJELDSEN, P. et al. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 324, p. 37–41, 2002.

KLAMERTH, N. et al. 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, n. 2, p. 833–840, 2013.

KOCHANY, J.; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation-A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 248–254, 2009.

KRISHNAN, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; NIDHEESH, P. V. An overview of chelate modified electro-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107183, 2022a.

KRISHNAN, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; NIDHEESH, P. V. An overview of chelate modified electro-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 2022b.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. HUNG; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 1, p. 35–57, 2006.

LEBRON, Y. A. R. et al. A survey on experiences in leachate treatment: Common practices, differences worldwide and future perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. March, 2021.

LEE, C.; SEDLAK, D. L. A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 311, n. 1–2, p. 1–6, 2009.

LEE, J.; KIM, J.; CHOI, W. Oxidation on zerovalent iron promoted by polyoxometalate as an electron shuttle. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 3335–3340, 2007.

LI, X. et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 492–506, 2018.

LI, Y.; BACHAS, L. G.; BHATTACHARYYA, D. Kinetics Studies of Trichlorophenol Destruction by. v. 22, n. 6, p. 756–771, 2005.

LIU, Z. P. et al. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. **Waste Management**, v. 41, p. 111–118, 2015.

LÓPEZ-VINENT, N. et al. Improvement of the photo-Fenton process at natural condition of pH using organic fertilizers mixtures: Potential application to agricultural reuse of wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 290, n. September 2020, 2021.

LÓPEZ-VINENT, N. et al. Role of sunlight and oxygen on the performance of photo-Fenton process at near neutral pH using organic fertilizers as iron chelates. **Science of the Total Environment**, v. 803, 2022.

LUCENA, L. G. et al. Multivariate optimization of solar photo-fenton process for chemical oxygen demand removal in landfill leachate treatment. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 3, p. 499–507, 2018.

LUO, H. et al. Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135468, 2020.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, 2021.

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

MASLIY, V. D.; SELYUKOV, A. V; SKURLATOV, Y. I. Applying Hydrogen Peroxide for Oxidizing Underground Water Iron. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 17, p. 527–531, 2009.

MATTHEWS, R.; WINSON, M.; SCULLION, J. Treating landfill leachate using passive aeration trickling filters; effects of leachate characteristics and temperature on rates and process dynamics. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2557–2564, 2009.

MEHMOOD, M. K. et al. In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 10, p. 2741–2744, 2009.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, 2014.

MONDAL, B.; WARITH, M. A. Use of shredded tire chips and tire crumbs as packing media in trickling filter systems for landfill leachate treatment. **Environmental Technology**, v. 29, n. 8, p. 827–836, 2008.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 89–101, 2013.

NANDA, S.; BERRUTI, F. Municipal solid waste management and landfilling technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1433–1456, 2021.

NATH, A.; DEBNATH, A. A short review on landfill leachate treatment technologies. **Materials Today: Proceedings**, v. 67, n. 2022, p. 1290–1297, 2022.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

NORVELL, W. A.; LINDSAY, W. L. Reactions of EDTA Complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 33, n. 1, p. 86–91, 1969.

OLIVEIRA, L. F.; SILVA, S. M. C. P.; MARTINEZ, C. B. R. Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asian clam *Corbicula fluminea* via biomarkers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 103, n. 1, p. 17–23, 2014.

OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 901–905, 2003.

PAPOUTSAKIS, S. et al. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 303–304, p. 1–7, 2015.

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. 1, p. 1–84, 2006.

PISHARODY, L. et al. Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective treatment by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

POBLETE, R. et al. Use of vinasse and coffee waste as chelating agent of photo-Fenton landfill leachate treatment. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, v. 30, n. 2, p. 5037–5046, jan. 2023.

POBLETE, R.; PÉREZ, N. Use of sawdust as pretreatment of photo-Fenton process in the depuration of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 253, 2020.

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

PUROHIT, D. N.; SOGANI, N. C. Effect of substitution on the stabilities of copper chelates of hydroxytriazenes. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 20, n. 3, p. 206–209, 1965.

RÄMÖ, J.; SILLANPÄÄ, M. Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 9, n. 3, p. 191–195, 2001.

REBOLLEDO, L. P. et al. Efficiency of combined processes coagulation/solar photo Fenton in the treatment of landfill leachate. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 7, p. 1–16, 2019.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, v. 197, 2021.

RIBERA-PI, J. et al. Decreasing environmental impact of landfill leachate treatment by MBR, RO and EDR hybrid treatment. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 42, n. 22, p. 3508–3522, 2021.

ROCCAMANTE, M. et al. New approaches to solar Advanced Oxidation Processes for elimination of priority substances based on electrooxidation and ozonation at pilot plant scale. **CATALYSIS TODAY**, v. 355, n. SI, p. 844–850, 2020.

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço Rodrigues. **Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário**. 219 páginas. Tese de doutorado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

SAWAITTAYOTHIN, V.; POLPRASERT, C. Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 565–570, 2007.

SCOTT, J. et al. Landfill management, leachate generation, and leach testing of solid wastes in Australia and overseas. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 239–332, 2005.

SEIBERT, D. et al. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 2017.

SEOL, Y.; JAVANDEL, I. Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems. **Chemosphere**, v. 72, n. 4, p. 537–542, 2008.

SERAGHNI, N. et al. Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, n. iii, 2012.

SHADI, A. M. H. et al. Electroflotation treatment of stabilized landfill leachate using titanium-based electrode. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 8, p. 2425–2440, 2021.

SHAIDA, M. A. et al. Critical analysis of the role of various iron-based heterogeneous catalysts for advanced oxidation processes: A state of the art review. **JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS**, v. 374, mar. 2023.

SIDDIQI, S. A. et al. A critical review of the recently developed laboratory-scale municipal solid waste landfill leachate treatment technologies. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, n. PA, p. 102011, 2022.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 81–88, 2013.

SLACK, R. J.; GRONOW, J. R.; VOULVOULIS, N. Household hazardous waste in municipal landfills: Contaminants in leachate. **Science of the Total Environment**, v. 337, n. 1–3, p. 119–137, 2005.

STRAUB, K. L.; BENZ, M.; SCHINK, B. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 34, n. 3, p. 181–186, 2001.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Iron(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322–327, 1992.

TABRIKA, I. et al. Optimization of tomato waste composting with integration of organic feedstock. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 45, p. 64140–64149, 2021.

TAKAHASHI, R. et al. Biodegradabilities of ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) and other chelating agents. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 61, n. 11, p. 1957–1959, 1997.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I. U. A field investigation of the quantity and quality of.pdf. 2002.

TENG, C. et al. Characterization and treatment of landfill leachate: A review. **Water Research**, v. 203, 2021.

TENG, C. et al. Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during Fenton oxidation process using spectroscopic analyses. **Environmental Pollution**, v. 256, 2020.

TORRETTA, V. et al. Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 1, p. 1–39, 2017.

UKUNDIMANA, Z. et al. Anodic Oxidation of Effluents from Stages of MBR-UF Municipal Landfill Leachate Treatment Plant. **Environmental Engineering Science**, v. 37, n. 10, p. 702–714, 2020.

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, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

WANG, K. et al. Treatment of landfill leachate using activated sludge technology: A review. **Archaea**, v. 2018, 2018.

WANG, Y. et al. Photodegradation of sulfadiazine by goethite-oxalate suspension under UV light irradiation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3527–3532, 2010.

WANG, Z. et al. Effect of chelators on the production and nature of the reactive intermediates formed in Fe(II) activated peroxydisulfate and hydrogen peroxide processes. **Water Research**, v. 164, p. 114957, 2019.

WEI, C. S. et al. Assessment of the Fe^{3+} -EDTA complex in UV-Fenton-Like processes: The degradation of methylene blue. **Applied Mechanics and Materials**, v. 675–677, p. 395–400, 2014.

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

WU, C. et al. A review of the characteristics of Fenton and ozonation systems in landfill leachate treatment. **Science of the Total Environment**, v. 762, p. 143131, 2021.

XU, J. et al. Optimization of Fenton treatment process for degradation of refractory organics in pre-coagulated leachate membrane concentrates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 674–680, 2017.

XUE, Y. et al. Comparison of the performance of waste leachate treatment in submerged and recirculated membrane bioreactors. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 102, p. 73–80, 2015.

YAO, F. et al. Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode: Factors, kinetics, and mechanism. **Water Research**, v. 157, p. 191–200, 2019.

YE, Z. et al. Expanding the application of photoelectro-Fenton treatment to urban wastewater using the Fe(III)-EDDS complex. **Water Research**, v. 169, 2020.

YE, Z. et al. Treatment of landfill leachate using electrochemically assisted UV/chlorine process: Effect of operating conditions, molecular weight distribution and fluorescence EEM-PARAFAC analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 508–516, 2016.

YOSHIDA, Y.; FURUTA, S.; NIKI, E. Effects of metal chelating agents on the oxidation of lipids induced by copper and iron. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Lipids and Lipid Metabolism**, v. 1210, n. 1, p. 81–88, 1993.

YUAN, Z.; VANBRIESEN, J. M. Bacterial growth yields on EDTA, NTA, and their biodegradation intermediates. **Biodegradation**, v. 19, n. 1, p. 41–52, 2008.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; JÜRG, H. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 2, p. 313–319, 1992.

ŽGAJNAR GOTVAJN, A.; ZAGORC-KONCAN, J.; COTMAN, M. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 269–275, 2011.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 618–623, 2006.

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

ZHANG, X. et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 251–262, 2014.

ZHANG, Y. et al. A highly efficient flow-through electro-Fenton system enhanced with nitrilotriacetic acid for phenol removal at neutral pH. **Science of the Total Environment**, v. 697, 2019.

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. September 2018, p. 436–450, 2019.

ZHOU, T. et al. Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 294–301, 2013.

ZHOU, Y. et al. Chelating agents enhanced CaO_2 oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe^{3+} and reuse of ferric sludge as a source of catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 638–645, 2017.