

Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados

Solar photo-Fenton process for the treatment of landfill leachate

- **Data de entrada:**
28/09/2014
- **Data de aprovação:**
01/04/2015

Larissa Granjeiro Lucena* | Elisângela Maria Rodrigues Rocha

DOI 10.4322/dae.2014.152

Resumo:

O tratamento de lixiviados de aterros sanitários é considerado um dos maiores desafios em termos de poluição das águas e gestão dos resíduos sólidos. Pesquisadores buscam aprimorar processos convencionais e otimizar novas tecnologias de tratamento. Nesse contexto, os processos fotocatalíticos solares são capazes de aproveitar a elevada incidência da radiação solar e potencializar os processos de despoluição ambiental; entre eles, o processo foto-Fenton destaca-se pela eficiência na redução de carga orgânica recalcitrante. O presente estudo objetivou a identificação das variáveis que influenciam a reação, da relação entre elas e da maneira como influenciam o processo foto-Fenton solar. Realizou-se uma revisão das variáveis pH, concentração e razão dos reagentes, temperatura, intensidade de radiação solar e tempo de reação, sendo etapa decisiva para a otimização do processo e eficiência do tratamento.

Palavras-chave: Lixiviados de aterros sanitários. Processo foto-Fenton solar. Variáveis interferentes.

Abstract:

Treatment of landfill leachate is considered one of the greatest challenges in terms of water pollution and solid waste management. Researchers seek to improve conventional processes and optimize new technologies of treatment. In this context, solar photocatalytic processes are able to take advantage of the high incidence of solar radiation and enhance the environmental remediation processes. Among them, the photo-Fenton process stands out for its efficiency in reducing recalcitrant organic load. This study aims to identify the variables that influence the reaction, the relationships between them, and how they affect the solar photo-Fenton process. A review of the variables pH, concentration and ratio of reagents, temperature, solar radiation intensity and reaction time was performed, consisting in a decisive step for optimizing the process and efficiency of treatment.

Keywords: Landfill leachate. Solar photo-Fenton process. Intervening variables.

Larissa Granjeiro Lucena

Engenheira ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da mesma universidade – área de concentração: Saneamento Ambiental.

Elisângela Maria Rodrigues Rocha

Engenheira sanitária pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutora em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Professora adjunta da UFPB.

*Endereço para correspondência:

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, 58051-900
João Pessoa – PB, Brasil. Telefone: (83) 3216-7355
E-mail: larissa_lucena05@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, moléculas denominadas xenobióticas são introduzidas no meio ambiente. Compreendem vários tipos de compostos aplicados na indústria química e de materiais, como agrotóxicos, corantes, fármacos e polímeros, podendo ser tóxicos a sistemas biológicos e/ou recalcitrantes, uma vez que não fazem parte do conjunto de moléculas produzidas pelo metabolismo evolutivo que propicia a vida na Terra (GAYLARDE; BELLINASSO; MANFIO, 2005). Desse modo, a recalcitrância em lixiviados de aterros sanitários está associada à presença de substâncias que oferecem dificuldade à biodegradação, que pode estar relacionada à estrutura química complexa de tais substâncias, ação tóxica de determinados compostos químicos sobre os microrganismos ou interações entre compostos químicos, gerando produtos não acessíveis à biodegradação (MORAIS, 2005).

Pesquisas nesse âmbito são relevantes, tendo em vista que a remoção de substâncias recalcitrantes no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-la eficientemente. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são empregados por meio de técnicas capazes de eliminar compostos resistentes aos tratamentos primário (físico e químico) e secundário (biológico), podendo ser aplicados a compostos inorgânicos ou orgânicos (biodegradáveis ou não) (PASCOAL et al., 2007).

Huang, Dong e Tang (1993) discutiram as vantagens e desvantagens dos POAs e sugeriram que os métodos como o processo Fenton são as tecnologias mais promissoras para o tratamento de efluentes. Deng (2006) e Umar, Aziz e Yusoff (2010), por meio de revisões de literatura, concluíram que o processo Fenton é uma tecnologia importante e competitiva para o tratamento ou pré-tratamento de lixiviados, em virtude das suas vantagens econômicas e ambientais.

O foto-Fenton, por sua vez, apresenta vantagens sobre o processo Fenton, entre as quais, podem-se citar a aplicabilidade da luz solar como fonte de energia para o sistema (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006), a maior geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), devido à combinação do reagente Fenton com a radiação ultravioleta (UV), além da menor utilização do reagente ferro e menor geração de lodo (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Além disso, sua eficiência já pôde ser comprovada com relação a outros POAs, como constataram Primo, Rivero e Ortiz (2008), que estudaram a eficiência de vários POAs em termos de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de lixiviados de aterro sanitário e concluíram que a ordem crescente de eficiência dos processos foi: $\text{UV} < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fenton} (\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2) < \text{Fenton-like} (\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2) < \text{foto-Fenton} (\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2)$. Estudos de otimização do processo foto-Fenton solar aplicados ao tratamento de lixiviados são ainda escassos e necessários.

O presente trabalho é uma possibilidade de ampliar o conhecimento relacionado com a fotocatalise solar: aplicação no tratamento de efluentes recalcitrantes. Objetivou-se estudar as variáveis interferentes no processo foto-Fenton solar aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, a partir da identificação das variáveis que influenciam a reação, da relação entre elas e da maneira como influenciam o processo foto-Fenton, em termos de remoção da carga orgânica recalcitrante.

REVISÃO DE LITERATURA

Lixiviados de aterros sanitários

Lixiviados são definidos como o efluente aquoso escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro. Carreado pela água da chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, o chorume se transforma em uma matriz aquosa de extrema complexidade, apresentando em sua composição altos teores de compostos

orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDEN et al., 2002; MORAIS, 2005; RENO et al., 2008).

Lixiviados de aterros sanitários podem provocar danos ambientais significativos e de difícil remoção ao atingir o lençol freático ou mesmo as águas superficiais, podendo contaminar o solo e o ar, por meio de emissões de gases voláteis (SILVA, 2009). Desse modo, possuem uma composição complexa, contendo uma vasta gama de compostos provenientes dos mais variados tipos de resíduo resultantes das atividades da sociedade moderna. Christensen et al. (2001) apresentaram uma classificação de quatro grupos de poluentes principais constituintes de lixiviados:

- matéria orgânica dissolvida: expressa pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), DQO ou Carbono Orgânico Total (COT), incluindo ácidos fólicos e húmicos;
- macrocomponentes inorgânicos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- ;
- metais pesados: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn;
- Compostos Orgânicos Xenobióticos (COXs): presentes em concentrações relativamente baixas nos lixiviados, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados.

Outros elementos em baixíssimas concentrações também podem ser encontrados, tais como: boro, arsênio, bário, lítio, selênio, mercúrio e cobalto. Análises microbiológicas demonstram a presença de um número significativo de bactérias no chorume, sendo mais comuns: bactérias acetogênicas, metanogênicas e desnitrificantes, além de coliformes (CHRISTENSEN et al., 2001; HALE BOOTHE et al., 2001).

Os principais fatores que influenciam a composição do lixiviado em células de aterros sanitários estão relacionados no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais fatores que influenciam a composição dos lixiviados de aterros sanitários.

Características do resíduo	Composição; densidade; granulometria; umidade; idade do resíduo; pré-tratamento.
Condições ambientais	Geologia; regime pluviométrico; temperatura; clima.
Características do aterro	Aspectos construtivos das células; balanço hídrico; grau de compactação dos resíduos; propriedades do terreno; codisposição de resíduos líquidos; irrigação; recirculação.
Processos internos	Hidrólises; adsorção; biodegradação; especiação; dissolução; diluição; redução; troca iônica; tempo de contato; partição; geração e transporte de gás.

Fonte: Adaptado de Kjeldsen et al. (2002), Morais (2005), Renou et al. (2008) e Gomes et al. (2009).

Quanto à classificação, apesar da grande variação da composição do lixiviado produzido nos diferentes aterros, o estado de degradação (relacionado com a idade do aterro) é considerado o parâmetro de classificação mais aceito (CHRISTENSEN et al., 2001). Na classificação recomendada por Baig et al. (1999), o chorume pode ser novo (jovem), intermediário ou estabilizado (antigo, maduro), sendo os valores de pH e as razões DBO_5/DQO e DQO/COT os principais parâmetros para a aplicação dessa metodologia de classificação (MORAIS, 2005). De acordo com Hermosilla, Cortijo e Huang (2009), lixiviados jovens (< 1-2 anos) apresentam, geralmente, uma razão $\text{DBO}_5/\text{DQO} > 0,6$, enquanto lixiviados antigos (> 10 anos) têm normalmente $\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0,3$, apresentando elevada fração de substâncias refratárias.

Analisando a constituição de lixiviados, pesquisas científicas revelaram a presença de compostos perigosos à saúde humana e ambiental, como refratários (fenóis, éster ftalato, bisfenol A, tolueno, benzeno), xenobióticos, metais potencialmente

tóxicos, amônia, fármacos, hormônios, pesticidas e dioxinas (KOH et al., 2004; RIBEIRO, 2001; ROCHA, 2010; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA, 2004). Vale salientar que lixiviados podem conter elevadas quantidades de matéria orgânica (tanto biodegradável quanto refratária), sendo, geralmente, a remoção de material orgânico um pré-requisito essencial para descarregar os lixiviados em corpos de água. Entre os efeitos deletérios dos corpos hídricos, tem-se a redução do oxigênio disponível no meio, podendo até levar à morte de seres vivos aquáticos, ocasionando impactos nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

Processos para tratamento de lixiviados

Quanto aos tipos, os processos de tratamento de lixiviados podem ser classificados em três grandes grupos: (a) transferência de lixiviados: recirculação e tratamento combinado com esgoto doméstico; (b) biodegradação: processos aeróbios, anaeróbios e facultativos, por meio de lodos ativados, lagoas de estabilização, filtros biológicos, *wetlands*, reatores anaeróbios, entre outros; e (c) métodos físico-químicos: oxidação química, precipitação química, adsorção, evaporação, coagulação/floculação/sedimentação, sedimentação/flotação, processos de separação por membranas, processos eletroquímicos, remoção de poluentes por arraste com ar (*air stripping*), entre outros (MORAIS, 2005; MORAVIA, 2010; RENO et al., 2008).

Durante muitos anos, os processos biológicos convencionais foram considerados as alternativas mais adequadas para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. A equipe do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), ao avaliar o tratamento de lixiviados de aterro sanitário em sistema de lagoas de estabilização, considerou desvantagens as dificuldades operacionais, a necessidade de grandes superfícies para a instalação dessas unidades de tratamento e as eficiências relativamente baixas alcançadas no tratamento (GOMES et al., 2009). A biodegradação pode apresentar um desempenho satisfatório

na remoção das frações nitrogenadas e matéria orgânica presentes nos lixiviados com elevadas relações DBO_5/DQO , preferencialmente maiores que 0,5. No entanto, não é tão eficaz para lixiviados com elevadas concentrações de materiais recalcitrantes, ou seja, baixas relações DBO_5/DQO e concentrações altas de ácidos húmicos e fúlvicos (RENO et al., 2008).

Métodos físico-químicos podem ser empregados como pré ou pós-tratamento para a complementação do tratamento biológico de lixiviados estabilizados (menos biodegradáveis), promovendo a transformação ou a remoção de compostos recalcitrantes. Os processos físicos, químicos e biológicos integrados contribuem para uma maior eficácia do tratamento. Muitos estudiosos avaliaram o tratamento do lixiviado por meio de processos conjugados como alternativa para a remediação desse efluente (DENG, 2007; MORAIS, 2005; MORAVIA, 2010; ROCHA, 2010; SASSANO, 2008).

Entre as novas tendências no tratamento de efluentes, alguns processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos, como é o caso dos lixiviados de aterro sanitário. Nesse sentido, destacam-se os POAs, empregados com excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes (MORAIS, 2005; MORAVIA, 2010).

As dificuldades de tratamento do lixiviado estão relacionadas com a presença de componentes tóxicos, como os íons metálicos (KARGI; PAMUKOGLU, 2003), além da elevada concentração de matéria orgânica (que pode ser expressa em DQO) e de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (OZTURK et al., 2003). Também deve ser ressaltado que cada aterro gera lixiviado com características particulares e que, no mesmo aterro, à medida que os resíduos permanecem maior tempo em processo de decomposição, suas características sofrem alterações consideráveis (MORAIS, 2005).

Otimizar o tratamento de lixiviados, a fim de reduzir os impactos negativos no meio ambiente, é um desafio dos dias de hoje, mas a complexidade de sua composição torna muito difícil formular recomendações gerais e exige pesquisas mais detalhadas, a fim de enquadrá-los em requisitos ambientais cada vez mais restritivos. Os vários métodos de tratamento oferecem vantagens e desvantagens, que devem ser bem avaliadas na proposição de alternativas de tratamento (RENOU et al., 2008; ROCHA, 2010).

Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Existe uma série de tecnologias de tratamento disponíveis no mercado. No entanto, levando em consideração que as matrizes de interesse são muitas vezes constituídas por substâncias com alta toxicidade e que destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, nos últimos anos uma nova tecnologia vem se difundindo e crescendo para o tratamento de águas, efluentes e remediação de solos: os POAs (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POAs são considerados as alternativas mais promissoras aos processos convencionais, devido à alta versatilidade e eficiência, uma vez que são capazes de degradar as moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou até a mineralização completa em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, especialmente os radicais $\bullet\text{OH}$ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Diante disso, podem-se citar como vantagens (NOGUEIRA; MODÉ, 2002; TEIXEIRA; JARDIM, 2004): mineralização de uma grande variedade de poluentes, não somente transferindo-os de fase; transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis; uso para degradação de compostos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida; aplicabilidade com outros processos (pré e pós-tratamento) ou tratamento *in situ*; em muitos casos, consumo menor de ener-

gia, acarretando menor custo. Podem-se também relacionar como algumas desvantagens desses processos (FLECK, 2003; KOH et al., 2004; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005): custos; formação de produtos intermediários, dependendo do tipo de fotocatalise; formação de lodo; dependência de controle do pH e uso de catalisadores; necessidade de proteção da saúde dos trabalhadores.

Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não irradiados. Os sistemas heterogêneos com irradiação ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ou sem irradiação (eletro-Fenton) se diferenciam dos sistemas homogêneos com ou sem irradiação (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, feixe de elétrons, ultrassom – US, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, UV/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/OH^- , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) devido à presença de catalisadores semicondutores (substâncias que catalisam a reação sem sofrer alteração química), enquanto, nos sistemas homogêneos, não existem catalisadores na forma sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Esses processos, se desenvolvidos adequadamente, podem resultar numa aplicação viável e competitiva (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Como exemplo, o *handbook* intitulado *Advanced photochemical oxidation processes*, publicado pela U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), em 1998, resume o desempenho e o custo de sistemas em escala comercial, escala-piloto e de bancada para POAs no tratamento de água contaminada, ar e solos, incluindo fotólise ultravioleta de vácuo (VUV), oxidação/UV, foto-Fenton etc.

Destacam-se as publicações quanto à aplicabilidade dos POAs na matriz e no local de estudo, como, por exemplo, POAs aplicados em fase gasosa (ALBERICI, 1996; LIU et al., 2013) e em solos (GAN; NG, 2012; HIGARASHI, 1999). Estudos em efluentes líquidos também foram investigados, tanto utilizando a luz solar (MALATO et al., 2009; POSTIGO et al., 2011; PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013; VILAR et al., 2011) quanto fonte luminosa artificial, com

o objetivo de mineralizar compostos (CHEN et al., 2013; SOUZA, 2011) ou desinfetar a água (MALATO et al., 2009). Além disso, foram avaliadas a toxicidade de intermediários (JARDIM; MORAES; TAKIYAMA, 1997), a interação de compostos orgânicos com metais (CAMPOS, 1988), a construção de fotorreatores (DUARTE et al., 2005), entre outros. Recentemente, vem ganhando espaço a otimização de POAs por meio de planejamento fatorial (GEWEHR et al., 2013; GHANBARZADEH LAK et al., 2012; LI et al., 2010; MORAVIA, 2010; WU et al., 2010b; ZHANG et al., 2009).

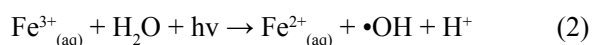
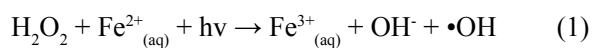
A maioria das reações fotocatalíticas utiliza radiação UV ou visível (VIS) para gerar $\bullet\text{OH}$ (NOGUEIRA; MODÉ, 2002), que é um radical extremamente reativo, porém altamente instável. Devido à sua alta reatividade, pode reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008) e é oxidante mais forte (potencial de oxidação: 2,8 V) que ozônio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Entre os POAs, tem-se o processo de fotocatalise solar, que utiliza a radiação proveniente do sol. Nesse processo, os fótons do espectro são absorvidos pelo catalisador e transferem sua energia para o sistema químico (ROCHA, 2010).

Processo foto-Fenton solar

Química do processo

O processo Fenton é um processo fotocatalítico solar em que há geração de radicais $\bullet\text{OH}$ a partir da decomposição catalítica do H_2O_2 em meio ácido, utilizando íons ferrosos (Fe^{2+}) como catalisadores (DANTAS, 2005). Segundo Chong et al. (2010) e Rocha (2010), a fotocatalise homogênea com reagente foto-Fenton combina o reagente de Fenton com a luz UV/VIS ($\lambda < 580 \text{ nm}$) (Equações 1 e 2).



A grande importância da luz solar está na promoção da fotólise do Fe^{3+} ou dos seus complexos pela ação da radiação UV/VIS, reduzindo os íons férricos ao número de oxidação inicial (Fe^{2+}), os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais $\bullet\text{OH}$ (CHONG et al., 2010). Com isso, o poder oxidativo do foto-Fenton é superior ao do Fenton (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008), visto que, quanto mais eficientemente esses radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (DEZOTTI, 2008).

A regeneração do Fe^{2+} por fotólise do Fe^{3+} garante que a concentração de ferro necessária para o processo seja muito inferior à do processo Fenton; conseqüentemente, a produção de lodo também reduz (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Essa situação minimiza os custos, tanto na quantidade de reagente utilizado quanto no tratamento e disposição final do lodo, o que torna esse processo mais interessante economicamente em relação ao processo Fenton convencional (ROCHA, 2010). De fato, Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) verificaram que, para a mesma remoção da DQO, o processo foto-Fenton necessitou de 32 vezes menos ferro do que o processo Fenton convencional, sendo a quantidade total de lodo reduzida de 25% para 1% do volume final de lixiviado tratado.

Os radicais $\bullet\text{OH}$ formados nas reações de fotólise são altamente reativos e iniciam a oxidação de substâncias orgânicas (RH) presentes no lixiviado, levando a uma mineralização de poluentes orgânicos (Equações 3 e 4) (KIM; VOGELPOHL, 1998).



O radical orgânico ($\text{R}\bullet$) gerado na Equação 3 reage imediatamente com o oxigênio dissolvido para produzir radicais peróxil ($\text{RO}_2\bullet$), que posteriormente iniciam o processo de oxidação por meio de uma cadeia de reações (KIM; VOGELPOHL, 1998).

Variáveis interferentes no processo

A otimização consiste em determinar as condições ótimas das variáveis interferentes em determinado processo, visando a atingir a eficiência máxima de remoção de algum poluente ou a minimização de algum parâmetro, como geração de lodo. O estudo das variáveis interferentes em um processo, por sua vez, é essencial para sua otimização, pois possibilita identificar as variáveis que influenciam a reação e a maneira como influenciam, assim como auxilia a compreender a relação entre as variáveis.

A taxa de oxidação química do poluente pelo processo foto-Fenton é limitada pela taxa de formação dos radicais $\bullet\text{OH}$, que é dependente principalmente da matéria orgânica presente, da quantidade de oxidante adicionado ao sistema (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), da quantidade de catalisador adicionado, da razão entre os reagentes e do pH da reação. Outras variáveis também interferem na eficiência do processo, mas possuem menor influência que as já citadas. Em geral, pode-se afirmar que as principais variáveis interferentes no processo foto-Fenton são as condições dos reagentes – as relações dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 – e as características da reação (pH, fluxo de radiação, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Esses parâmetros instauram a eficiência da reação global, sendo importante compreender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais $\bullet\text{OH}$ (NEYENS; BAEYENS, 2003).

O presente estudo do processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários englobou as seguintes variáveis: pH, concentração e razão dos reagentes, temperatura, intensidade de radiação solar e tempo de reação.

pH

Pesquisadores demonstraram que o pH é um dos principais fatores que influenciam o desempenho do processo foto-Fenton no tratamento de águas residuais, devido ao seu papel no controle da ati-

vidade do oxidante e do substrato, à especiação de ferro e à estabilidade do H_2O_2 (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005). Valores de pH ideais para processos foto-Fenton aplicados ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário estão entre 2 e 4,5 (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Esses valores concordam com a faixa de pH adotada em estudos de oxidação de compostos orgânicos em outros efluentes (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

Deng e Englehardt (2006) levantaram uma série de mecanismos para explicar os motivos que determinam uma faixa de acidificação tão restrita. Uma condição de pH abaixo da faixa ótima pode inibir a oxidação de quatro maneiras: (i) em condições extremamente ácidas, o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ formado reage de forma relativamente lenta com H_2O_2 , produzindo menos radical (GALLARD; DE LAAT; LEGUBE, 1998); (ii) o sequestro de $\bullet\text{OH}$ pelo íon H^+ torna-se mais significativo em um pH mais baixo (TANG; HUANG, 1996); (iii) em tais condições, pode ocorrer a inibição da reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (PIGNATELLO, 1992); (iv) em condições de pH 3, os íons altamente solúveis $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ são os complexos de hidróxido férrico predominantes, em oposição a Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, que são menos fotorreativos (Figura 1) (FAUST; HOIGNÉ, 1990).

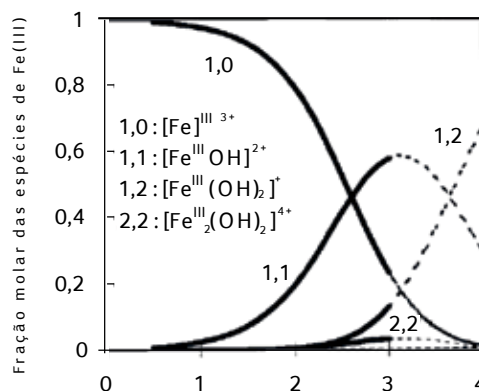


Figura 1 – Especiação dos complexos de Fe(III) em solução aquosa ácida em função do pH.

Fonte: Adaptado de Gallard et al. (1999).

Por outro lado, condições de pH acima da faixa ótima também dificultam a oxidação do processo foto-Fenton. Seis mecanismos para essa inibição são sugeridos (DENG; ENGLEHARDT, 2006): (i) a ausência de H^+ pode inibir a decomposição de H_2O_2 , reduzindo a produção de $\bullet OH$ (WALLING, 1975); (ii) o H_2O_2 se decompõe rapidamente em água e oxigênio com o aumento do pH acima de 5 (MEEKER, 1965); (iii) o catalisador é desativado com a formação de oxi-hidróxido férrico quando o pH apresenta-se superior a 5 (BIGDA, 1995); (iv) em condições neutro-alcálicas, as formas primárias do sistema de carbonato aquoso são CO_3^{2-} e HCO_3^- , ambos sequestradores de $\bullet OH$; (v) lodo de oxi-hidróxido de ferro pode acumular-se quando o pH aumenta acima de 5, evitando a transmissão de luz UV através do reator (KIM; GEISSEN; VOGELPOHL, 1997; KIM; VOGELPOHL, 1998); (vi) o potencial de oxidação do radical $\bullet OH$ diminui com o aumento do pH, de $E_0 = 2,8 V$ (pH 0) para $E_{14} = 1,95 V$ (pH 14) (KIM; VOGELPOHL, 1998).

Concentração dos reagentes

Os dois fatores que mais influenciam os custos e a eficiência do processo são: concentração de ferro e de H_2O_2 (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Sendo assim, a determinação da concentração ótima dos reagentes é decisiva do ponto de vista técnico e econômico. Determinar as concentrações ideais envolve a consideração das concentrações absolutas dos reagentes, como também sua razão relativa (DENG, 2007).

Compreender as funções do H_2O_2 e do Fe^{2+} na remoção de compostos orgânicos por meio do tratamento foto-Fenton auxilia na determinação das concentrações ótimas dos reagentes (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Segundo esses autores, entre os dois reagentes, o H_2O_2 é o que desempenha maior influência na eficiência da remoção de matéria orgânica, pois afeta diretamente o número de radicais $\bullet OH$ gerados, tendo em vista que o H_2O_2 será decomposto em radicais $\bullet OH$ e o ferro será o catalisador dessa reação. Por conseguinte,

a dosagem de H_2O_2 depende da DQO do lixiviado bruto, uma vez que maiores valores da DQO geralmente exigem maiores concentrações de H_2O_2 . A razão de massa teórica para remoção da DQO mediante H_2O_2 é $1.000/470,6 = 2,125$, isto é, 1.000 mg/L de H_2O_2 removem estequiometricamente 470,6 mg/L por oxidação (KANG; HWANG, 2000). Portanto, o cálculo da concentração teórica de H_2O_2 está apresentado na Equação 5 (MORAVIA, 2010):

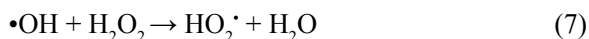
$$[H_2O_2] = \text{Fator} \times 2,125 \times DQO_{\text{Bruto}} \quad (5)$$

Em que as variáveis são: o fator de multiplicação correspondente à porcentagem da quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO, a razão de massa e a DQO do lixiviado bruto.

A concentração ideal de H_2O_2 é extremamente dependente do substrato e da sua concentração. Existe uma concentração ideal de H_2O_2 que propicia a eficiência máxima do processo foto-Fenton, porém a definição da faixa dessa concentração varia para diferentes resíduos (MANDAL et al., 2004; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Geralmente, abaixo da concentração crítica, a eficiência na remoção aumenta com o aumento da dosagem de H_2O_2 , devido ao incremento de radicais $\bullet OH$, produzidos por meio da decomposição do H_2O_2 (Equação 6) (WU et al., 2010a).



Acima da dose crítica, a taxa de degradação de compostos orgânicos diminui com o aumento da concentração de H_2O_2 , devido à redução da eficácia deste pela formação de compostos orgânicos de difícil degradação (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010) e à combinação entre o H_2O_2 em excesso com os radicais $\bullet OH$ (WU et al., 2010a), gerando radicais $HO_2\bullet$, muito menos reativos (CRITTENDEN et al., 1999) (Equação 7).



Sabe-se que maiores concentrações de H_2O_2 promovem uma maior degradação do substrato e maiores concentrações de ferro resultam em taxas mais rápidas de reação (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Contudo, Tang e Huang (1997) demonstraram que a melhor eficiência de oxidação é alcançada pela reação (Equação 8), quando nem H_2O_2 nem Fe^{2+} estão em excesso, a fim de fazer com que o máximo de radicais $\bullet\text{OH}$ esteja disponível para oxidar os compostos orgânicos. Isso significa que as dosagens de Fe^{2+} e H_2O_2 são determinadas com base na exigência de remoção de contaminantes orgânicos.



Alguns autores observaram que aplicações excessivas de H_2O_2 geram bolhas de gás, o que inibe a sedimentação do lodo (LAU; WANG; FANG, 2001) e pode ser prejudicial a pós-tratamentos biológicos (GOGATE; PANDIT, 2004).

Kang e Hwang (2000) verificaram que aumentar a concentração de ferro acima da concentração ótima não significa aumento da remoção da DQO; isso porque o uso de uma grande concentração de Fe^{2+} poderia levar à combinação entre Fe^{2+} e radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação 9) e induzir à diminuição na taxa de degradação dos poluentes.



Primo et al. (2008), ao estudar a melhor razão da concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO}$ para o processo foto-Fenton no tratamento de efluentes, testaram o intervalo de 0,17 a 0,65 e concluíram que acima de 0,33 não houve uma melhora significativa nas remoções finais da DQO; no entanto, isso afetou significativamente a velocidade de reação. A velocidade inicial de reação depende da quantidade disponível de catalisador; aumentando a proporção de $\text{Fe}^{2+}/\text{DQO}$ acima de 0,33, não houve um

incremento na eficiência ou na velocidade do processo de oxidação.

No processo foto-Fenton, uma concentração maior de Fe^{2+} pode inibir a penetração da radiação UV devido à turbidez (KIM; GEISSEN; VOGELPOHL, 1997). Dosagens excessivas de ferro contribuem para um aumento nos Sólidos Totais Dissolvidos (STDs), na condutividade elétrica e na geração de lodo (GOGATE; PANDIT, 2004), bem como exigências maiores de pós-tratamento e maiores custos.

Kang e Hwang (2000) concluíram que a dosagem de ferro tem grande efeito sobre o tempo de reação. Portanto, a dosagem ótima de Fe^{2+} deve ser determinada considerando os seguintes fatores: a concentração de matéria orgânica, o custo de operação e o tempo de reação (KANG; HWANG, 2000; WU et al., 2010a).

Razão dos reagentes

A estimativa da razão relativa entre H_2O_2 e íons ferrosos é necessária para maximizar a produção de $\bullet\text{OH}$. As grandes discrepâncias nas razões ideais dos reagentes adotados pela literatura podem ser atribuídas à variabilidade e à complexidade das características do efluente, assim como aos diferentes métodos para determinar a dosagem ideal (DENG, 2007).

Wu et al. (2010a) testaram cinco razões molares de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ e variaram a concentração de ferro em três valores distintos, a fim de avaliar o efeito da razão molar na eficiência de remoção da DQO de efluentes por meio do processo Fenton. Os resultados indicaram que a eficiência de remoção da DQO aumentou linearmente com o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 1 até 10, para concentrações de 20 mM de Fe^{2+} . Para concentrações superiores a 60 mM, a remoção da DQO não aumentou de forma significativa a partir da razão 6. Para Zhang, Choi e Huang (2005), quanto maiores as razões molares de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, várias reações colaterais poderiam ocorrer, diminuindo o rendimento do processo Fenton.

Uma grande vantagem do processo foto-Fenton é a possibilidade de redução de Fe^{3+} e seus complexos em Fe^{2+} , resultando na produção de mais $\bullet\text{OH}$; assim, menos Fe^{2+} é requerido (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010) e maiores razões são adotadas. De fato, geralmente os valores ótimos da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ do processo foto-Fenton são maiores do que para o tratamento de lixiviados por processo Fenton convencional (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Como vantagem do uso do foto-Fenton em relação ao Fenton, menos lodo é gerado e maiores concentrações da DQO são removidas (KIM; VOGELPOHL, 1998).

Temperatura

A temperatura tem um efeito positivo na remoção de compostos orgânicos pelo processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado, mas sua influência tem um peso menor se comparada a outras variáveis (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005). Rivas et al. (2003) e Zhang, Choi e Huang (2005) investigaram as temperaturas de 10 a 30 °C e de 13 a 37 °C, respectivamente, e descobriram que a remoção da DQO final cresceu suavemente com o aumento da temperatura.

Moravia (2010) estudou as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, observando que a temperatura do líquido reacional influenciou moderadamente o processo e que a temperatura de 35 °C resultou nas melhores remoções da DQO. Pelo fato de a temperatura natural do efluente apresentar boas condições para a remoção da DQO, concluiu que o incremento de recursos energéticos e da complexidade do tratamento em função da elevação da temperatura do efluente não se torna necessário.

Lee, Lee e Yoon (2003) citaram que, apesar de se tratar de uma reação exotérmica, a elevação da temperatura aumenta a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ em reações empregando H_2O_2 e sais de ferro e, conseqüentemente, eleva a taxa de reação, diminuindo o tempo requerido para a remoção de matéria orgânica. O aumento da temperatura acima

de determinados valores (40 a 50 °C) prejudica a eficiência de reação em função da rápida decomposição do H_2O_2 (DENG; ENGLEHARDT, 2006; MORAVIA, 2010), existindo um valor ideal de temperatura para a oxidação. A maioria das aplicações do reagente Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40 °C, sendo importante o controle da temperatura, não só por razões econômicas, mas também por motivos de segurança (MORAVIA, 2010).

Radiação solar

Grandes vantagens do emprego de radiação solar no processo fotocatalítico são: aproveitamento de energia limpa e abundante, em particular no Nordeste brasileiro; economia de energia, por evitar o uso de lâmpadas artificiais; e potencialização das reações de degradação usando reagente Fenton, como constataram Kim, Geissen e Vogelpohl (1997); Kim e Vogelpohl (1998) e Primo, Rivero e Ortiz (2008).

No processo foto-Fenton, a radiação UV promove a fotólise dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} e de H_2O_2 a radicais $\bullet\text{OH}$ (DENG; ENGLEHARDT, 2006), sendo, portanto, essencial para sua eficiência. Kim, Geissen e Vogelpohl (1997) avaliaram o efeito da radiação UV no processo foto-Fenton no tratamento de lixiviado antigo e verificaram que uma entrada de energia específica de 80 kW/m^3 resultou numa remoção de 51% de COT, três vezes mais eficiente que a remoção no escuro. Quando a intensidade da radiação foi aumentada de 80 para 160 kW/m^3 , a taxa de degradação dobrou. A entrada de energia específica de 160 kW/m^3 promoveu a maior redução de COT.

Malato et al. (2009) estudaram a penetração da luz através do reator, a intensidade da radiação e o comprimento de onda da irradiação no processo foto-Fenton, indicando a importância de considerar tais variáveis no projeto de um fotorreator solar. Al Momani, Shawaqfeh e Shawaqfeh (2007) estudaram a influência da radiação de um dia com céu claro ao meio-dia e à tarde (15h) na degradação de um pesticida mediante o foto-Fenton so-

lar, indicando que as melhores condições foram alcançadas ao meio-dia. Krutzler et al. (1999) verificaram que a luz solar natural é uma poderosa força para condução da reação foto-Fenton, cuja aplicação é possível em um ano inteiro de operação de um fotorreator, mesmo sob condições de sombra e no inverno.

Tempo de reação

O tempo de reação é uma variável com menor potencial de influência na eficiência de remoção da DQO quando comparado com os demais fatores e depende de outras variáveis, como temperatura, dosagem de reagentes e natureza do efluente (MORAVIA, 2010). O término da oxidação depende da relação entre o H_2O_2 e o substrato (composto orgânico) e sua taxa é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (KANG; HWANG, 2000). O tempo típico de reação é de 30 a 60 minutos, sendo que, para poluentes mais complexos ou mais concentrados, a reação pode durar horas. Nesses casos, executar a reação (adição de reagentes) gradativamente pode ser mais efetivo e seguro do que aumentar sua carga inicial (MORAVIA, 2010).

Zhang, Choi e Huang (2005) estudaram a variável e sua relação com a oxidação na reação Fenton no tratamento de lixiviados e concluíram que 30 minutos foi o tempo ideal de reação, pois a partir desse tempo a eficiência de remoção da DQO tornou-se insignificante, os reagentes Fenton já tinham sido consumidos e a matéria orgânica, na sua maioria transformada em subprodutos. Wu et al. (2010a) também estudaram a variável tempo no processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados e afirmaram que a eficiência na remoção da DQO, COT e Substâncias Húmicas (SHs) aumentou linearmente por 45 minutos e, após 2h, as remoções da DQO, COT e SHs mudaram de modo insignificante.

Aplicação do foto-Fenton no tratamento de lixiviados

Nas últimas décadas, vem crescendo o número de pesquisas na área de tratamento de lixiviados aplicando o processo foto-Fenton, o qual está sendo investigado no tratamento de diversos tipos de efluente devido às suas vantagens e desvantagens, como pode ser observado no Quadro 2.

Quadro 2 – Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton.

Vantagem	Desvantagem
Reagentes atóxicos, simples, relativamente seguros de manusear, de fácil transporte e armazenagem.	Necessidade de acidificação do efluente antes do processo e posterior neutralização e tratamento da salinidade.
Tem potencial de tratar efluentes com alta carga orgânica.	Adição de íons Fe^{2+} ao efluente e sua posterior remoção.
Geração de radicais $\bullet OH$ adicionais em relação ao Fenton, consumindo menos íons ferrosos e gerando menos lodo.	O processo é sensível ao pH, necessitando de controle e aumentando os custos de operação e manutenção.
Sistema homogêneo.	Consumo de álcali para precipitação de Fe^{2+} .
Operação mais simples, custos de capital e operacionais menores em relação a outros POAs e pode ser integrado a outros processos.	Aumento da salinidade do efluente pela geração de lodo (hidróxido férrico).
Sensível à radiação de até 600 nm (35% da radiação solar), podendo empregar a radiação solar com eficiência no lugar de radiação artificial.	Gera-se lodo, resultante da precipitação do hidróxido de ferro, o que exige disposição.

Fonte: Adaptado de Kurniawan, Lo e Chan (2006) e Sassano (2008).

Os estudos sobre o processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados englobaram revisões, artigos, teses e dissertações acerca de: otimização de processos; comparações entre diferentes POAs; integração de processos físicos, químicos e biológicos; degradação de compostos orgânicos, recalcitrantes, emergentes, contaminantes-traço etc.; avaliação do aumento da biodegradabilidade; aplicações em fotorreatores solares, entre

outros (Quadro 3). Tais trabalhos, publicados nas mais diversas localidades e em diferentes épocas, retratam a importância do tema e a preocupação dos pesquisadores em estudar tecnologias aplicadas ao tratamento de efluentes recalcitrantes.

CONCLUSÕES

Pesquisas de novas tecnologias vêm sendo realizadas com o objetivo de propor alternativas para o tratamento dos mais variados tipos de efluente, a fim de viabilizar uma disposição segura e proporcionar a proteção do meio ambiente. Lixiviados de aterros sanitários, por sua vez, representam uma ameaça ao meio ambiente devido à sua recalcitrância, podendo provocar danos ambientais significativos e de difícil recuperação.

Quanto às alternativas de tratamento, os POAs são capazes de degradar as moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou

até a mineralização completa. Entre eles, o processo foto-Fenton solar destaca-se pela possibilidade de geração de radicais altamente oxidantes potencializada pela radiação UV/VIS. Sua eficiência no tratamento de lixiviados foi estudada e comprovada por vários autores, tendo o estudo das variáveis interferentes apontado, em primeiro plano, para a grande influência das variáveis pH, concentração e razão dos reagentes na eficiência de remoção de matéria orgânica e, em segundo plano, para a importância da temperatura, radiação solar e tempo de reação. O efeito dessas variáveis, tanto independentes quanto conjugadas, influencia a eficiência do processo, principalmente quanto à geração de radicais oxidantes da matéria orgânica, os radicais $\bullet\text{OH}$. Assim, o estudo das variáveis interferentes no processo foto-Fenton é essencial para subsidiar sua otimização, podendo-se aplicar a uma série de efluentes recalcitrantes.

Quadro 3 – Experiências do uso do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes.

Autor	Título do trabalho	Ano de publicação	País
Rupert Bauer e Hubert Fallmann	<i>The photo-Fenton oxidation – a cheap and efficient wastewater treatment method</i>	1997	Áustria
Soo-Myung Kim e Alfons Vogelppohl	<i>Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process</i>	1998	Alemanha
Rupert Bauer	<i>The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment-novel developments</i>	1999	Áustria
Josmaria Lopes de Morais e Patricio Peralta Zamora	<i>Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates</i>	2005	Brasil
Tonni Agustiono Kurniawan, Wai-hung Lo e G.Y.S. Chan	<i>Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate</i>	2006	China
Joseph J. Pignatello, Esther Oliveros e Allison MacKay	<i>Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry</i>	2007	Estados Unidos/ Alemanha
Oscar Primo, María J. Rivero e Inmaculada Ortiz	<i>Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates</i>	2008	Espanha
Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo e Chin Pao Huang	<i>Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes</i>	2009	Espanha/ Estados Unidos
Muhammad Umar, Hamidi Abdul Aziz e Mohd Suffian Yusoff	<i>Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate</i>	2010	Malásia
Vítor J. P. Vilar, Sérgio M. S. Capelo, Tânia F. C. V. Silva e Rui A. R. Boaventura	<i>Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs</i>	2011	Portugal
Elisângela M. R. Rocha, Vítor J. P. Vilar, Amélia Fonseca, Isabel Saraiva e Rui A. R. Boaventura	<i>Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs</i>	2011	Brasil/Portugal
L. Prieto-Rodríguez, D. Spasiano, I. Oller, I. Fernández-Calderero, A. Agüera e S. Malato	<i>Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants</i>	2013	Espanha/Itália

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos, e à Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AL MOMANI, F. A.; SHAWAQFEH, A. T.; SHAWAQFEH, M. S. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. **Solar Energy**, v. 81, n. 10, p. 1213–1218, out. 2007.
- ALBERICI, R. M. **Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea**. 1996. 112 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- BAIG, S. et al. Treatment of Landfill Leachates: Lapeyrouse and Satrod Case Studies. Ozone: **Science & Engineering**, v. 21, n. 1, p. 1–22, jan. 1999.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62–66, 1995.
- CAMPOS, M. L. A. M. **Fotodegradação de compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos naturais e suas interações com os metais cobre, ferro e cádmio**. 1988. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1988.
- CHEN, Y. et al. Photo-Fenton reaction of supported cationic cyclopentadienyl iron complexes of arene and application as heterogeneous catalysts in photodegradation of dyes under visible light. **Inorganica Chimica Acta**, v. 406, p. 37–43, set. 2013.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, maio 2010.
- CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659–718, jun. 2001.
- CRITTENDEN, J. C. et al. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315–2328, jul. 1999.
- DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- 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. 334–40, 19 jul. 2007.
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–94, dez. 2006.
- DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o de Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.
- DUARTE, E. T. F. M. et al. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“Compound Parabolic Concentrator”). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 921–926, out. 2005.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**. Part A. General Topics, v. 24, n. 1, p. 79–89, jan. 1990.
- FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 323 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Influencedu pH surlavitesse d'oxydation de compose´sorganiques par Fell/H₂O₂. Mé´canismesre´actionnelsetmode´lisation. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 263–268, 1998.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. **Water Research**, v. 33, n. 13, p. 2929–2936, set. 1999.
- GAN, S.; NG, H. K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 295–317, dez. 2012.
- GAYLARDE, C. C.; BELLINASSO, M. L.; MANFIO, G. P. Biorremediação – Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 34, p. 36–43, 2005.
- GEWEHR, A. G. et al. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 20., 2013, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: ABRH, 2013. p. 1-8.
- GHANBARZADEH LAK, M. et al. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate. **Waste Management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 10, p. 1895–902, out. 2012.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, mar. 2004.

- GOMES, L. P. et al. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. 1. ed. São Leopoldo: ABES, 2009. 360 p.
- HALE BOOTHE, D. D. et al. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. **Advances in Environmental Research**, v. 5, n. 3, p. 285–294, ago. 2001.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **The Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–81, 15 maio 2009.
- HIGARASHI, M. M. **Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas**. 1999. 77 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- 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, jan. 1993.
- JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1728–1732, jul. 1997.
- 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, jul. 2000.
- KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, n. 5, p. 588–595, out. 2003.
- KIM, S.; GEISSEN, S.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 239–248, 1997.
- KIM, S.-M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, fev. 1998.
- KJELDSEN, P. et al. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, out. 2002.
- KOH, I.-O. et al. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 261–271, mar. 2004.
- KRUTZLER, T. et al. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2–3, p. 321–327, dez. 1999.
- KURNIWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 1, p. 35–57, dez. 2006.
- LAU, I. W. C.; WANG, P.; FANG, H. H. P. Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 7, p. 666–669, jul. 2001.
- LEE, Y.; LEE, C.; YOON, J. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe³⁺/H₂O₂ system. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 963–71, jun. 2003.
- LI, H. et al. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management (New York, N.Y.)**, v. 30, n. 11, p. 2122–9, dez. 2010.
- LIU, Y. et al. Advanced oxidation removal of NO and SO₂ from flue gas by using ultraviolet/H₂O₂/NaOH process. **Chemical Engineering Research and Design**, dez. 2013.
- 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, set. 2009.
- MANDAL, A. et al. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, n. 2, p. 203–208, set. 2004.
- MEEKER, R. E. **Stabilization of hydrogen peroxide**. US Patent, v. 3, n. 208, p. 606, 1965.
- MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química)- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)- Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, mar. 2003.

- NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v. 27, n. spe, p. 169–185, 2002.
- OZTURK, I. et al. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management** (New York, N.Y.), v. 23, n. 5, p. 441–6, jan. 2003.
- PASCOAL, S. de A. et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082–1087, out. 2007.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, maio 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006.
- POSTIGO, C. et al. Solar transformation and photocatalytic treatment of cocaine in water: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1–2, p. 37–48, abr. 2011.
- PRIETO-RODRÍGUEZ, L. et al. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 188–194, jun. 2013.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 834–42, 1 maio 2008.
- RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–93, 11 fev. 2008.
- RIVAS, F. J. et al. Fenton-like Oxidation of Landfill Leachate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 38, n. 2, p. 371–379, mar. 2003.
- ROCHA, E. M. R. **Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes**. 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- Universidade Federal do Ceará, 2010.
- SASSANO, F. C. N. **Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2008. 245 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.
- SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, p. 207–14, maio 2004.
- SILVA, F. B. da. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- SOUZA, D. R. de. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 1998. 107 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P. 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. **Environmental Technology**, v. 17, n. 12, p. 1371–1378, dez. 1996.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P. Stoichiometry of Fenton's Reagent in the Oxidation of Chlorinated Aliphatic Organic Pollutants. **Environmental Technology**, v. 18, n. 1, p. 13–23, jan. 1997.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**: caderno temático. Campinas, 2004. 83 p.
- 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** (New York, N.Y.), v. 30, n. 11, p. 2113–21, dez. 2010.
- VILAR, V. J. P. et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2647–58, maio 2011.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 4, p. 125–131, abr. 1975.
- WU, Y. et al. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 456–65, 15 ago. 2010b.
- WU, Y. et al. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, n. 4, p. 276–284, jul. 2010a.
- ZHANG, H. et al. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1306–12, 30 jan. 2009.
- ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 166–74, 17 out. 2005.