

## **293 - PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR**

**Ana Carolina Ferreira Figueiredo<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental (Universidade Estadual de Maringá - UEM), Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental (Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO), Doutoranda em Engenharia Civil na área de pesquisa em Saneamento e Recursos Hídricos (Universidade Estadual de Londrina - UEL).

**Caio Victor Lourenço Rodrigues<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Civil (UEL), Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento (UEL), Doutor em Engenharia Civil (UEL), Professor da UEL.

**Jonas Marques André Filho<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Civil (UEL), Mestre e Doutorando em Engenharia Civil (UEL).

**Deize Dias Lopes<sup>(4)</sup>**

Engenheira Civil (Universidade Federal de Santa Maria – UFSM), Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (Universidade de São Paulo – USP), Professora da UEL.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. dos Expedicionários, Número 426, Centro, Rolândia – Paraná – CEP: 86600-091 – Brasil  
- e-mail: anacarolinaferreira002@gmail.com

### **RESUMO**

Em aterros sanitários antigos o lixiviado gerado possui concentração elevada de matéria orgânica de difícil biodegradação, o que requer a aplicação de processos físico-químicos para sua remoção. O processo foto-Fenton solar (FFS) se destaca dentre esses processos por apresentar elevada eficiência na remoção da matéria orgânica recalcitrante. No entanto, o uso do processo FFS para tratamento de efluentes precisa da acidificação do meio, pH na faixa de 2,5 a 3,5, isto ocasiona custos e problemas operacionais. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a aplicação do processo FFS no pós-tratamento do lixiviado para remoção da matéria orgânica recalcitrante em pH inicial acima da faixa de 2,5 a 3,5, considerada pela literatura como ótima para este processo. O lixiviado, coletado na Central de Tratamento de Resíduos – CTR do município de Londrina/PR, foi submetido a pré-tratamento por processo biológico para remoção da matéria orgânica biodegradável, oxidação do nitrogênio amoniacal e, consequentemente, redução da alcalinidade. O processo FFS foi realizado em reator solar do tipo CPC – Coletor Parabólico Composto, escala piloto, e pH inicial de 7,0, concentração fixa de  $H_2O_2$  e diferentes dosagens de ferro (20, 30 e 40 mM). Apesar de a maior concentração de ferro (40 mM) ter proporcionado maior geração de lodo, quantificado pela concentração de sólidos totais, essa condição contribuiu para redução do pH do meio e resultou em maior remoção de matéria orgânica pelo mecanismo de oxidação dentre as condições estudadas. As análises de espectros UV-Vis indicaram que o processo FFS foi eficaz na redução do conteúdo aromático e diminuição do peso molecular dos compostos orgânicos do lixiviado. Por fim, concluiu-se que o pós-tratamento do lixiviado com processo FFS, em reator CPC - escala piloto, e pH inicial acima da faixa de 2,5 a 3,5, pode alcançar eficiência acima de 60%, na remoção da matéria orgânica recalcitrante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lixiviado, Matéria Orgânica, foto-Fenton Solar, Lodo, Reator CPC.

## INTRODUÇÃO

Durante a decomposição dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário ocorre a geração de gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , dentre outros) e do lixiviado que, em geral, possui concentração elevada de matéria orgânica dissolvida; macro componentes inorgânicos como nitrogênio amoniacal e íons cloretos; metais pesados, entre outros poluentes (CHRISTESEN et al., 2001; KJELDSSEN et al., 2002; SEIBERT et al., 2019; TENG et al., 2021; WIJEKON et al., 2022).

No Brasil, os processos biológicos são geralmente utilizados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, devido à simplicidade operacional e ao menor custo de implantação e operação (COSTA et al., 2019). Estes processos apresentam resultados satisfatórios de remoção do nitrogênio e oxidação da matéria orgânica biodegradável, além reduzir parte da alcalinidade do efluente. No entanto, não são eficientes para a remoção da matéria orgânica recalcitrante, principalmente, em lixiviados oriundos de aterros mais antigos, o que demanda tratamento complementar por processos físico-químicos (RENOU et al., 2008; YONG et al., 2018; MIAO et al., 2019; TENG et al., 2021).

Dentre os processos físico-químicos para o pós-tratamento de lixiviados, destaca-se o processo foto-Fenton, caracterizado pela reação entre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), associado a uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), para gerar radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ). Por ser um agente não seletivo e altamente oxidante ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$  vs Eletrodo Normal de Hidrogênio - ENH), o radical  $\bullet\text{OH}$  proporciona a oxidação da matéria orgânica recalcitrante (SILVA et al., 2017; COSTA et al., 2018; SPINIELLO et al., 2023).

A radiação no processo foto-Fenton propicia um ciclo de regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  por meio da foto-redução de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), que resulta na elevada produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ . Ademais, é possível utilizar radiação solar como fonte de fótons UV e Vis, o que torna este processo mais viável do ponto de vista ambiental e econômico (HERMOSILLA et al., 2020).

Para aplicação do processo FFS, destaca-se o reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC), de fácil operação e considerado o projeto de coletor mais eficiente para aplicação de processos fotocatalíticos (MALATO et al., 2009; FENDRICH et al., 2019).

Estudos realizados em escala piloto demonstraram que o processo foto-Fenton solar, tanto no pré como no pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário, permite uma eficiente remoção da matéria orgânica recalcitrante, além de apresentar aumento da biodegradabilidade e redução da toxicidade do efluente (ROCHA et al., 2011; SILVA et al., 2017; COSTA et al., 2018).

Diante do exposto, no presente estudo será avaliada a aplicação do processo FFS em pH inicial neutro no pós-tratamento de lixiviado para remoção da matéria orgânica recalcitrante.

## OBJETIVOS

Avaliar a aplicação do processo FFS em Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC), em escala piloto, no pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário para remoção da matéria orgânica recalcitrante, em pH inicial neutro e com diferentes dosagens de ferro.

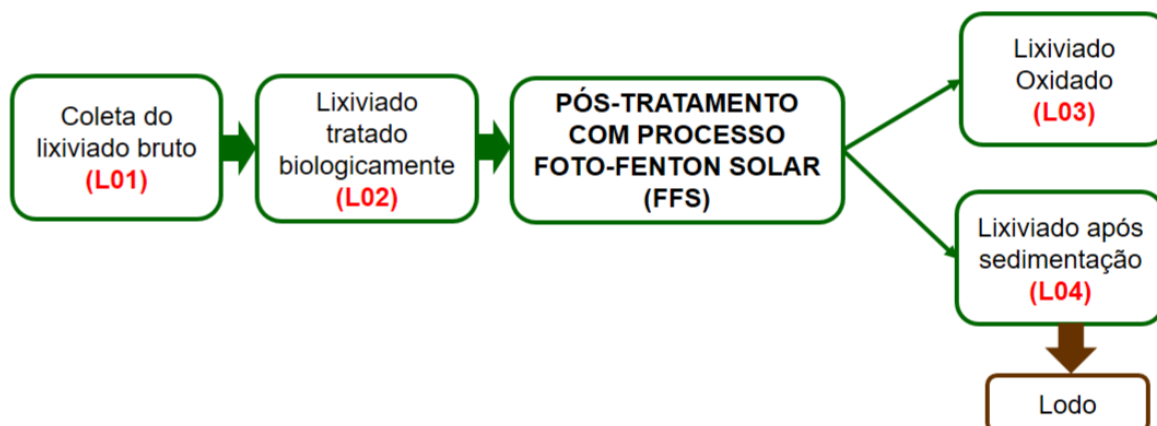
## METODOLOGIA

O sistema experimental utilizado foi composto por um reator biológico aeróbio operado em bateladas sequenciais (RBS), escala piloto, cujo efluente foi submetido a tratamento por processo FFS em reator CPC, em escala piloto.

O lixiviado bruto, L01, foi utilizado para alimentar o reator biológico. O efluente do processo biológico, L02, era caracterizado e armazenado até sua utilização nos ensaios de pós-tratamento. No processo FFS, dois efluentes foram avaliados: o L03, coletado após o período de oxidação e o L04, sobrenadante coletado após

sedimentação do lodo. Após retirada do sobrenadante, o lodo resultante dos ensaios experimentais foi separado e caracterizado.

Na Figura 1 é apresentado um esquema que resume essas etapas.



**Figura 1 – Esquema resumo das etapas da pesquisa**

### Coleta do lixiviado bruto

O lixiviado bruto foi coletado no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Londrina/PR, que está em operação desde 2010.

Na CTR, o lixiviado gerado em cinco células encerradas, bem como da célula em operação, é encaminhado por meio de drenos para uma única caixa de passagem. Nessa caixa, os lixiviados são misturados e, em seguida, direcionados para uma lagoa de armazenamento por meio de tubulação. As coletas do lixiviado foram realizadas na saída desta tubulação, antes da entrada nas lagoas de armazenamento.

Para alimentar o reator biológico, foram realizadas duas coletas: a primeira em 1º de agosto de 2023 e a segunda em 08 de março de 2024. Após cada coleta, o lixiviado bruto foi encaminhado ao laboratório, caracterizado e armazenado em reservatório em temperatura ambiente até sua utilização no processo biológico.

Na Tabela 1 são apresentadas as características físico-químicas do lixiviado in natura das duas coletas usadas neste estudo.

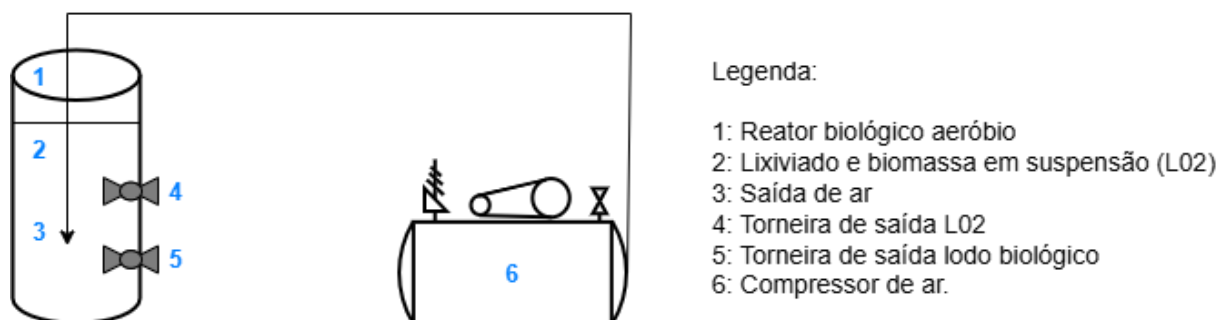
**Tabela 1 – Características físico-químicas do lixiviado bruto (L01) coletado em agosto de 2023 e março de 2024**

Parâmetros	01/08/2023	08/03/2024
pH	8,2	8,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12.818	11.136
DBO <sub>5,20</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1.972	347
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	9.350	3.500
DBO/DQO	0,21	0,10
ST (mg L <sup>-1</sup> )	15.635	12.045
STF (mg L <sup>-1</sup> )	10.387	9.068
STV (mg L <sup>-1</sup> )	5.248	2.977
STV/ST	0,33	0,25
N-Amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	2.392	1.624

### Processo de tratamento biológico

O processo de tratamento biológico foi realizado em um (RBS) construído em PVC, com volume útil de 50 L. Destes, 30 L eram destinados ao tratamento e 20 L para manutenção do lodo (biomassa). A aeração contínua foi fornecida por um compressor de ar da marca Schulz modelo MSV 5,2 VL/130.

Na Figura 2 é apresentado um esquema do RBS e acessórios, utilizado para remoção da matéria orgânica biodegradável, oxidação do nitrogênio amoniacal, e redução da alcalinidade do lixiviado bruto.



**Figura 2 – Esquema do reator em bateladas sequenciais**

O tempo de detenção hidráulica (TDH) de cada batelada foi de pelo menos 15 dias, visto que nos trabalhos de Azevedo (2018) e Rodrigues (2021), que operaram o reator anteriormente, foi verificado que a partir do TDH de 15 dias era possível alcançar remoção de cerca de 70% da concentração de nitrogênio amoniacal.

Na Tabela 2 são apresentadas as características do lixiviado pré-tratado biologicamente (L02) utilizado nos ensaios de pós-tratamento com FFS. Este corresponde a uma amostra composta dos efluentes gerados em 11 bateladas no processo biológico.

**Tabela 2 – Características do L02 utilizado nos ensaios de pós-tratamento com processo FFS**

Parâmetro	Valor médio
pH	9,20
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	4.224
DQO total (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	4.953
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> )	159,6
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	26,7
Sólidos Totais (ST) (mg L <sup>-1</sup> )	33.393
Sólidos Totais Fixos (STF) (mg L <sup>-1</sup> )	15.470
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg L <sup>-1</sup> )	17.923
STF/ST	0,46
STV/ST	0,54

### Planejamento Experimental

As condições experimentais utilizadas no processo FFS são apresentadas na Tabela 3, e foram selecionadas a partir dos resultados de uma etapa anterior da pesquisa (resultados não apresentados).

**Tabela 3 - Condições experimentais estudadas**

Ensaio	[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	pH
E1	20		
E2	30	480	7,0
E3	40		

Legenda: E: Ensaio; pH – potencial hidrogeniônico; [Fe<sup>2+</sup>] – Concentração de íons ferrosos; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] – concentração de peróxido de hidrogênio.

As respostas avaliadas nos ensaios foram: remoção da matéria orgânica por oxidação e global, em termos de DQO (%), a última coletada após 210 min. de sedimentação do lodo; volume de lodo gerado (mL) por volume de efluente tratado (L); concentração de sólidos totais (ST), totais voláteis (STV) e totais fixos (STF) presentes no lodo (mg L<sup>-1</sup>).

### Procedimento experimental para o processo FFS

O processo FFS foi realizado em foto-reator solar do tipo CPC, em escala piloto, operado em batelada. O reator foi composto por coletores de radiação confeccionados em madeira e revestidos com superfície refletora para concentrar a radiação solar incidente, colocados sobre uma base com inclinação de aproximadamente 28°, considerando a latitude de Londrina (23°+5°).

Na Figura 3 é apresentada uma foto do reator CPC instalado no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina (UEL).



**Figura 1 - Imagem do sistema de tratamento de lixiviado com o reator CPC**

Sobre o coletor foram utilizados cinco tubos de vidro borossilicato com diâmetro externo de 20 mm, diâmetro interno de 18,4 mm, comprimento de 500 mm e espessura de 1,8 mm. Além disso, o foto-reator foi composto de um reservatório com capacidade máxima de cerca de 40 L, uma bomba periférica para alimentação e recirculação (Lepono Motobomba periférica – Modelo APm37 L 60 Hz e 127 V), medidor de vazão (Marca WG, Modelo WG-01), tubos conectores e válvulas de policloreto de vinila (PVC). Entre o reservatório e a bomba, foi instalado um filtro para reter partículas sólidas e evitar problemas no bombeamento.

Nos ensaios realizados no reator, o tempo total de experimento adotado foi de 240 minutos e vazão de 26,1 L min<sup>-1</sup>. A partir da vazão inicial, velocidade de escoamento, comprimento entre dos coletores, distância para o efluente percorrer todo o sistema, determinou-se que o tempo efetivo de exposição do lixiviado à luz solar era de 26% do tempo total do experimento, o que corresponde a 63 minutos.

Nos ensaios com processo FFS foram utilizados 15 L de L02 previamente caracterizado. Antes de iniciar o experimento, a amostra de lixiviado foi adicionada no reservatório e homogeneizada por meio da recirculação no reator durante 5 minutos.

Em seguida, procedeu-se o ajuste do pH para 7,0, com solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1:1 (v:v). Neste processo, alíquotas da solução ácida eram adicionadas diretamente no reservatório e após recirculação para homogeneização, uma amostra era retirada para confirmação do valor de pH.

A dosagem dos reagentes sulfato ferroso (Fe(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O em forma granular, marca Synth); e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (em solução 29% - v:v, marca Synth), foi realizada de forma fracionada em três partes iguais ao longo do tempo de reação. Esta condição foi usada para minimizar a formação de espuma, provocada pela liberação de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, bem como o sequestro de radicais •OH devido ao excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no ponto de dosagem (Zhang et al., 2005; Deng, 2006; Rodrigues, 2021). Além disso, o Fe(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O foi adicionado antes do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para reduzir a intensidade das reações iniciais e controlar a formação de espuma (JUNG et al., 2017; ISKANDER et al., 2019; FAGGIANO et al., 2023).

Durante a reação no reator CPC, alíquotas de 50 mL foram retiradas em 80, 120, 150 e 240 minutos para determinação do pH e DQO. Vale destacar que, além da adição da fração de reagentes no tempo inicial,

foram adicionadas as demais frações em 80 e 120 minutos, após a retirada das amostras para avaliação dos parâmetros supracitados.



Ao final da oxidação (240 min.), uma amostra foi retirada do reservatório para caracterização do lixiviado L03. Logo, procedeu-se a neutralização, NaOH 6 M, e homogeneização do meio diretamente no reservatório. Parte do meio neutralizado foi vertido em duas provetas de 1 L para estimativa do volume de lodo gerado após 210 min. de sedimentação. Por fim, uma amostra do lixiviado sobrenadante (L04) foi retirada para determinação da DQO, concentrações residuais de  $H_2O_2$  e de ferro total.

Durante o período de sedimentação, foi registrada a altura em que se encontrava a interface entre o lodo e o sobrenadante na proveta, a cada 5 minutos na primeira hora, a cada 10 minutos para as 2 horas subsequentes e 30 minutos no final, totalizando 210 minutos de sedimentação.

Após a sedimentação, o sobrenadante era retirado com um sifão, e o lodo na proveta foi homogeneizado e recolhido para determinação da concentração de ST, STF e STV.

Para o ensaio que apresentou a maior remoção de matéria orgânica global foi realizada a análise de espectros UV-Vis nas amostras de L03 e L04.

### **Métodos analíticos para caracterização físico-química do lixiviado e dos efluentes do biológico e do FFS.**

No Quadro 1 são apresentados os parâmetros utilizados para caracterização do lixiviado bruto (L01), do efluente do pré-tratamento biológico (L02) e do tratamento por FFS, após a etapa de oxidação (L03) e de sedimentação (L04). Os parâmetros foram determinados conforme os métodos especificados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

**Quadro 1 – Parâmetros físico-químicos de caracterização do lixiviado bruto (L01), do efluente do pré-tratamento biológico (L02), do efluente do FFS, após oxidação (L03), após sedimentação (L04)**

Parâmetro	Método Analítico	Referência (APHA, 2005)	L01	L02	L03	L04
pH	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup> B	Sim	Sim	Sim	N.D
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico/ Potenciométrico	2320 B	Sim	Sim	N.D	N.D
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Teste DBO <sub>5</sub> a 20°C/Potenciométrico	5210 B / 4500-OG	Sim	N.D	N.D	N.D
DQO total (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Refluxo fechado/Colorimétrico	5220 D	Sim	Sim	Sim	Sim
N-amoniaco (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500 – NH <sub>3</sub> B/C	Sim	Sim	N.D	N.D
ST, STV e STF (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540 B	Sim	Sim	N.D	N.D

Legenda: ND – Não determinado.

Além dos parâmetros físico-químicos do Quadro 1, nas amostras de L03 e L04 foram realizadas análises de quantificação da concentração de  $H_2O_2$  residual de acordo com o método colorimétrico do metavanadato adaptado de Oliveira; Nogueira e Neto (2001) e Nogueira et al., (2005).

A concentração residual de ferro total, nas amostras de L03 e L04, foi determinada por meio de análise colorimétrica utilizando kit experimental da marca Alfakit LTDA.

Para avaliar as modificações da matéria orgânica no sistema de tratamento, foram realizadas análises de espectros UV-Vis em espectrofotômetro da Marca Shimadzu, Modelo UV-1800 com leituras utilizando cubeta de quartzo, com caminho ótico de 1 cm e Software UVProbe 2.43, do Laboratório de Espectroscopia – ESPEC da Central de Multiusuária da UEL.

A partir da análise em espectro UV-Vis, foram obtidos os seguintes resultados: (i) varredura espectral na região compreendida entre 200 e 800 nm; (ii) valor de absorbância no comprimento de onda de 254 nm; e (iii) valor de absorbância nos comprimentos de onda de 250 nm e 365 nm, para cálculo da razão A<sub>250</sub>/A<sub>365</sub>.

Com o objetivo de não ultrapassar o valor de absorvância máxima de 4 do aparelho e para atender o intervalo de 0,005 a 0,900 preconizado em APHA-5910B (2005), especialmente para análise dos valores de absorvância em comprimento de onda de 254 nm, as amostras foram previamente diluídas em 1:250 (v:v).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3, são apresentadas as radiações médias medidas durante os ensaios, os resultados de remoção da matéria orgânica, em DQO, devido aos mecanismos de oxidação e coagulação, bem como a remoção global de DQO (oxidação + coagulação).

**Tabela 4** – Remoção de matéria orgânica, em DQO, por coagulação, oxidação e global pelo processo FFS em reator CPC em escala piloto (pH inicial=7,0 e 480 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

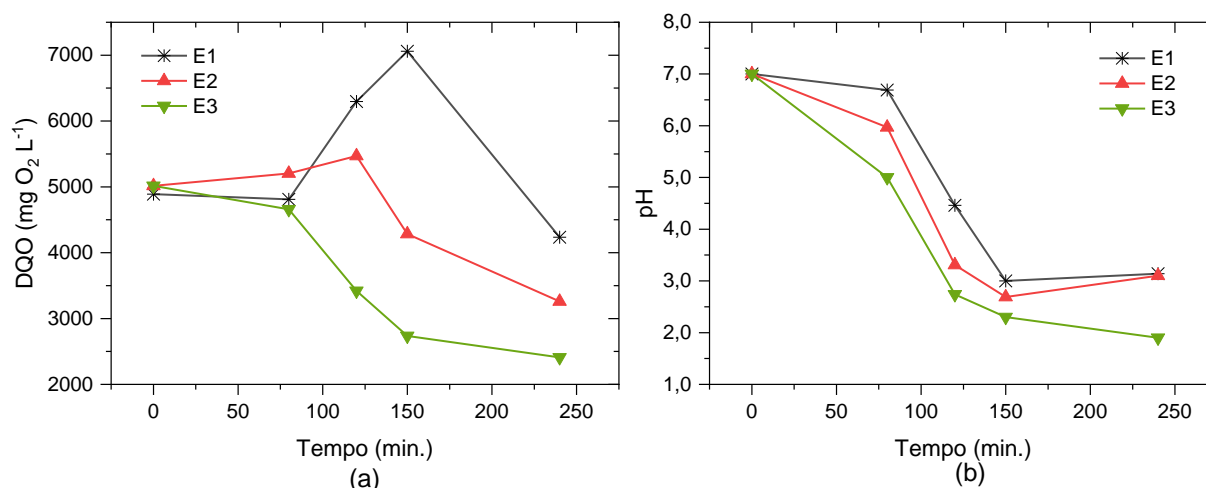
Ensaio	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	UV média ( $\text{W m}^{-2}$ )	Remoção de DQO			$[\text{H}_2\text{O}_2]$ residual (mM)	
			Oxidação (%)	Coagulação (%)	Global (%)	L03	L04
E1	20	39,2	14	46	60	24	0
E2	30	28,3	34	32	66	1	0
E3	40	27,8	51	16	67	0	0

Legenda: E: Ensaio; pH – potencial hidrogeniônico;  $[\text{Fe}^{2+}]$  – Concentração de íons ferrosos;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – concentração de peróxido de hidrogênio.

Observa-se na Tabela 2 que a maior remoção de DQO por oxidação foi de 51% (E3), enquanto a maior remoção de DQO por coagulação foi de 46% (E1). Os resultados de remoção global de DQO variaram de 60% (E1) a 67% (E3).

O aumento da concentração de ferro colaborou para o aumento da eficiência remoção de DQO especialmente por oxidação (Tabela 4). Provavelmente, um dos fatores que pode ter contribuído para isso é a maior concentração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) diretamente disponíveis para a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  durante o processo FFS.

Na Figura 5a e 5b, são apresentados os valores de pH e DQO monitorados ao longo do processo de oxidação com FFS.



**Figura 5** – Monitoramento da DQO (a) e pH (b) durante o período de oxidação dos ensaios com processo FFS

Observa-se na Figura 5a que, nos primeiros 80 minutos de reação, os valores de DQO permaneceram praticamente constantes em todos os ensaios. No entanto, em 120 minutos verifica-se um aumento nos valores de DQO nos ensaios E1 e E3. No caso do E1, esse aumento da DQO se manteve até 150 minutos de reação.

Esse comportamento pode estar relacionado à formação de subprodutos durante os ensaios com processo FFS, especialmente ácidos orgânicos gerados pela oxidação parcial dos compostos orgânicos presentes no lixiviado (Zhang; Choi; Huang, 2006; Primo; Riveiro; Ortiz, 2008).

Nos ensaios E2 e E3, com as maiores concentrações de ferro, ocorreram maiores decréscimos do pH durante o período de oxidação (Figura 5b). No E3, com 40 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , após a primeira dosagem de reagentes (80 min.), já foi possível atingir valores de pH próximo de 5,0. Em contrapartida, no E1, com 20 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , o pH foi reduzido para valor menor que 5,0 apenas após a segunda dosagem, em 120 minutos de reação. Ao final do período de oxidação verificou-se pH abaixo de 2,5 no E3.

Durante a etapa de oxidação no processo FFS, a redução do pH pode ocorrer devido à três causas principais: (i) formação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, resultante da degradação parcial das substâncias húmicas (Primo; Riveiro; Ortiz, et al., 2008; Silva et al., 2015; Zhang; Zhou, 2019); (ii) hidrólise de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , que promove o aumento da concentração de prótons ( $\text{H}^+$ ) no meio reacional, contribuindo para a acidificação do meio (Carra et al., 2013; Zhao et al., 2013) e (iii) geração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante a mineralização da matéria orgânica, que ao ser dissolvido no meio, forma o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) (Deng, 2007).

A maior redução de pH do meio observada durante o ensaio E3, com 40 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , pode estar associada, principalmente, à intensificação da hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  devido à sua maior concentração. Essa acidificação pode ter contribuído para manutenção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  solúveis, tornando possível mais ciclos de foto-regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Como consequência, é provável que a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  tenha sido mais elevada nesse ensaio, o que explica a maior remoção de DQO por oxidação, de 51%.

Além dessas possibilidades, durante o processo de oxidação acontece a reação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  com os íons carbonatos e bicarbonatos, os quais são os principais responsáveis pela alcalinidade do lixiviado (Vilar et al., 2012b; Silva et al., 2013c; Silva et al., 2015). O consumo desses íons diminui o efeito tampão do lixiviado, contribuindo para a redução do pH do meio (Vilar et al., 2012; Silva 2013a, 2013b, 2013c).

### Características do lodo gerado

Na Figura 6 são apresentadas as curvas médias de sedimentação do lodo dos ensaios. A partir destas, verificaram-se comportamentos bastantes distintos entre as condições estudadas. Além disso, de maneira geral, verificou-se que em cerca de 2 horas o lodo já havia sedimentado, assim, o aumento do tempo de sedimentação provavelmente não implicaria na redução do volume do lodo gerado. Na Tabela 5 são apresentadas as características do lodo produzido nos ensaios.

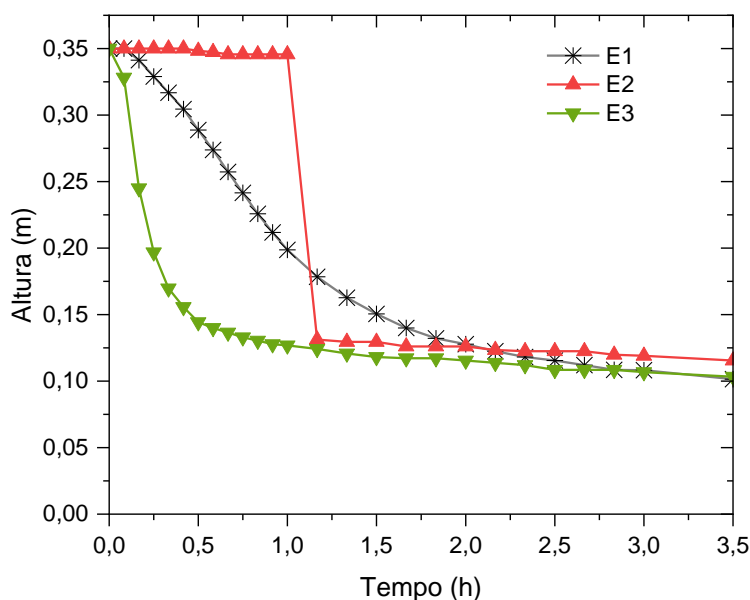


Figura 6 – Curvas de sedimentação do lodo



**Tabela 5 – Características do lodo gerado**

Ensaio	pH inicial	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)	Volume de lodo (mL L <sup>-1</sup> )	[ST] (g L <sup>-1</sup> )	STV/ST	STF/ST
E1			20	290	39,25	0,19	0,81
E2	7,00	480	30	330	40,74	0,22	0,78
E3			40	295	52,18	0,21	0,79

Legenda: E – Ensaio; pH – potencial hidrogeniônico; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] – concentração de peróxido de hidrogênio; [Fe<sup>2+</sup>] – concentração de íons ferrosos; [ST] – concentração de sólidos totais no lodo.

Observa-se, na Tabela 5, que a geração de lodo por litro de lixiviado tratado variou de 290 (E1) a 330 mL L<sup>-1</sup> (E2). Vilar et al., (2011) verificaram, após neutralização e 3 horas de sedimentação, a formação de 40 mL de lodo férrico gerado por litro de lixiviado tratado no processo FFS nas seguintes condições: 1,07 mM de Fe<sup>2+</sup>; 204 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH inicial 2,8. No presente estudo, foram usadas maiores dosagens de ferro superiores às utilizadas por Vilar et al., (2011), o que pode ter contribuído para a maior geração de lodo observada.

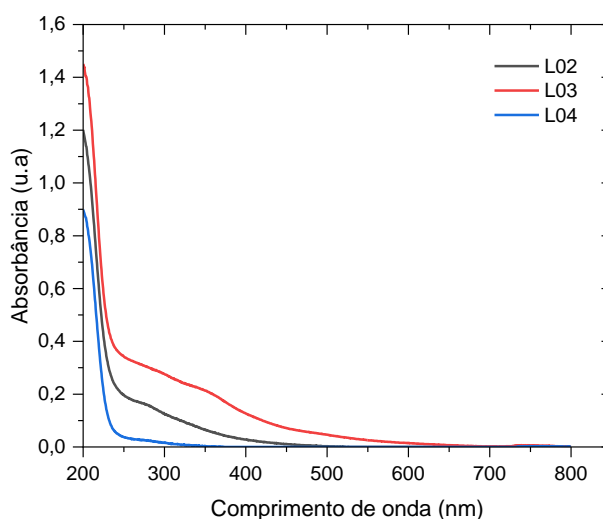
O volume de lodo gerado no E3, com a maior concentração de ferro (40 mM), foi semelhante ao do E1. O E2, com a concentração intermediária de catalisador (30 mM), resultou no maior volume de lodo gerado, 330 mL L<sup>-1</sup>. Dessa maneira, não foi possível verificar a relação entre a dosagem de ferro aplicada e o volume de lodo por litro de efluente tratado, em mL L<sup>-1</sup>.

Apesar disso, a geração de lodo em termos de sólidos totais (g L<sup>-1</sup>) apresentou resultados coerentes com a dosagem de ferro usada nos ensaios. A menor concentração de ST foi verificada no E1 (39,25 g L<sup>-1</sup>), e a maior no ensaio E3 (52,18 g L<sup>-1</sup>), conduzido com a maior dosagem do catalisador.

No que se refere às características químicas dos sólidos presentes no lodo gerado no processo FFS, nas condições ensaiadas, verificaram-se maiores valores da relação STF/ST do que STV/ST. Esta característica está relacionada ao lixiviado afluente, cuja relação STF/ST é 0,46, somado à precipitação de ferro na forma de oxi-hidróxidos e outros compostos mineralizados (DANTAS et al., 2019).

### Avaliação complementar da matéria orgânica

Na Figura 7 são apresentados os espectros UV-Vis da amostra de L02 e das amostras L03 e L04 do Ensaio E3, que apresentou maior remoção de matéria orgânica global, 67%.



**Figura7 – Espectros UV-Vis das amostras de L02, L03 e L04 do ensaio E3**

Observa-se na Figura 7 que na amostra de L03, após oxidação, houve aumento dos picos de absorbância entre os comprimentos de onda de 250 a 600 nm, quando comparado com o espectro da amostra do lixiviado pré-tratado biologicamente (L02). Esse aumento pode estar associado à maior concentração de ferro total

residual, de  $1.880 \text{ mg L}^{-1}$ , quantificada na amostra de L03 (Tabela 6). De acordo com Souza (2004), espécies férricas em solução absorvem fortemente em comprimentos de onda inferiores a 400 nm.

**Tabela 6 – Ferro total residual nas amostras de lixiviado antes e durante o tratamento por processo FFS**

Amostra Lixiviado	Concentração de ferro total ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Pré-tratado biologicamente - L02	13
Após oxidação - L03	1.880
Após sedimentação - L04	87

Por outro lado, observa-se no espectro UV-Vis da amostra de L04, após o processo de sedimentação, o decaimento dos valores de absorbância, especialmente na faixa 250 a 400 nm (Figura 7). A diminuição dos valores de absorbância nessa faixa espectral, pode estar relacionada à precipitação dos íons férricos, presentes em menor concentração na amostra de L04, e remoção dos compostos orgânicos remanescente durante a etapa de sedimentação.

A partir da análise de espectros UV-Vis, foi verificado o valor de absorbância no comprimento de onda de 254 nm ( $UV_{254}$ ), que é indicador do conteúdo aromático da matéria orgânica na amostra (ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH, 2012; SILVA et al., 2013b; JUNG et al., 2017; LOZINKSKI et al., 2019; CHEN; LI, 2020). Ainda foi calculada a razão de absorbância nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm ( $A_{250}/A_{365}$ ), para avaliar o peso molecular dos compostos que compõem a matéria orgânica (LOZINKSKI et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Os resultados desses parâmetros para o ensaio E3 são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 –  $UV_{254}$  nm, remoção, e  $A_{250}/A_{365}$  do afluente (L02) e do efluente do processo FFS (L03 e L04) do ensaio E3**

Amostra	$UV_{254}$	Remoção $UV_{254}$ (%)	$A_{250}/A_{365}$
L02	0,188	-	3,8
L03	0,335	-	1,8
L04	0,034	82	37

Nota-se na Tabela 7 que o valor de  $UV_{254}$  da amostra de L03 aumentou em relação a amostra de L02, possivelmente em razão da interferência do ferro total residual. Contudo, ao final do tratamento, verificou-se redução de 82% no valor de  $UV_{254}$ .

A redução do valor de  $UV_{254}$  e o aumento do valor da razão de  $A_{250}/A_{365}$  da amostra de L04 em relação à L02 indica que com a aplicação do processo FFS no pós-tratamento, é possível obter diminuição da aromaticidade e redução do peso molecular dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes no lixiviado.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O pós-tratamento de lixiviado pelo processo foto-Fenton solar, em reator CPC, em escala piloto, pode alcançar eficiência satisfatória (>60%) na remoção da matéria orgânica, em pH inicial 7,0, acima da faixa de 2,5 a 3,5 considerada pela literatura como ótima para este processo.

Apesar de a maior concentração de ferro (40 mM) ter proporcionado maior geração de lodo, quantificado com base na concentração de sólidos totais, essa condição contribuiu para redução do pH do meio, sem a necessidade de adição de solução ácida externa. Este resultado evidencia a possibilidade de conduzir o processo em pH inicial elevado, reduzindo problemas operacionais e custos.

Com base nos resultados dos parâmetros  $UV_{254}$  e  $A_{250}/A_{365}$  das análise de espectro UV-Vis, verificou-se que o processo foto-Fenton solar aplicado no pós-tratamento do lixiviado, em pH inicial neutro, mostrou-se adequado para a diminuição da aromaticidade e a redução do peso molecular dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes no lixiviado.



Por fim, recomenda-se que as características físicas e químicas do lodo gerado sejam avaliadas de maneira mais aprofundada, pois podem indicar o potencial de aplicação deste subproduto como catalisador em ciclos do processo foto-Fenton solar subsequentes.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, C. S. Processo combinado biológico/Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2018. 79 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.
- CARRA, I.; LÓPEZ, J. C.; SANTOS-JUANES, L.; MALATO, S.; PÉREZ, J. S. Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chemical engineering journal*, v. 224, 2013, p. 67-74.
- 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, p. 110-116, 2019.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; ALBRECHTSEN, H. J. R.; HERON, G.; NIELSEN, P. H.; BJERG, P. L.; HOLM, P. E. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 24, n. 2, 1994, p. 119-202.
- DANTAS, E. R.; SILVA, E. J.; LOPES, W. S.; DO NASCIMENTO, M. R.; LEITE, V. D.; DE SOUSA, J. T. Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. *Environmental Technology*, n. 20, v. 41, 2019, p. 2637-2647.
- 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, 2006, p. 3683-3694.
- DIONYSIOU, D. D. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photo-catalysts for wastewater treatment applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 381, 2020, p. 121-200.
- FAGGIANO, A.; DE CARLUCCIO, M.; CERRATO, F.; JUNIOR, C. A. G.; PROTO, A., FIORENTINO, A., & RIZZO, L. Improving organic matter and nutrients removal and minimizing sludge production in landfill leachate pre-treatment by Fenton process through a comprehensive response surface methodology approach. *Journal of Environmental Management*, v. 340, 2023, p. 117950.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, v. 407, 2009, p. 3473-3481.
- HERMOSILLA, D.; HAN, C.; NADAGOUDA, M. N.; MACHALA, L.; GASCÓ, A.; CAMPO, P.; ISKANDER, S. M.; ZHAO, R.; PATHAK, A.; GUPTA, A.; PRUDEN, A.; NOVAK, J. T., & HE, Z. A review of landfill leachate induced ultraviolet quenching substances: Sources, characteristics, and treatment. *Water Research*, v. 145, 2018, p. 297-311.
- JUNG, Chanil et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. *Water Research*, v. 108, 2017 p. 260-270.
- KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, 2002, p. 297-336.
- LOZINSKI, D.; BOLDYARD, S. C.; REINHART, D. R., & MOTLAGH, A. M. Treatment of leachate organic matter through sunlight driven processes. *Waste Management*, v. 94, 2019, p. 18-26.
- LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H. D.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, 2018, p. 499-507.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, v. 147, n. 1, 2009, p. 1-59.
- MIAO, Lei et al. Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments—A review. *Journal of environmental management*, v. 235, 2019, p. 178-185.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, 2005, p. 86-91.

- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, n. 2, v. 30, 2007, p. 400-408.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, n. 3, v. 150, 2008, p. 468-493.
- ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, v. 85, n. 1, 2011, p. 46-56.
- RODRIGUES, C. V. L. Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário. 2021. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 1, p. 389-393, 2009.
- DOS SANTOS, M. M. Fenton e foto-Fenton solar aplicados ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário com pré-tratamento biológico. 2022. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.
- SOUZA, C. R. L. de. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- SEIBERT, Daiana et al. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, n. 5, v. 5, 2017, p. 4462-4470.
- SILVA, T. F.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, 2013a, p. 850-866.
- SILVA, T. F.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V. J.; BOAVENTURA, R. A. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. *Water Research*, v. 47, n. 10, 2013b, p. 3543-3557.
- SILVA, T. F.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M. A., ... & VILAR, V. J. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification–denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial–Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. *Water Research*, v. 47, n. 16, 2013c, p. 6167-6186.
- SILVA, T. F.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I., ... & VILAR, V. J. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. *Journal of Environmental Management*, v. 164, 2015, p. 32-40.
- SILVA, T. F.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, , 2016, p. 76-88.
- SILVA, T. F.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. *Science of the Total Environment*, v. 576, 2017, p. 99-117.
- SPINIELLO, I.; DE CARLUCCIO, M.; CASTIGLIONE, S.; AMINEVA, E.; KOSTRYUKOVA, N.; CICALATELLI, A.; RIZZO, L.; GUARINO, F. Landfill leachate treatment by a combination of a multiple plant hybrid constructed wetland system with a solar photo-Fenton process in a raceway pond reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 331, 2023, p. 117211.
- TENG, C.; ZHOU, K.; PENG, C., & CHEN, W. Characterization and treatment of landfill leachate: A review. *Water research*, v. 203, 2021, p. 117525.
- VILAR, V. J.; CAPELO, S. M.; SILVA, T. F.; BOAVENTURA, R. A. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catalysis Today*, n. 1, v. 161, 2011, p. 228-234.
- VILAR, V. J., ROCHA, E. M., MOTA, F. S., FONSECA, A., SARAIVA, I., & BOAVENTURA, R. A. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, n. 8, v. 45, 2011, p. 2647-2658.
- YONG, Z. J., BASHIR, M. J., NG, C. A., SETHUPATHI, S., & LIM, J. W. A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. *Journal of environmental management*, v. 205, 2018, p. 244-252.



WIJEKOON, P., KOLIYABANDARA, P. A., COORAY, A. T., LAM, S. S., ATHAPATTU, B. C., & VITHANAGE, M. Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. *Journal of hazardous materials*, v. 421, 2022, p. 126627.

ZHANG, Z.; TENG, C.; ZHOU, K.; PENG, C., & CHEN, W. Degradation characteristics of dissolved organic matter in nanofiltration concentrated landfill leachate during electrocatalytic oxidation. *Chemosphere*, v. 255, 2020, p. 127055.

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, 2005, p. 166-174.

ZHAO, R., GUPTA, A., NOVAK, J. T., GOLDSMITH, C. D., & DRISKILL, N. Characterization and treatment of organic constituents in landfill leachates that influence the UV disinfection in the publicly owned treatment works (POTWs). *Journal of hazardous materials*, v. 258, 2013, p. 1-9.