PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR E FOTO-PERÓXIDO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE PRESENTE EM LIXIVIADO MADURO

Carolina Veronesi Fraga[(1)]
Graduanda em Engenharia Civil pela da Universidade Estadual de Londrina (UEL).
Ana Carolina Ferreira Figueiredo[(2)]
Doutura em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Londrina (UEL).
Caio Victor Lourenço Rodrigues[(3)]
Doutor em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Londrina (UEL).
Deize Dias Lopes[(4)]
Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP)

Endereço[(1)]**:** Rua Weslley Cesar Vanzo 180 - Gleba palhano - Londrina - PR - CEP: 86050-500 - Brasil - Tel: +55 (43) 99991-1106 - e-mail: carolina.v.fraga@gmail.com.

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário possui matéria orgânica de difícil remoção. Um possível tratamento é o uso do Fenton, produtor de radicais hidroxil (•OH), que oxidam esses compostos orgânicos. Ele tem como reagentes os elementos [H_2O_2] e [Fe^{2+}]. Existe também o foto-Fenton solar (FFS), que apresenta, em especial, a vantagem de produzir menos lodo que o Fenton convencional. Um dos mecanismos presentes nesse processo é o foto-peróxido (FP), que gera (•OH) apenas pela junção do [H_2O_2] com a radiação solar. Foram desenvolvidos testes de FFS e FP partindo de amostras com pH ajustado para 7,0. A dosagem de [H_2O_2] foi de 580 mM nos dois estudos, e no FFS, 40 mM de [Fe^{2+}]. Ao final do ensaio do FP, calculou-se que esse não foi capaz de remover matéria orgânica. Já o método foto-Fenton solar atingiu um elevado teor de remoção de matéria orgânica (88%), sendo a maior parte causada pela oxidação (65%). Porém, a produção de lodo teve uma velocidade de sedimentação lenta e uma produção de lodo excessiva, 350 mL de lodo por 1000 mL de efluente tratado.

Palavras-chave: foto-Fenton solar, foto-peróxido, lodo.

INTRODUÇÃO

A má gestão dos resíduos sólidos urbanos, sem o correto tratamento é uma preocupação crescente, devido aos impactos ambientais que podem ocorrer. A lei nº 12.305 de 2010, decretou a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, que contempla as diretrizes para lidar com resíduos produzidos e descreve uma ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

Os resíduos sólidos depositados nos aterros sanitários, em conjunto com as precipitações locais que infiltram o maciço sanitário, geram processos físicos, químicos e biológicos que transferem poluentes do material residual para um líquido resultante. Esse líquido, denominado lixiviado, é resultado da decomposição dos resíduos sólidos, e sofre alterações ao passo que esses se decompõem ao longo do tempo (KJELDSEN et al., 2002).

O lixiviado apresenta elevado potencial poluidor, duas características responsáveis por isso são: a elevada concentração de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal (MAIA, 2015). O vazamento de lixiviado compromete os recursos hídricos que o encontram, de forma ainda mais grave se tratando da contaminação de lençois freáticos e águas subterrâneas (GOTVAJN; TIŠLER; ZAGORC-KONČAN, 2009).

A grande variedade de características, como o clima do local, a sazonalidade, os diferentes resíduos geradores, o estágio de degradação e o teor de precipitação local configuram a variabilidade de cada amostra de lixiviado diferente (SILVA et al., 2020). Além disso, a alta concentração de compostos contaminantes configuram o lixiviado como um efluente de difícil tratamento (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Assim, os recursos destinados ao tratamento correto deste efluente são insuficientes, de forma que se utilizam muitas vezes os mesmos tratamentos para esgotos sanitários e lixiviado de aterro sanitário (COSTA, ALFAIA; CAMPOS, 2019).

O lixiviado é dividido em duas fases: jovem e maduro. O lixiviado jovem apresenta fácil biodegradação, enquanto o lixiviado maduro, gerado no estágio metanogênico de degradação anaeróbia, apresenta maior concentração de matéria orgânica recalcitrante e N-amoniacal como agravantes para seu tratamento (CHRISTENSEN; KJELDSEN; BJERG, 2001). Por isso, o tipo de tratamento utilizado deve ser adequado para essa etapa do lixiviado.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam como uma alternativa interessante para o tratamento de lixiviados maduros. Estes baseiam-se no uso do radical hidroxil (•OH), que possui grande potencial de oxidação (E^o = 2,8 V), baixa seletividade e é muito reativo, o que possibilita reações com inúmeras moléculas orgânicas (TELL et al., 2001). Isso permite que compostos orgânicos complexos sejam oxidados completamente ou parcialmente e, nesse caso, posteriormente degradados biologicamente (DE MORAIS; ZAMORA, 2005). Essa combinação de tratamentos é útil visto que técnicas físico-químicas são mais vantajosas ao serem combinadas com processos biológicos, tanto no aspecto de eficiência do tratamento quanto pelo efeito oneroso atenuado (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

O processo Fenton é um dos principais POAs que tem se mostrado eficaz na remoção de uma parcela significativa da matéria orgânica recalcitrante de lixiviados maduros, alcançando eficiências entre 60% e 90% (AZEVEDO, 2018; CHEIBUB et al., 2014; DA COSTA et al., 2018, DENG; ENGLEHARDT, 2006; GÖDE et al., 2019; LOPEZ et al., 2004; PUPO NOGUEIRA et al., 2007; RODRIGUES, 2021; TENG et al., 2020; ZHANG; HEUNG; HUANG, 2005).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$ $K = 76\ M^{-1}\ s^{-1}$ Equação 1

$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $K = 3{,}2 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ Equação 2

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$ $K = 0{,}001\text{-}0{,}01\ M^{-1}\ s^{-1}$ Equação 3

$Fe^{2+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$ $K = 1{,}3 \times 106\ M^{-1}\ s^{-1}$ Equação 4

$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ $K = 1{,}2 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$ Equação 5

Na equação 1, são formados radicais hidroxil, ferro (III) e hidroxila a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisado pelos íons ferrosos (Fe^{2+}). Essa reação descreve o processo de Fenton Convencional (NEYENS; BAEYENS, 2003; PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

É importante citar a relação entre o pH, a razão entre os reagentes e suas concentrações. Diversos autores desenvolveram seus estudos a partir de um pH ácido para o tratamento do Fenton Convencional, devido a seu potencial de favorecer o processo de oxidação, enquanto um pH mais alto dificultaria esse processo (DENG E ENGLEHARDT, 2006). Um pH entre 3,0 e 4,0 seria a faixa ideal para hidrólise do ferro, aumentando a produção de •OH, já um pH maior que 4,0 dificultaria a reação com o H_2O_2 e impulsionaria a precipitação dos íons de ferro e carbonatos, o que favoreceria a coagulação.

Porém, o pH do meio reacional diminui ao longo do processo de oxidação devido a formação de ácidos orgânicos e a hidrólise do ferro. Dessa forma, é possível que um tratamento de lixiviado de pH entre 5,8 e 8,0 garanta resultados finais comparáveis aos casos de pH mais ácidos e isso permite que a aplicação em grande escala seja simplificada com a adoção de um pH mais próximo ao neutro sem comprometer de forma severa a qualidade do tratamento, ainda que seja necessário maior tempo de reação (AMIRI; SABOUR, 2014; RODRIGUES, 2021).

Ainda assim, existem outros impasses que demandam estudos progressivos para a aplicação do Fenton convencional (FC), em destaque a produção de lodo (RODRIGUES, 2013). Este lodo apresenta uma elevada concetração de ferro (Fe^{3+}), o que demanda sua separação do efluente tratado e uma etapa adicional de tratamento para a neutralização/precipitação, o que aumenta consideravelmente o tempo de tratamento devido a baixa sedimentabilidade deste composto (MORAVIA et al., 2011). Dessa forma, a produção de lodo é

decisiva para o grau de sucesso do tratamento analisado, além do mais é um resíduo sólido que deve ser destinado corretamente seguindo a classificação apresentada pela NBR 10.004/2024

A dosagem dos reagentes é um dos responsáveis pela quantidade de lodo gerada, visto que, a coagulação implica na formação de lodo, e ela é determinada pela razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ e quantidade de Fe^{2+} (SABOUR et al., 2017). A produção de lodo limita a aplicação do Fenton Convencional (MORAVIA et al., 2011), quanto maior a concentração de ferro II, mais lodo será produzido.

Nesse âmbito, o Foto-Fenton solar (FFS) traz soluções para reduzir a formação de lodo. O Foto-Fenton solar permite uma maior produção de radicais •OH, a partir de processos fotoquímicos, eletroquímicos e da radiação ultravioleta (UV) os quais impulsionam a quebra das ligações químicas, com destaque a redução do ferro oxidado (Fe^{2+}) (SANTOS, 2022). Para descrever a reação vantajosa que a presença da radiação UV causa, é necessário analisar o comportamento do Fe (III). Esses complexos doam um ligante oxidado (Lox) ao Fe (II) a partir de uma transferência de cargas do tipo ligante-metal (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; PUPO NOGUEIRA et al., 2007). Além disso, a radiação impulsiona a regeneração contínua dos íons Fe^{2+} , por isso a quantidade de ferro adicionada pode ser reduzida, e consequentemente, a produção de lodo também (FIGUEIREDO, 2025; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

A Equação 6 explica a reação fotoquímica citada.

$$FeIII(L)n + h\nu \rightarrow FeII(L)n\text{-}1 + \bullet Lox \qquad \text{Equação 6}$$

Assim, a quantidade de Fe^{3+}, de Fe^{2+}, e de subprodutos é reduzida mais rapidamente, isso favorece a reação de Fenton (Equação 1) e aumenta a produção de radicais hidroxil, comparada com o processo Fenton convencional (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MARONEZE et al., 2014). Por isso, a taxa de degradação de poluentes é maior e a quantidade de lodo formada é menor (DENG; ENGLEHARDT, 2006; FENG et al., 2017; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; SILVA et al., 2013).

No ajuste do pH para 7,0, a precipitação dos íons de Fe^{3+} reagem com íons OH^- e sedimentam na forma de oxi-hidróxido de ferro III ($Fe(OH)_3$). Nesse processo, denominado coagulação por varredura, carregam material orgânico restante junto, o que colabora para o aumento da remoção global de matéria orgânica. (Amiri; Sabour, 2014).

Durante o tratamento foto-Fenton solar, reações coadjuvantes ocorrem paralelamente ao mecanismo principal entre os reagentes Fe^{2+}/H_2O_2 e a luz (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al, 2007). Um exemplo é a foto-descarboxilação, a qual permite a degradação de carboxilatos férricos, que seriam dificilmente degradados apenas por radicais •OH e costumam permanecer no processo FC, a partir da absorção de fótons através da luz (ALMEIDA et al., 2011)

$$Fe(III)(RHCO_2) + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + RH^{\bullet} \qquad \text{Equação 7}$$
$$RH^{\bullet} + O_2 \rightarrow RHO_2^{\bullet} \rightarrow \text{produtos} \qquad \text{Equação 8}$$

Outro mecanismo possível é a fotólise direta de poluentes orgânicos, os quais, através da radiação solar, se dissociam em compostos mais simples (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

$$\text{Poluentes} + h\nu \rightarrow \text{Intermediários} \qquad \text{Equação 9}$$
$$\text{Intermediários} + h\nu \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{Equação 10}$$

Além disso, existe a fotólise do H_2O_2 a qual permite a geração de dois radicais •OH (MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005; PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al, 2007), que está descrita na equação 11.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet OH \qquad \text{Equação 11}$$

Ainda assim, como o ferro e outros compostos orgânicos presentes absorvem em maior quantidade a radiação, eles devem estar presentes em menores concentrações para possibilitar a ação em proporções significativas (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al, 2007).

Isso cria a possibilidade de tratamentos que descartam o uso do ferro e usam exclusivamente peróxido, denominado foto-peróxido (FP). A premissa é utilizar os benefícios que a luz solar causa nas reações, alterando o uso inicial do Fenton e otimizando a geração dos •OH pela reação da Equação 9. Estudos mais aprofundados são necessários para definir com maior exatidão as proporções, e efeitos que esse mecanismo causa, esse trabalho se propõe a tratar dessas características.

Na comparação entre os resultados dos processos FC e FFS, foi constatado que, devido aos mecanismos diferenciados que o processo FFS possui, este apresenta vantagens significativas no tratamento do lixiviado. Ele demonstrou melhor aproveitamento dos reagentes, menos volume de lodo gerado e maior remoção de matéria orgânica, medida em termos de demanda química de oxigênio (DQO), em um menor período de tempo, que o processo FC (COSTA et al., 2014; SANTOS, 2022).

Dito isso, mecanismos secundários que fazem parte das reações do Foto-Fenton solar podem ser mais explorados, em especial, a fotólise do H_2O_2. Além de explorar mecanismos alternativos ao Foto-Fenton solar, o estudos de foto-peróxido, que também é um Processo Oxidativo Avançado (POA), traz mais informações acerca das ações individuais do peróxido H_2O_2, e indiretamente, a importância do uso do ferro para tratamentos de lixiviado por POA.

OBJETIVOS

Avaliar a remoção de matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviado maduro, pré tratado biologicamente, por meio do foto-Fenton solar e foto-peróxido.

METODOLOGIA

Objeto de Estudo

Para o presente trabalho, o lixiviado estudado foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Londrina e armazenado em temperatura ambiente.

O lixiviado bruto coletado foi denominado L01. O pré tratamento biológico utilizado foi a aeração, feita através de um reator, por no mínimo 15 dias, que removeu matéria orgânica biodegradável, oxidou o nitrogênio amoniacal, e dessa forma, reduziu a alcalinidade do lixiviado bruto. Esse lixiviado pré tratado biologicamente foi denominado L02. O tratamento foto-Fenton solar e foto-peróxido partiram de amostras de L02 distintas, ainda que com valores dos parâmetros aproximados. As amostras de L02 foram caracterizadas e apresentaram as características físico-químicas expostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização do lixiviado L02

Características do lixiviado pré-tratado (L02)		
	Foto-Fenton	Foto-Peróxido
pH amostra	9,51	9,82
Alcalinidade (mg CaCO3/L)	12760	ND
DQO Inicial (mgO2/L)	4215	4.735
N-Amoniacal (mg N-NH3/L)	0	ND
NKT (mg N-NH3/L)	287,28	ND
Sólidos Totais (ST) (mg L-1)	60.027	ND
Sólidos Totais Fixos (STF) (mg L-1)	29.878	ND
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg L-1)	30.148	ND
Ferro total (mg L-1)	51,0	51,0

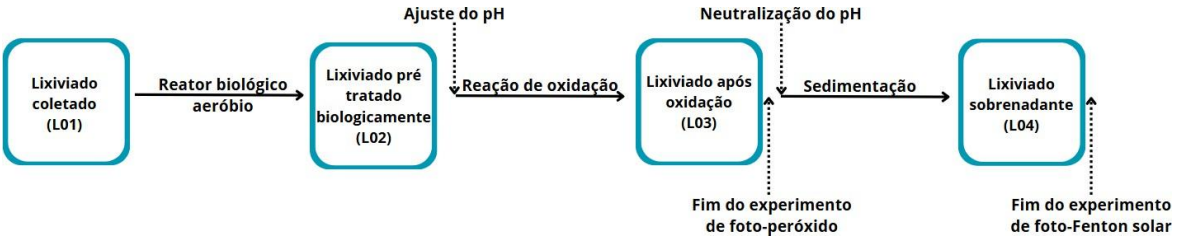
Fonte: Própria autora

Sistema Experimental

Inicialmente, o lixiviado L01 foi submetido a um tratamento em reator biológico aeróbio, que resultou no efluente L02. Este, por sua vez, foi utilizado como afluente nos ensaios de pós-tratamento realizados no foto-reator solar, onde ocorreram as reações de fotólise. Ao término dessa etapa, o efluente passou a ser

denominado L03. Após a coleta de amostras para caracterização, o pH do L03 foi neutralizado. No caso do processo foto-Fenton solar, uma fração da amostra neutralizada foi transferida para provetas com o objetivo de promover a sedimentação do lodo. Como resultado desse processo, obteve-se o lixiviado sobrenadante L04, considerado o efluente final tratado.

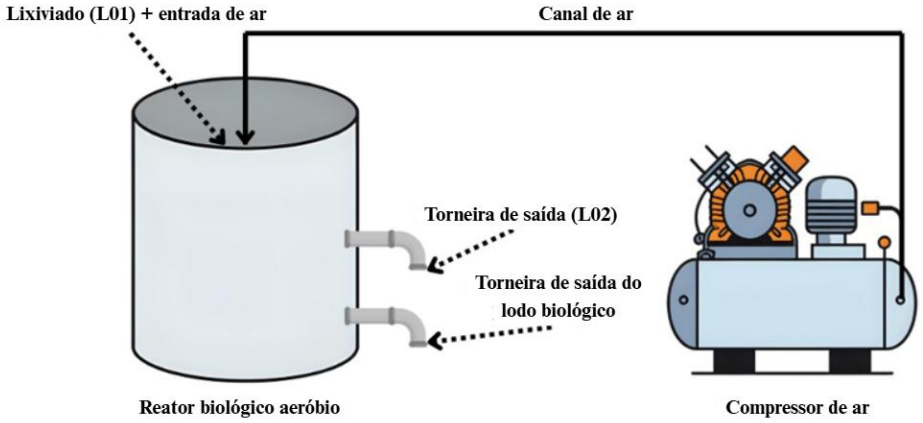
Figura 1 – Procedimento do processo FFS e FP



Fonte: Própria autora

O processo de tratamento biológico de L02 foi feito em um reator biológico aerobio, em bateladas sequenciais, de PVC, com volume total de 50L, dos quais, 30L eram o lixiviado em tratamento.

Figura 2 –Esquema do reator



Fonte: Própria autora.

Após o tratamento biológico, o lixiviado foi transferido para um reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC), desenvolvido em escala piloto e utilizado em bateladas, onde ocorreram as reações de fotólise.

O reator foi constituído por coletores de radiação de madeira e revestidos com superfície refletora para concentrar a radiação solar, tudo isso em uma base inclinada em 28° (devido a latitude da cidade de Londrina) para otimizar a incidência solar.

Figura 3 – Coletores de radiação do reator CPC



Fonte: Própria autora

Acoplados ao coletor, havia cinco tubos de vidro borossilicato de 500 mm, com espessura de 1,8 mm, diâmetro interno de 18,4 mm e externo de 20 mm. O reator contava com um reservatório de capacidade de 40L, onde os reagentes eram misturados, um filtro entre o reservatório e a bomba periférica (Lepono Motobomba periférica – Modelo APm37 L 60 Hz e 127 V), a qual servia de alimentação e recirculação para o sistema, um medidor de vazão (Marca WG, Modelo WG-01), tubos conectores e válvulas de policloreto de vinila (PVC). Também foram adicionados dois radiômetros digitais ao equipamento, a fim de registrar a radiação solar no momento estudado.

Figura 4 – Reator CPC



Fonte: Figueiredo, (2025).

O tempo total de todo o experimento no reator foi de 240 min. A partir da vazão do lixiviado, sua velocidade, a distância percorrida do lixiviado desde a bomba até os coletores, e a distância nos coletores, calculou-se que o tempo de exposição do lixiviado à radiação solar foi de 63 minutos, dentre os 240 totais. A Tabela 2 apresenta as particularidades do reator CPC.

Tabela 2 – Características do reator CPC

Característica	Resultado
Vazão	26,1 L min^{-1}
Velocidade para o efluente percorrer o sistema	0,89 m s^{-1}
Distância total dos 5 coletores	3,25 m
Distância total para o efluente percorrer todo o sistema	12,34 m
Tempo para o efluente completar uma volta completa pelo reator	13,9 s
Tempo efetivo de exposição do lixiviado à luz solar	63 min.

Fonte: Figueiredo, 2025

Procedimento Experimental

Após a caracterização dos lixiviados L02, do teste do FFS e do FP, ambos foram ajustados para um pH de 7,0, com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Antes do início do ensaio no reator solar, o sistema foi testado com o pH inicial de 7,00. Para isso, após adicionar a solução ácida, a recirculação foi monitorada a partir da coleta de amostras a cada 5 minutos para averiguar o valor de pH do lixiviado.

A partir desse momento, os testes experimentais de foto-Fenton solar e foto-peróxido passam a se diferenciar. Para os testes do FFS, foi utilizado 15 L de L02, o qual recebeu primeiro uma solução de 40 mM de Fe^{2+} e em seguida, foi adicionado 580 mM de H_2O_2.

O experimento do FFS durou 240 minutos e durante esse tempo, foram coletadas 4 amostras de 50 mL da amostra, aos 80, 120, 150 e 240 minutos. Importante citar que na marca dos 80 e 120 minutos, após as coletas de amostras, mais frações do reagentes foram adicionados.

Os parâmetros avaliados das amostras retiradas foram, a DQO, o pH e a radiação solar, registrada a partir de dois radiômetros digitais.

No fim do ensaio, o L03, após retirada de amostra para caracterização, foi neutralizado com solução de NaOH 6 mol L^{-1} e transferido para provetas de 1 L para sedimentação. O processo de sedimentação durou 330 minutos e gerou o sobrenadante (L04), que também foi caracterizado em relação aos parâmetros DQO e pH.

Já nos testes de foto-peróxido foi utilizado 20 L de L02 também com o pH corrigido para 7,0 com a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1 (v:v). Além disso, o tempo total do experimento no reator foi de 120 minutos, com a adição de 580 mM de H_2O_2 dividida em frações e adicionadas a cada 40 minutos, ou seja, no momento inicial do experimento do experimento, e em 40 e 80 minutos de reação. Neste ensaio, foram coletadas apenas 2 amostras, uma ao início e outra ao final dos 120 minutos, assim como os registros de radiação solar pelos radiômetros. Os parâmetros DQO e pH foram determinados nas 2 amostras recolhidas.

RESULTADOS

Neste tópico serão apresentados os resultados a partir da metodologia descrita anteriormente. O foto-peróxido, aproveitamento do peróxido e da luz solar para remoção de matéria orgânica teve um aumento da DQO de 4.735 (mgO2/L) para 10.810 (mgO2/L). Apesar da premissa de que a fotólise do peróxido e a formação de radicais •OH (Equação 11) impulsionariam a remoção de matéria orgânica recalcitrante, assim como compostos orgânicos que seriam mineralizados apenas pela luz solar essa expectativa não foi atingida.

Duas possíveis explicações para essa situação são, a cor escura do lixiviado que pode ter dificultado a fotólise, e uma dosagem muito elevada de peróxido, a qual provocou um aumento da DQO e outros subprodutos que corroboraram para o mesmo aumento. Diante desse cenário foi concluído que o foto-peróxido, nessas condições de estudo, não foi uma solução viável para a remoção de matéria orgânica.

Entretanto, buscando-se uma maior eficiência na remoção da matéria orgânica, foi testado o foto-Fenton solar, e como já explicado na metodologia, foi adicionado dosagens de ferro no meio reacional. Neste processo, além da geração de radicais •OH por meio da Equação 1, ocorre a geração de mais radicais •OH através de mecanismos adjacentes, em especial, a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} (Equação 6).

No teste de foto-Fenton solar, os resultados de DQO, assim como a radiação solar registrada durante o ensaio, estão resumidos na Tabela 3 e 4 e exemplificados em gráfico na Figura 5.

Tabela 3 – Medições de DQO das amostras

Parâmetros Registrados		
Período	**DQO (mgO2/L)**	**Radiação Solar(uW/cm²)**
Inicial	4.215	2.200
80 minutos	3.385	3.300
120 minutos	4.120	3.890
150 minutos	2.335	ND
240 minutos	1.485	3.880
L04	485	

Fonte: Própria autora.

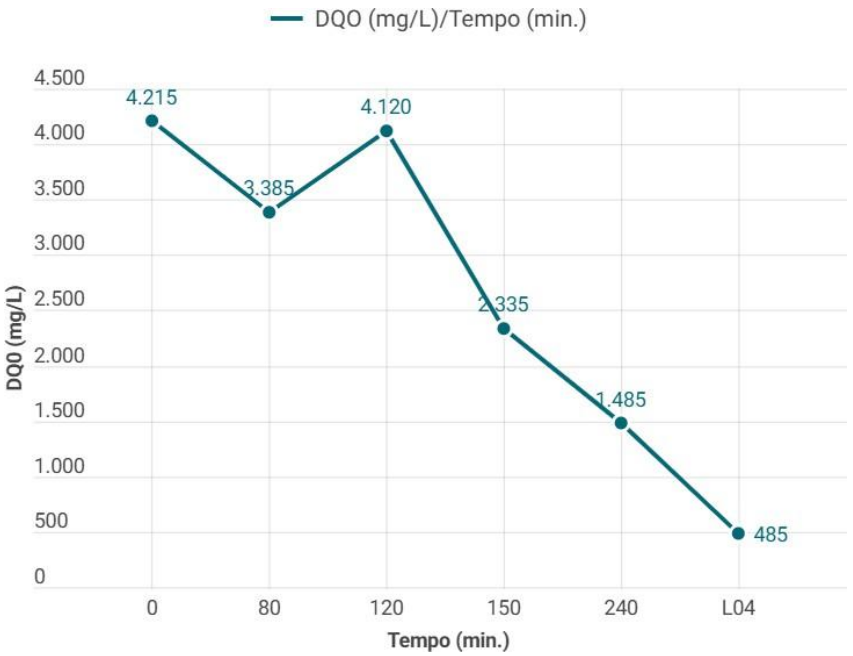
A Tabela 4 resume os efeitos do período de oxidação e coagulação para remoção de DQO.

Tabela 4 – Remoção de DQO no processo FFS

Remoção de DQO (oxidação)		
DQO inicial	DQO (L03)	Remoção
4215	1485	65%
Remoção de DQO (total)		
DQO inicial	DQO (L04)	Remoção
4215	485	88%

Fonte: Própria autora

Figura 5 – DQO por tempo de reação



Fonte: Própria autora

Nos primeiros 120 minutos, a reação não apresentou resultados satisfatórios. Esse desempenho pode estar relacionado à formação de subprodutos, a interferência do H_2O_2 na análise de DQO, à dosagem inadequada dos reagentes ou ao tempo de exposição insuficiente para que as reações ocorressem de forma eficaz. No entanto, ao final da reação, 240 minutos, a remoção de DQO chega a 65%.

Após 330 minutos de sedimentação, o mecanismo de coagulação foi responsável pela remoção adicional de 23% da matéria orgânica.

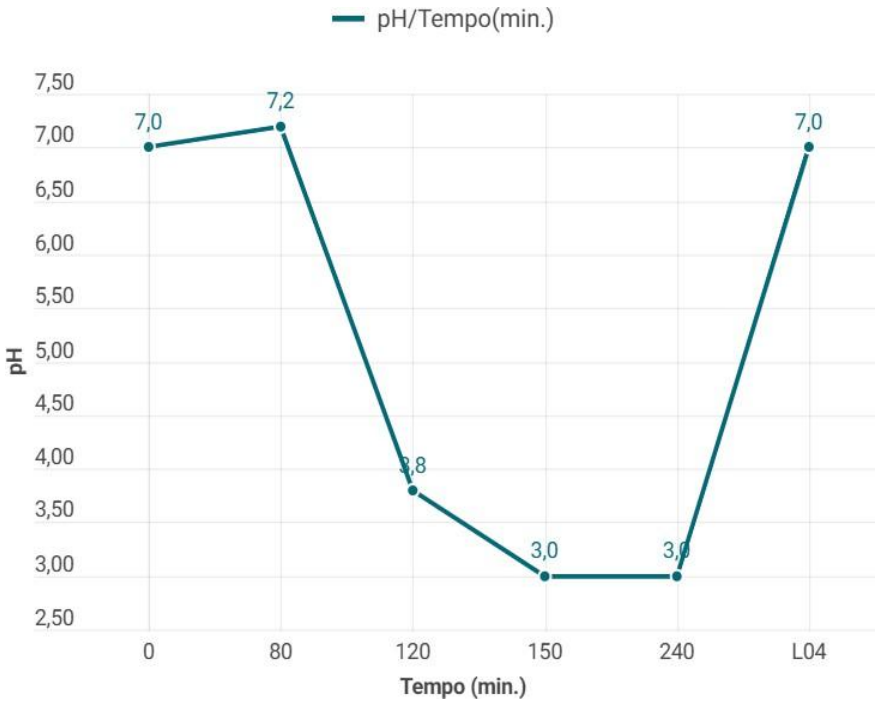
Esse resultado evidencia que a oxidação foi o principal mecanismo responsável pela remoção da maior parte da matéria orgânica, enquanto a coagulação atuou como um processo complementar, promovendo uma redução secundária da DQO. A retenção de compostos orgânicos recalcitrantes no lodo reforça a eficiência combinada dos processos de oxidação e coagulação na remoção da matéria orgânica pelo processo foto-Fenton solar. Vale ressaltar que a eficiência alcançada é um valor próximo aos maiores valores reportados pela literatura.

Além de analisar a concentração de matéria orgânica ao longo das reações, também é importante analisarmos o pH. A Tabela 6 traz as mudanças ao longo da reação de oxidação. Vale citar que o aumento de pH até o segundo momento analisado é desconsiderável.

Como apresentado na introdução, o pH reacional tende a diminuir ao longo do tempo de reação, especialmente após 120 minutos, mesmo com a reação tendo se iniciado com o pH 7,0, o meio reacional chegou próximo de um pH de 3,0. Esse resultado demonstra como é viável chegar a valores mais ácidos de pH (entre 2,0 e 3,0, como a literatura indica) sem correções iniciais de acidificação no tratamento. Ao final do processo de oxidação no reator foto-solar, o pH foi neutralizado para os estudos da etapa seguinte.

A Figura 6 representa esses dados.

Figura 6 – pH do lixiviado por tempo de reação



Fonte: Própria autora.

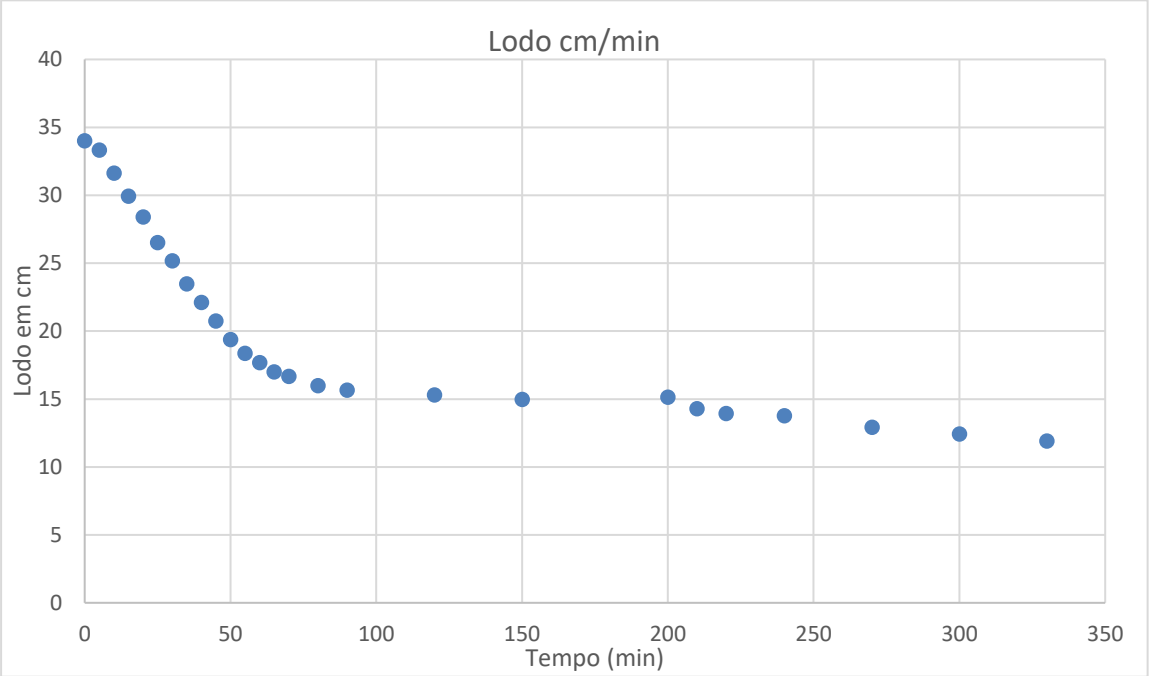
A produção de lodo deste trabalho foi superior à almejada. Por exemplo, Vilar et al. 2011 obteve um volume de 40 mL/1000 mL de efluente tratado, já neste estudo o volume de lodo foi de 350 mL/1000mL de efluente tratado. Dessa forma, entende-se que, devido a altas dosagens de ferro (40 mM de Fe^{2+}), houve um excesso de íons Fe^{3+} no meio reacional, o que causou uma concentração de íons superior a capacidade de redução da fotólise do meio. Essa quantidade extra de íons Fe^{3+} se precipitou em pH próximo de 7,0 e gerou o volume excessivo de lodo.

A partir dos objetivos esperados para o tratamento do foto-Fenton solar, ainda que a remoção de DQO tenha sido elevada, a produção de lodo ainda representa um fator relevante.

Antes das medições do lixiviado sobrenadante (L04), o processo de sedimentação foi monitorado a cada 5 min e analisado de acordo com as 4 etapas da sedimentação: coalescência, sedimentação, transição e compressão. Na proveta utilizada, 1000 mL marcava 34 cm de altura, por isso foi calculada a sedimentação por cm ao longo do período de sedimentação.

As Figuras 7 e 8 representam esse declínio da sedimentação.

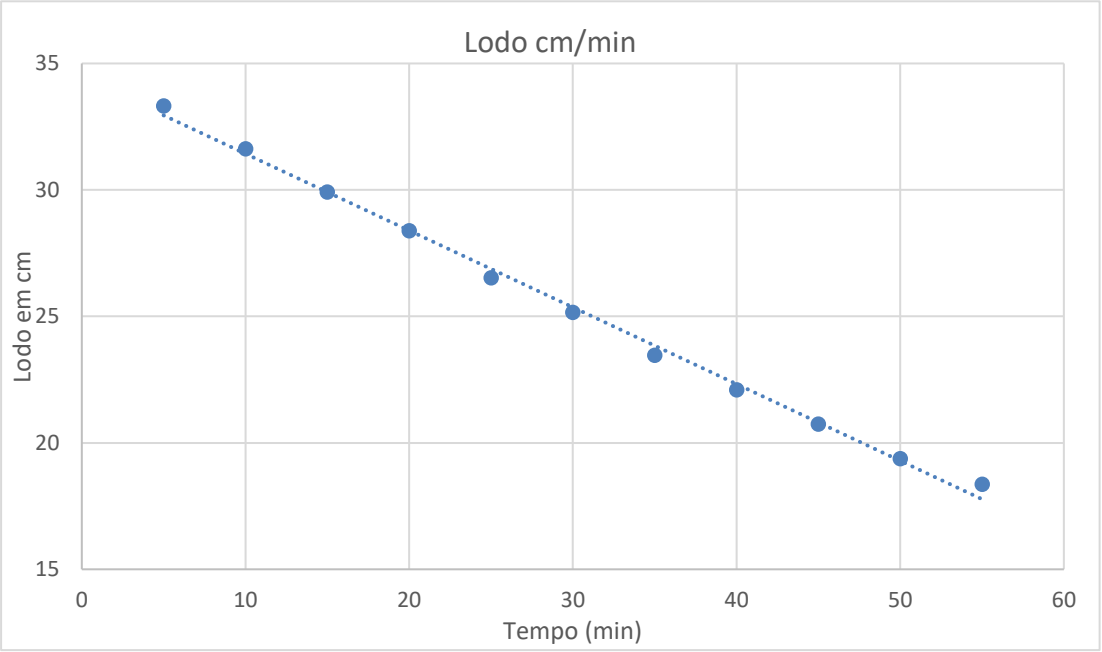
Figura 7 – Processo de sedimentação do lodo(cm)/Tempo(min.)



Fonte: Própria autora

O gráfico se inicia na etapa de coalescência, a qual só dura cerca de 5 minutos. No período de sedimentação, entre os 5 e os 55 minutos, é possível observar uma linha similar a uma reta no gráfico, nessa etapa, o coeficiente angular da reta é a velocidade de sedimentação.

Figura 8 – Período de sedimentação do lodo(cm)/Tempo(min)



Fonte: Própria autora

Nesse recorte, a velocidade foi de, aproximadamente, 0,3 cm/minuto, ou 18cm/hora, de sedimentação, dado calculado a partir da fórmula y = 34,46 - 0,3*x, que descreve o comportamento da reta. No estudo de Moravia et al., (2011), a velocidade de sedimentação foi de 56 cm/hora no tratamento de Fenton Convencional, isso significa que a velocidade de sedimentação foi inferior à esperada. A partir dos 55 minutos, se iniciou o período de transição, o qual precede o período de compressão, que já não altera significativamente o valor em mL, ou cm, de lodo.

A produção de lodo deste trabalho foi superior à almejada. Por exemplo, Vilar et al., (2011) obteve um volume de 40 cm/1000 mL de efluente tratado, já neste estudo o volume de lodo foi de 350 mL/1000 mL de efluente tratado. Dessa forma, entende-se que, devido a altas dosagens de ferro (40 mM de Fe^{2+}), houve um excesso de íons Fe^{3+} no meio reacional, o que causou uma concentração de íons superior a capacidade de redução da fotólise do meio. Essa quantidade extra de íons Fe3+ se precipitou em pH próximo de 7,0 e gerou o volume excessivo de lodo resultante.

CONCLUSÃO

Os testes de foto-peróxido para remoção de matéria orgânica, medida por DQO, causou um aumento de DQO no meio reacional, de 4.735 (mg O_2 L^{-1}) para 10.810 (mg O_2 L^{-1}), o que descarta a possibilidade do uso desse mecanismo de forma isolada.

Entretanto, o tratamento de foto-Fenton solar apresentou uma elevada remoção de DQO (65%), sendo a maior parte pelo mecanismo de oxidação, gerada pelos mecanismos de fotólise no reator solar, e em seguida, a remoção foi perpetuada (88%) pela coagulação do lodo, que sedimentou parte da matéria orgânica restante. Porém, a velocidade de sedimentação foi inferior à esperada, e a quantidade de lodo gerada foi significativamente superior à expectativa. Isso significa que, devido a altas concentrações de ferro no meio, a produção de lodo foi excessiva, o que inviabiliza a aplicação do tratamento.

Com os resultados apresentados, conclui-se que a presença dos íons férricos para a remoção de matéria orgânica recalcitrante em lixiviado maduro pré tratado biologicamente é necessária, mas sua dosagem é determinante para a quantidade de lodo gerada, e consequentemente, para a efetividade do tratamento.

Ademais, a acidificação do pH inicial para o tratamento foi dispensável e representa um facilitador na aplicação em grande escala do foto-Fenton solar.

Dessa forma, estudos mais aprofundados acerca da dosagem ideal dos reagentes Fe^{2+}e H_2O_2, para o tratamento foto-Fenton solar são necessários, assim como, medidas para mitigar a geração de lodo resultante ao final do tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, L. C. et al. *Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 103, n. 1–2, p. 21–30, 2011.

2. AMIRI, A.; SABOUR, M.R. *Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment*. Waste Management, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, dez. 2014.

3. AZEVEDO, C.S. *Processo combinado biológico/Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

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

5. CHEIBUB, A. F. et al. *Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process*. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 49, p. 1718–1726, 2014.

6. CHRISTENSEN, T.H. et al. *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Applied Geochemistry, v. 16, n. 7–8, p. 659–718, 2001.

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

8. COSTA, F.M. et al. *Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar*. Ambiente & Água, v. 10, n. 1, p. 108–116, 2014.

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

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

11. DE MORAIS, J.L.; ZAMORA, P.P. *Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates*. Journal of Hazardous Materials, v. 123, n. 1–3, p. 181–186, 2005.

12. FENG, J. et al. *Remarkable improvement of cycling Fenton process for catalytic degradation of phenol: Tuning of triggering effect*. Applied Catalysis A: General, v. 542, p. 21–27, 2017.

13. FIGUEIREDO, A. C. F. *Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo foto-Fenton solar em reator CPC em escala piloto*. 2025. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

14. GÖDE, J. N. et al. *Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 5, 2019.

15. GOTVAJN, A.Z.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. *Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, v. 162, n. 2–3, p. 1446–1456, mar. 2009.

16. 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, p. 3473–3481, 2009.

17. 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, 2002.

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

19. LOPEZ, A. et al. *Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*. Chemosphere, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, 2004.

20. MAIA, I. S.; RESTREPO, J. J. B.; CASTILHOS, A. B.; FRANCO, D. Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 20, n. 4, p. 665–675, 2015.

21. MARONEZE, M. M. et al. *A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais*. Revista Ambiente e Água, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

22. 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, Belo Horizonte, 2010.

23. MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. *Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado*. Química Nova, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

24. NEYENS, E.; BAEYENS, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

25. NOGUEIRA, R. F. P. et al. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton*. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

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

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

28. RODRIGUES, C. V. L. *Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário*. 2021. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

29. RODRIGUES, C. V. L. *Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante e cor*. 2013. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

30. SABOUR, M. R.; AMIRI, A. *Polluting potential of post-Fenton products in landfill leachate treatment*. Global Journal of Environmental Science and Management, v. 3, n. 2, p. 177–186, 2017.

31. 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.

32. SILVA, A.F. et al. *Técnicas utilizadas para o tratamento do lixiviado gerado por aterros sanitários*. Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, v. 7, n. 17, p. 1231–1239, 2020.

33. SILVA, T.F.C.V. et al. *Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale*. Water Research, v. 47, p. 3543–3557, 2013.

34. TENG, C. et al. *Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during Fenton oxidation process using spectroscopic analyses*. Environmental Pollution, v. 256, p. 113467, 2020.

35. VILAR, V. J. 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. 2647–2658, 2011.

36. ZHANG, H.; HEUNG, J. C.; HUANG, C. P. *Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, v. 125, n. 1–3, p. 166–174, 2005.