



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL**

– MESTRADO / DOUTORADO –

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Por

Amanda Gondim Cabral Quirino

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
a obtenção do grau de Mestre*

AMANDA GONDIM CABRAL QUIRINO

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de Concentração: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha.

João Pessoa

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

Q8i Quirino, Amanda Gondim Cabral.
Investigação do processo Fenton heterogêneo no
tratamento de lixiviado de aterro sanitário / Amanda
Gondim Cabral Quirino. - João Pessoa, 2021.
87 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Aterro sanitário - Compostos recalcitrantes. 2.
Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). 3.
Descoloração. 4. Metodologia de Superfície de Resposta
(MSR). 5. Processos Oxidativos Avançados (POAs). I.
Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

UFPB/BC CDU 628.472.3(043)

“INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO”

AMANDA GONDIM CABRAL QUIRINO

Dissertação aprovada em 28 de setembro de 2021

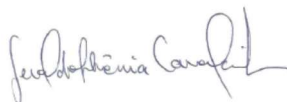
Período Letivo: 2021.2



Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha – UFPB
Orientadora



Prof.^a Dr.^a Vivian Stumpf Madeira – UFPB
Examinadora Interna



Prof.^a Dr.^a Geralda Gilvania Cavalcante de Lima - UEPB
Examinadora Externa



Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas - UFPB
Examinadora Externa

João Pessoa/PB
2021

*Dedico esta Dissertação de Mestrado aos
meus pais, Walter e Lúcia de Fátima.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e à minha Mãe Maria Santíssima por me guiarem ao longo desses anos e por me concederem a graça de concluir mais uma etapa da minha vida acadêmica.

Aos meus queridos pais, Walter Quirino dos Santos e Lúcia de Fátima Gondim Cabral Quirino, pelo amor incondicional, por sempre me instruírem, apoiarem, incentivarem e por nunca terem medido esforços para me proporcionarem a oportunidade de chegar até aqui. Agradeço e dedico todas as minhas conquistas aos meus pais.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha, pelos ensinamentos transmitidos ao longo desses anos de convivência, pela dedicação, solicitude e amizade, que foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Ao meu grupo de pesquisa GPOAST (Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados Solares e Toxicidade), em especial à Prof.^a Dr.^a Elisângela Rocha, Raqueline Caldas, Arthur Cahino, Samara Teixeira, Iana Vidal, Iris Leite, Guenther Viana e Fábio Queiroz pela amizade, cumplicidade e troca de conhecimento mútua. Obrigada por tornarem a caminhada do desenvolvimento da pesquisa mais leve, especialmente nesse tempo de pandemia. Foi uma imensa satisfação ter dividido essa época com vocês.

À Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas por gentilmente ter fornecido o catalisador para o desenvolvimento da pesquisa.

A Arthur Cahino e à Fabiana Costa, pela parceria na realização dos experimentos, pela prontidão em sempre me auxiliarem e pela constante troca de conhecimentos.

À equipe da EMLUR (Autarquia Especial Municipal de Limpeza Urbana), por autorizar e viabilizar a coleta do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.

À equipe do LABSAM (Laboratório de Saneamento Ambiental): Prof.^a Dr.^a Carmem Gadelha e os técnicos Romildo dos Anjos, Elson Santos e Dorivaldo José, pelo apoio na realização dos experimentos.

À Prof.^a Dr.^a Carmem Gadelha, pela oportunidade de realizar o estágio docência na disciplina de Tratamento de Água e Esgoto.

Aos mestrandos e doutorandos da área de recursos hídricos e saneamento ambiental da turma ingressante de 2019 do PPGECAAM (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), pelos momentos compartilhados ao longo das disciplinas.

Às Professoras: Dr.^a Joelda Dantas, Dr.^a Vivian Stumpf e Dr.^a Gilvânia Cavalcante, por prontamente terem aceitado participar da banca examinadora e por suas valiosas contribuições.

Aos professores do PPGECAm e à Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade de crescimento moral e intelectual.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudos.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os lixiviados são efluentes de elevada complexidade resultantes da combinação entre a degradação dos resíduos e o ciclo da água em um aterro sanitário. O objetivo do trabalho consistiu em investigar o processo Fenton heterogêneo com o uso do catalisador sólido ferrita de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) no tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP). Para isso, inicialmente, foi conduzido um estudo bibliométrico e sistemático sobre a aplicação dos processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, considerando-se o período de publicação de 2015-2020, de acordo com a metodologia *ProKnow-C* (*Knowledge Development Process – Constructivist*). As investigações práticas foram conduzidas segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). As variáveis de entrada adotadas foram o pH (2,98 a 8,02), a concentração de catalisador (0,66 a 2,34 g/L) e o fator de H_2O_2 (0,33 a 1,17), onde $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{fator de } \text{H}_2\text{O}_2 \times 2,125 \times \text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}}$, o que correspondeu a uma variação de H_2O_2 de 6.311,25 a 22.376,25 mg/L (0,19 a 0,66 mol/L) para uma DQO de 9.000 mg/L do lixiviado bruto. A variável resposta para mensurar a eficiência do tratamento foi a descoloração do lixiviado bruto. Como resultado, foi gerado um modelo matemático com R^2 de 0,9597 e a MSR possibilitou a determinação do ponto ótimo (pH: 8,02, concentração de catalisador: 0,66 g/L, fator de H_2O_2 : 1,1450) para descoloração, que correspondeu a uma eficiência de 89,7%. O modelo gerado pela regressão dos dados experimentais foi validado experimentalmente na condição otimizada, em triplicata, e o mesmo apresentou ajuste satisfatório entre a resposta teórica e as obtidas experimentalmente. Ademais, na condição otimizada, foi investigada a resposta espectral do lixiviado ao Fenton heterogêneo e a processos isolados (apenas H_2O_2 ou $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), onde verificou-se que houve remoção dos picos das absorbâncias de compostos aromáticos simples (228, 254 e 284 nm) e conjugados (310 nm), como também a redução da área espectral integrada de 200 a 800 nm, tendo sido obedecida a ordem de eficiência: $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, o que elucidou a efetividade do processo Fenton heterogêneo na descoloração de lixiviado de aterro sanitário e na remoção de compostos recalcitrantes presentes no lixiviado bruto.

Palavras-chave: Compostos recalcitrantes; Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR); Descoloração; Metodologia de Superfície de Resposta (MSR); Processos Oxidativos Avançados (POAs).

ABSTRACT

Leachates are highly complex effluents resulting from the combination of waste degradation and the water cycle in a landfill. The aim of this work was to investigate the heterogeneous Fenton process using the solid catalyst nickel-zinc ferrite ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) in the treatment of leachate from the Metropolitan Sanitary Landfill of João Pessoa (ASMJP). For this, initially, a bibliometric and systematic study was conducted about the application of heterogeneous Fenton processes in the treatment of landfill leachate, considering the publication period of 2015-2020, according to the methodology ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist). The practical investigations were conducted according to a Central Composite Design (CCD) associated with the Response Surface Methodology (RSM). The input variables adopted were pH (2.98 to 8.02), catalyst concentration (0.66 to 2.34 g/L) and H_2O_2 factor (0.33 to 1.17), where $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{H}_2\text{O}_2 \text{ factor} \times 2.125 \times \text{COD}_{\text{raw leachate}}$, which corresponded to a variation of H_2O_2 from 6,311.25 to 22,376.25 mg/L (0.19 to 0.66 mol/L) for a COD of 9,000 mg/L of the raw leachate. The response variable to measure the treatment efficiency was the discoloration from the raw leachate. As a result, a mathematical model with an R^2 of 0.9597 was generated and the RSM enabled the determination of the optimum point (pH: 8.02, catalyst concentration: 0.66 g/L, H_2O_2 factor: 1.1450) for discoloration, which corresponded to a efficiency of 89.7%. The model generated by the regression of the experimental data was experimentally validated in the optimized condition, in triplicate, and it showed a satisfactory fit between the theoretical response and those obtained experimentally. Furthermore, in the optimized condition, the leachate's spectral response to heterogeneous Fenton and to isolated processes (only H_2O_2 or $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) were investigated, and it was found that the absorbances peaks removals of simple aromatic compounds (228, 254 and 284 nm) and conjugated (310 nm), as well as the reduction of the integrated spectral area from 200 to 800 nm obeyed the efficiency order: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, which elucidated the effectiveness of the heterogeneous Fenton process in discoloring landfill leachate and removing recalcitrant compounds present in the raw leachate.

Keywords: Recalcitrant compounds; Central Composite Design (CCD); Discoloration; Response Surface Methodology (RSM); Advanced Oxidation Processes (AOPs).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de formação dos lixiviados, com ênfase no ciclo da água em um aterro sanitário.	21
Figura 2 - Mecanismos da fotocatalise heterogênea.	26
Figura 3 - Eficiência de reusabilidade de catalisadores nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários.....	41
Figura 4 - Representação esquemática das etapas de filtragem do banco de artigos bruto (BAB) para a obtenção do portfólio bibliográfico final.	45
Figura 5 - Fluxograma geral de seleção e de filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final.	47
Figura 6 - Estação de tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.	49
Figura 7 - Coleta de lixiviado bruto na lagoa de decantação do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.	49
Figura 8 - Número de publicações por (a) país e por (b) ano no portfólio bibliográfico final.	57
Figura 9 - Autores do portfólio bibliográfico final.....	58
Figura 10 - Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final, considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3.....	59
Figura 11 - Periódicos das referências do portfólio bibliográfico final que mais se destacaram.	60
Figura 12 - Periódicos de destaque das referências e periódicos do portfólio com seus fatores de impacto.	61
Figura 13 - Variáveis respostas adotadas na análise da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos nos artigos do portfólio bibliográfico no período de 2015-2020.....	66
Figura 14 - Ensaios versus resíduos para a resposta descoloração.....	73
Figura 15 - Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade.....	74
Figura 16 - Curvas de contorno e superfícies de resposta para a descoloração em função de: (a) e (b) do pH e do fator de H_2O_2 , (c) e (d) do pH e da concentração de catalisador, (e) e (f) da concentração de catalisador e do fator de H_2O_2	75
Figura 17 - Representação gráfica da otimização da descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo utilizando-se o método desirability.	76

Figura 18 - Lixiviado bruto (a) e lixiviado tratado pelo processo Fenton heterogêneo na condição otimizada, em triplicata (b, c, d).	78
Figura 19 - Comparação de processos para remoção de compostos aromáticos (absorbâncias em 228, 254, 284 e 310 nm) e da área espectral integrada de 200 a 800 nm, em lixiviado bruto de aterro sanitário.	81
Figura 20 - Perfil espectrofotométrico utilizado para determinar a área espectral integrada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, do lixiviado bruto e tratado por diferentes processos.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fases de degradação dos resíduos sólidos nos aterros sanitários e suas características.	22
Tabela 2 - Classificação dos POAs e exemplos.	25
Tabela 3 - Trabalhos que utilizaram os processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.	31
Tabela 4 - Variáveis operacionais (tempo, pH, concentração de catalisador e concentração de H_2O_2) investigadas nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.	32
Tabela 5 - Condições otimizadas e eficiências obtidas nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento dos lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.	33
Tabela 6 - Parâmetros e métodos analíticos.	50
Tabela 7 - DCCR 2 ³ empregado na investigação do processo Fenton heterogêneo ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/H_2O_2$) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.	51
Tabela 8 - Matriz experimental do DCCR 2 ³ empregado na investigação do processo Fenton heterogêneo ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/H_2O_2$) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.	53
Tabela 9 - Investigação de outros processos no ponto ótimo do Fenton heterogêneo.	55
Tabela 10 - Portfólio bibliográfico final sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.	56
Tabela 11 - Resultados da Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.	67
Tabela 12 - Condições das variáveis independentes e a resposta experimental do DCCR 2 ³ empregado no processo Fenton heterogêneo ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/H_2O_2$) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.	71
Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático gerado para a resposta descoloração do lixiviado bruto de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/H_2O_2$).	73
Tabela 14 - Respostas experimentais dos ensaios de validação e resposta predita pelo modelo na condição otimizada.	78
Tabela 15 - Caracterização do lixiviado bruto e tratado por diferentes processos.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A ₂₀₀₋₈₀₀	Área Espectral Integrada de 200 a 800 nm
Abs	Absorbância
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
ASMJP	Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa
BAB	Banco de Artigos Bruto
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CB	Banda de Condução
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Coefficiente de Variação
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅ /DQO	Razão de biodegradabilidade
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMLUR	Autarquia Especial Municipal de Limpeza Urbana
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GPOAST	Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados Solares e Toxicidade
LABSAM	Laboratório de Saneamento Ambiental
LabSMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NC	Número de Cor
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PPGECAM	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental
<i>ProKnow-C</i>	<i>Knowledge Development Process – Constructivist</i>
R ²	Coefficiente de Determinação
RCC	Relevância Científica Comprovada
RIS	<i>Research Information Systems</i>
SAC	<i>Spectral Absorption Coefficient</i>
ST	Sólidos Totais

STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SUVA	Absorbância Ultravioleta Específica
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UV	<i>Ultraviolet Radiation</i>
VB	Banda de Valência
ZVI	<i>Zero Valent Iron</i>
3D-EEM	Espectroscopia de Fluorescência 3D em Matriz de Excitação-Emissão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 Lixiviados de aterros sanitários	20
3.1.1 Formação	20
3.1.2 Composição	22
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	24
3.2.1 Fotocatálise heterogênea	25
3.2.2 Fenton heterogêneo	27
3.3 Experiências com os processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários	29
3.3.1 Efeito do pH	34
3.3.2 Efeito da concentração de H_2O_2	36
3.3.3 Efeito da concentração de catalisador	38
3.3.4 Reuso dos catalisadores	40
3.4 Planejamentos fatoriais de experimentos	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Elaboração do Portfólio Bibliográfico	44
4.1.1 Seleção e filtragem do banco de artigos bruto	44
4.1.2 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final e de suas referências	47
4.1.3 Análise sistemática do portfólio bibliográfico	48
4.2 Coleta e caracterização do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa	48
4.3 Procedimentos experimentais	50

4.3.1 <i>Processo Fenton heterogêneo</i>	51
4.3.1.1 Comparação da eficiência de outros processos na condição ótima	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final e de suas referências	56
5.2 Análise sistemática do portfólio bibliográfico	61
5.3 Caracterização do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa	67
5.4 Processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário	70
5.4.1 <i>Formulação de modelo matemático e análise estatística</i>	72
5.4.2 <i>Definição do valor ótimo operacional de cada variável de entrada</i>	74
5.4.2.1 Validação experimental do modelo proposto no ponto ótimo.....	77
5.4.2.2 Investigação da eficiência de outros processos no ponto ótimo.....	79
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	83
REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Os aterros sanitários consistem em um dos principais destinos finais dos resíduos sólidos gerados pelas atividades humanas (MASONER *et al.*, 2016). Neles, devido à percolação da água das chuvas através dos resíduos e à sua decomposição, é gerado um efluente de elevada resistência à degradação denominado lixiviado de aterro sanitário (TEJERA *et al.*, 2019). Os lixiviados possuem coloração marrom escuro, odor característico, compostos suspensos e dissolvidos, frequentemente tóxicos, sendo sua produção influenciada por diversos fatores como a precipitação, a velocidade de degradação dos resíduos sólidos e o escoamento superficial (FERRAZ *et al.*, 2014; SRUTHI *et al.*, 2018).

A matéria orgânica dissolvida (MOD) presente nos lixiviados brutos de aterros sanitários é constituída principalmente por ácidos fúlvicos e húmicos (MA *et al.*, 2018). Além de serem constituídos por substâncias húmicas e fúlvicas, os lixiviados de aterros sanitários apresentam proteínas, ácidos carboxílicos e outros compostos complexos de elevado peso molecular e de difícil degradação (ZHANG *et al.*, 2017) e possuem um grande número de contaminantes emergentes, como fármacos, produtos de cuidados pessoais, hormônios esteroides e produtos químicos domésticos (LU *et al.*, 2016; MASONER *et al.*, 2016; SUI *et al.*, 2017).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido progressivamente estudados devido à sua habilidade para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes presentes nos lixiviados (MA *et al.*, 2018). Os POAs são eficazes para essa finalidade devido à sua habilidade de gerar concentrações elevadas de radicais livres, dentre eles, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é um oxidante forte capaz de efetuar a oxidação da maioria dos compostos orgânicos, sem que haja a transferência de fase dessas substâncias (METCALF; EDDY, 2016).

Dentre os POAs, o processo foto-Fenton homogêneo é uma eficaz fonte de geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), sendo capaz de degradar a matéria orgânica presente em lixiviados de aterros sanitários com elevadas eficiências de remoção de DQO, cor e turbidez, conforme observado por Lucena (2016). Todavia, os processos homogêneos apresentam algumas desvantagens, sendo as mais amplamente reportadas na literatura a faixa de trabalho de pH muito restrita, a grande quantidade de lodo gerada no processo (PHAM; KIM; KO, 2018) e a impossibilidade de se reutilizar o catalisador (MORETTI *et al.*, 2017; SRUTHI *et al.*, 2018).

Visando-se à superação dessas limitações, os processos Fenton heterogêneos, que consistem na combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de catalisadores sólidos contendo ferro, têm sido aplicados como um método alternativo de POA, pois não geram lodo,

apresentam menor dependência do pH, os catalisadores podem ser reaproveitados e são capazes de manter alta atividade catalítica durante os reusos (PHAM; KIM; KO, 2018; SRUTHI *et al.*, 2018).

Sob a perspectiva heterogênea, os processos Fenton aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários vêm sendo estudados por meio da utilização de diversos catalisadores em estado sólido, existindo estudos que utilizaram o ferro puro (ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; CHEN *et al.*, 2018; BOGACKI *et al.*, 2019; TEJERA *et al.*, 2019) e resíduos industriais que contêm o ferro em sua composição (MARTINS *et al.*, 2012; POBLETE *et al.*, 2012), como também por meio de catalisadores multimetálicos contendo ferro (MA *et al.*, 2018; PHAM; KIM; KO, 2018; SRUTHI *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a).

Entretanto, as pesquisas que investigaram o tratamento de lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton heterogêneos concentraram-se, principalmente, na Índia (SRUTHI *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b) e na China (CHEN *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018) havendo escassez de estudos desse processo aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários brasileiros. Ademais, foi verificada uma carência de aplicações no tratamento de lixiviados utilizando-se o catalisador multimetálico $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Sendo assim, com o intuito de contribuir no avanço do conhecimento acerca da sua aplicação em lixiviados brasileiros, a presente pesquisa propôs a investigação do processo Fenton heterogêneo a partir da análise das variáveis respostas em termos de cor e de área espectral integrada, como alternativa para o pré-tratamento do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP), que possui características recalcitrantes, atualmente tratado por lagoas de estabilização.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Investigar o processo Fenton heterogêneo no tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP) em termos da remoção de cor e da redução da área espectral integrada.

2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar um portfólio bibliográfico sobre a aplicação dos processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários e realizar as análises bibliométrica e sistêmica desse portfólio, considerando-se o período de publicação de 2015 a 2020;
- Elaborar um modelo matemático para a variável resposta descoloração considerando-se as variáveis interferentes (pH, concentração de catalisador e fator de H_2O_2) no processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento do lixiviado do ASMJP;
- Determinar o ponto ótimo de descoloração do lixiviado do ASMJP pelo processo Fenton heterogêneo a partir das superfícies de resposta e das curvas de contorno associadas ao modelo;
- Verificar a descoloração do lixiviado do ASMJP por meio da resposta do pico espectral nos comprimentos de onda de 228, 254, 284 e 310 nm e da área espectral integrada de 200 a 800 nm das amostras tratadas por Fenton heterogêneo, por H_2O_2 e por $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Lixiviados de aterros sanitários

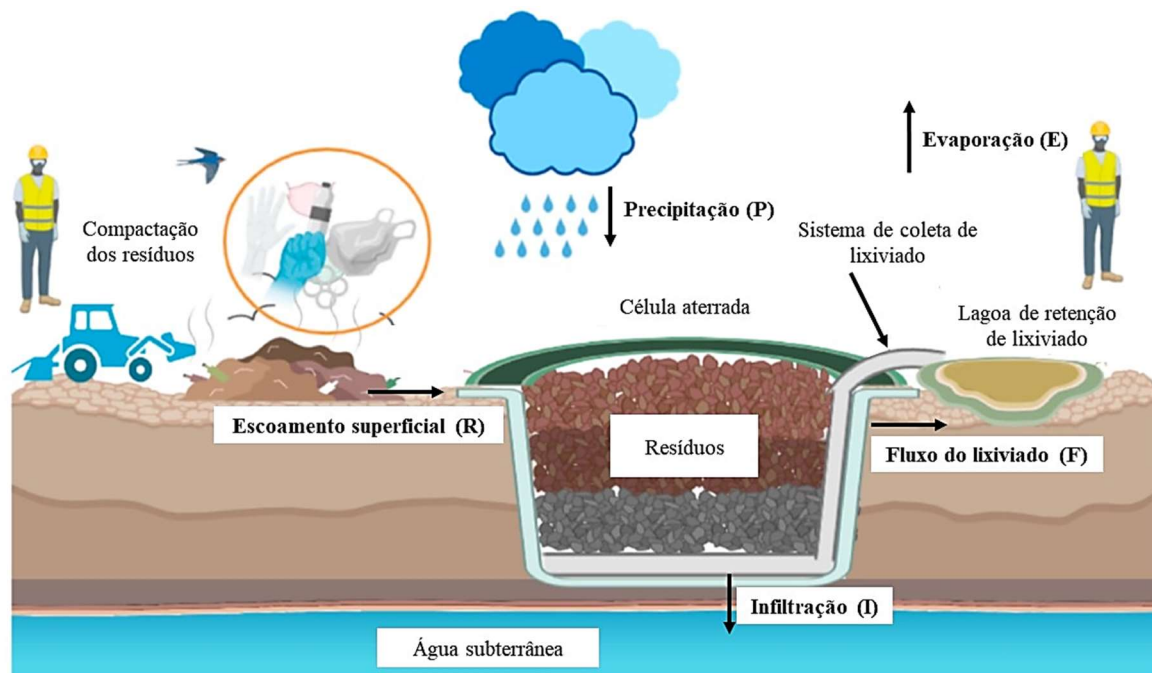
3.1.1 Formação

Lixiviados de aterros sanitários são efluentes líquidos gerados pela interação da água das chuvas com os produtos da degradação dos resíduos (SRUTHI *et al.*, 2018). Eles podem afetar a segurança ambiental pois apresentam elevado potencial de contaminação, sendo capazes de provocar efeitos cumulativos, negativos e prejudiciais às espécies aquáticas, à ecologia e às cadeias alimentares (MA *et al.*, 2018).

Nos aterros sanitários ocorre uma combinação de processos físicos (precipitação, percolação, escoamento, infiltração, evaporação), químicos (oxidação, complexação, dissolução) e biológicos (acetogênese, metanogênese, nitrificação) que transformam os resíduos sólidos em uma ampla variedade de compostos e geram os lixiviados (WIJEKOON *et al.*, 2022).

Na Figura 1 está ilustrado o processo de formação dos lixiviados, com ênfase no ciclo da água em um aterro sanitário. A taxa de fluxo (F) do lixiviado é intimamente relacionada com a precipitação (P), o escoamento superficial (R) e a infiltração (I) ou intrusão de água subterrânea através do aterro sanitário. A técnica de aterramento (coberturas impermeáveis e outras camadas como argila, geotêxteis ou plásticos) é fundamental para controlar a quantidade de água que entra nas células e, dessa forma, para mitigar o risco de poluição. O clima também desempenha grande influência na produção de lixiviado porque ele afeta a entrada de água no sistema por meio da precipitação (P) e das perdas por evaporação (E). Finalmente, a produção de lixiviado depende da própria natureza dos resíduos, do seu teor de umidade e do seu grau de compactação. Geralmente, a produção é maior quando os resíduos são menos compactados, uma vez que a compactação reduz a taxa de infiltração (RENOU *et al.*, 2008).

Figura 1 - Representação esquemática do processo de formação dos lixiviados, com ênfase no ciclo da água em um aterro sanitário.



Fonte: adaptado de Anand *et al.* (2022).

A formação dos lixiviados é condicionada às fases de degradação dos resíduos sólidos, de acordo com a idade dos aterros sanitários. Wijekoon *et al.* (2022) elencaram cinco fases de degradação dos resíduos: inicial aeróbia, ácida anaeróbia, metanogênica inicial, metanogênica estabilizada e húmica. Na Tabela 1 estão compiladas algumas das características inerentes a cada uma das fases.

Os lixiviados gerados são classificados de acordo com a fase de degradação em que o aterro se encontra e também segundo a sua composição. Os lixiviados jovens ou acetogênicos (< 5 anos) são caracterizados por apresentarem pH em torno de 6,5, $DBO_5/DQO > 0,3$ e 80% dos compostos orgânicos representados por ácidos graxos voláteis. Os lixiviados intermediários (5-10 anos) possuem pH na faixa de 6,5-7,5, DBO_5/DQO entre 0,1 e 0,3. Já os lixiviados antigos, estabilizados ou metanogênicos (> 10 anos) possuem $pH > 7,5$, $DBO_5/DQO < 0,10$ e predominância de substâncias húmicas e fúlvicas (RENOU *et al.*, 2008; BHALLA *et al.*, 2013; WIJEKOON *et al.*, 2022).

Tabela 1 - Fases de degradação dos resíduos sólidos nos aterros sanitários e suas características.

Fases de degradação dos resíduos sólidos	Características
Fase aeróbia inicial	O oxigênio presente nos resíduos recentemente compactados é consumido por microrganismos para produzir dióxido de carbono (CO_2), aumentando a temperatura dos resíduos por meio de suas reações biológicas exotérmicas.
Fase ácida anaeróbia	Há um predomínio de bactérias acetogênicas, hidrolíticas e fermentativas, que convertem ácidos graxos voláteis de cadeia longa em ácido acético, e grandes polímeros em monômeros. Nessa fase, a razão de biodegradabilidade DBO_5/DQO do lixiviado atinge seu valor máximo, enquanto o pH é mais ácido.
Fase metanogênica inicial	Os ácidos resultantes da fase anterior são convertidos em metano e dióxido de carbono por bactérias metanogênicas. O pH do lixiviado aumenta devido ao consumo dos ácidos gerados na fase anterior. Uma diminuição da razão DBO_5/DQO pode ser observada devido à decomposição da matéria orgânica.
Fase metanogênica estabilizada	A produção de metano é controlada pela hidrólise de substâncias poliméricas (celulose e hemicelulose). O pH do lixiviado continua a aumentar devido ao consumo dos ácidos gerados e a razão DBO_5/DQO cai significativamente. Essa fase continua por um longo período de tempo, variando de anos a décadas.
Fase húmica de decomposição	A fase final de decomposição é uma fase anaeróbia na qual os componentes orgânicos, incluindo lipídios e carboidratos, são degradados em frações húmicas e fúlvicas. Nessa fase, o lixiviado antigo caracteriza-se por apresentar uma estrutura complexa.

Fonte: adaptado de Wijekoon *et al.* (2022).

3.1.2 Composição

Os lixiviados são compostos por uma mistura de diferentes substâncias provenientes dos resíduos sólidos somados às águas das chuvas, que percolam através das células dos aterros sanitários. Os lixiviados são efluentes líquidos altamente poluidores que contêm grandes frações de íons inorgânicos, compostos orgânicos e outros elementos tóxicos como metais pesados e amônia (JAYAWARDHANA *et al.*, 2016).

De acordo com Wijekoon *et al.* (2022), os lixiviados de aterros sanitários são compostos por, principalmente, quatro grupos: i) matéria orgânica dissolvida (carbono orgânico total,

ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), ii) componentes inorgânicos (cálcio- Ca^{2+} , magnésio- Mg^{2+} , amônio- NH_4^+ , ferro- Fe^{2+} , manganês- Mn^{2+} , cloro- Cl^-), iii) metais pesados (arsênio-As, mercúrio-Hg, cádmio-Cd, cromo-Cr, cobre-Cu, chumbo-Pb) e iv) compostos orgânicos xenobióticos (benzeno, tolueno, fenóis, clorados alifáticos e ftalatos).

Análises microbiológicas demonstraram a existência de bactérias, principalmente, as metanogênicas, acetogênicas, desnitrificantes e coliformes nos lixiviados (CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

No contexto da atual pandemia de COVID-19, o SARS-CoV-2 têm sido objeto de investigação no âmbito da verificação da sobrevivência do vírus, o seu potencial de infecção e a sua inativação em algumas matrizes, como os esgotos sanitários, os resíduos sólidos e os lixiviados de aterros sanitários. Nos aterros sanitários, há a possibilidade da migração do SARS-CoV-2 presente nos resíduos para o lixiviado. Os autores afirmaram que a chance dos lixiviados agirem como uma rota de transmissão do SARS-CoV-2 para os seres humanos é remota. No entanto, devido aos conhecimentos ainda incipientes sobre o potencial de infecção do vírus, essa possibilidade não deve ser descartada (ANAND *et al.*, 2022).

A composição dos lixiviados é fortemente influenciada pelo modo de vida da população, sendo um reflexo da sociedade do consumo, pois esses efluentes possuem uma ampla gama de produtos de cuidados pessoais, fármacos, produtos químicos domésticos, dentre outros. Nesse âmbito, Lu *et al.* (2016) verificaram a ocorrência de fármacos em lixiviados de quatro aterros sanitários municipais, onde vinte e seis fármacos foram investigados e quinze deles foram detectados nas amostras dos quatro lixiviados. De maneira análoga, Sui *et al.* (2017) investigaram a presença de fármacos e de produtos de cuidados pessoais em lixiviados de aterros sanitários e verificaram que dentre os dezoito contaminantes emergentes investigados, catorze foram detectados, corroborando com a premissa de que os lixiviados de aterro sanitário são fontes potenciais de contaminantes emergentes.

Baettker *et al.* (2020) caracterizaram a matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em cinco amostras do lixiviado de um aterro sanitário brasileiro, localizado no estado do Paraná, utilizando-se técnicas de espectroscopia, como a absorbância UV-Visível e a fluorescência em matriz de excitação-emissão. Nessa caracterização, os autores verificaram que o pico mais intenso em todas as amostras foi correspondente às substâncias húmicas, o que indica a presença de compostos aromáticos, que apresentam características recalcitrantes. Similarmente, Ma *et al.* (2018) verificaram que os ácidos fúlvicos e húmicos são os principais constituintes da matéria orgânica dissolvida presente nos lixiviados brutos de aterro sanitário. Essas substâncias

aromáticas tipo húmicas absorvem luz UV em 254 nm e esse pode ser um parâmetro indireto para quantificá-las (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consistem em técnicas alternativas para o tratamento de efluentes, os quais são hábeis para degradar compostos orgânicos recalcitrantes (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Nos POAs, a oxidação de compostos orgânicos ocorre através de reações com poderosos agentes oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é gerado utilizando-se a combinação de oxidantes fortes e de catalisadores, consistindo, portanto, em uma técnica promissora para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

A vantagem da oxidação avançada é a habilidade de gerar concentrações elevadas do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um oxidante forte capaz de efetuar a oxidação completa da maioria dos compostos orgânicos produzindo dióxido de carbono, água e ácidos minerais. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com exceção do flúor, é um dos oxidantes conhecidos mais ativo, pois possui potencial padrão de redução de 2,80 V, sendo gerado *in situ* no momento da aplicação do processo devido à sua vida curta. Os radicais $\bullet\text{OH}$ não são seletivos e, por isso, são hábeis para oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, além de não fazer-se necessário, via de regra, a aplicação de temperaturas e pressões elevadas para a sua geração pelos POAs (METCALF; EDDY, 2016).

Os POAs degradam os compostos presentes nos efluentes e não os concentram em uma fase diferente, sendo essa a principal característica que difere os POAs de outros processos de tratamento avançados, como a adsorção, por exemplo. Os mecanismos de degradação dos poluentes orgânicos pelos radicais hidroxila gerados nos POAs são, principalmente, por adição do radical ou por abstração de hidrogênio (METCALF; EDDY, 2016).

Os POAs classificam-se de acordo com a fase reativa, podendo ser homogêneos (ausência de catalisadores semicondutores) ou heterogêneos (presença de catalisadores semicondutores), e segundo o método de geração do radical hidroxila, podendo ser químico, eletroquímico, sonoquímico e fotoquímico (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Na Tabela 2 são apresentados alguns tipos de POAs em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Tabela 2 - Classificação dos POAs e exemplos.

Tipos de processos	Exemplos
Sistemas Homogêneos	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Fenton-like: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$
	Sono-Fenton: $\text{US} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	O_3
	$\text{O}_3 + \text{UV}$
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
Sistemas Heterogêneos	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$
	Catalisador + UV
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$ - sólido
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (ferro de valência zero)

Fonte: Babuponnusami e Muthukumar (2014).

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um POA que utiliza semicondutores nanoestruturados e radiação solar ou artificial para desencadear reações químicas de oxidação e redução (reações redox) que irão degradar substâncias (IBRAHIM *et al.*, 2019). Consiste, portanto, na aceleração de uma fotorreação na presença de catalisadores, pois, em suas superfícies, são gerados radicais com elevado potencial de oxidação. O processo fotocatalítico heterogêneo permite a ativação de uma partícula de material semicondutor por meio da irradiação em um comprimento de onda (λ) específico, calor ou oxidantes externos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

A estrutura eletrônica de um semicondutor possui uma descontinuidade de energia, sendo caracterizada por uma banda de condução (CB), região de maior energia, e uma banda de valência (VB), região de menor energia, separadas por uma energia de *band gap* (E_g). Quando os catalisadores semicondutores são excitados por fótons com energia ($h\nu$) igual ou superior ao seu nível de energia de *band gap* (E_g), elétrons (e^-) são transferidos da banda de valência para a banda de condução (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2017), deixando, assim, uma lacuna positiva (h^+) na banda de valência, que irá atuar como sítios oxidantes (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Para um semicondutor genérico (SC), essa etapa pode ser expressa segundo a Equação 1 (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2017).



Na banda de valência, nas lacunas h^+ da superfície dos catalisadores, H_2O e OH^- atuam como doadores de elétrons, gerando radicais hidroxila ($OH^\bullet$), conforme mostrado nas Equações 2 e 3 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; OLIVEIRA, 2018).

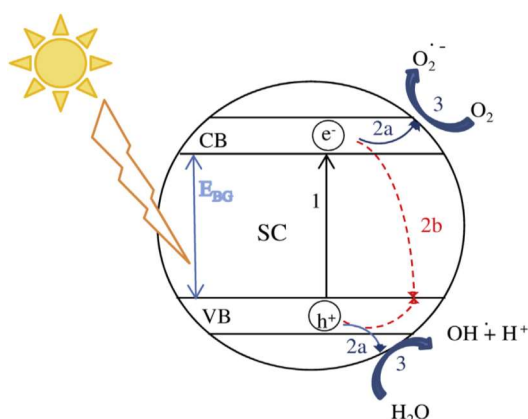


Já na banda de condução, os elétrons reduzem o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador ao radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), conforme Equação 4 (ÂNGELO *et al.*, 2013).



Na Figura 2 está ilustrada a sequência de transferência de cargas responsável pelo processo de fotocatalise heterogênea, onde em (1) há a geração do par elétron-lacuna, em (2a) há a separação das cargas e a migração para os sítios reacionais na superfície e (2b) para os locais de recombinação e, por fim, (3) ocorrem as reações químicas nos sítios ativos da superfície (ÂNGELO *et al.*, 2013).

Figura 2 - Mecanismos da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Ângelo *et al.* (2013).

Para um semicondutor ser fotoquimicamente ativo, o potencial da lacuna gerada na banda de valência deve ser suficientemente positivo para gerar radicais $OH^\bullet$, os quais poderão, subsequentemente, oxidar poluentes orgânicos. O potencial redox dos elétrons na banda de condução deve ser suficientemente negativo para ser hábil na redução do oxigênio adsorvido a

superóxido. A água adsorvida na superfície do catalisador é essencial para a fotocatalise já que ela fornece o suporte eletrolítico necessário para as reações redox promovidas pelos pares e^-/h^+ gerados pelo semicondutor excitado (ÂNGELO *et al.*, 2013).

3.2.2 Fenton heterogêneo

Dentre os POAs, os processos Fenton homogêneos têm sido reportados como uns dos mais rápidos e econômicos, que caracterizam-se por utilizar reagentes seguros, Fe^{2+} e H_2O_2 , para produzir radicais hidroxila ($\bullet OH$) (HERMOSILLA *et al.*, 2012). Entretanto, a produção de lodo rico em ferro e o pH muito ácido requerido para a realização do processo Fenton homogêneo são significativas limitações que restringem a sua implementação em escala real (SON; IM; ZOH, 2009), assim como a impossibilidade de se reutilizar o catalisador (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b).

Como uma alternativa economicamente atrativa e capaz de superar as limitações do processo Fenton homogêneo convencional, surge o processo Fenton heterogêneo, que utiliza catalisadores sólidos que contêm ferro em sua composição para serem os precursores de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas reações Fenton (BARNDÖK *et al.*, 2016).

Os processos Fenton heterogêneos se destacam dentre os inúmeros POAs devido à estabilidade estrutural e reusabilidade dos catalisadores, ampla faixa operacional de pH, elevada eficiência de oxidação e baixos custos operacionais. Esses processos podem gerar radicais hidroxila altamente reativos, por meio de reações entre os catalisadores sólidos recicláveis e H_2O_2 . Assim, essa tecnologia pode efetivamente oxidar compostos orgânicos refratários em meio aquoso, consistindo em uma tecnologia de tratamento ambientalmente atrativa (HE *et al.*, 2016).

Os mecanismos interfaciais dos sistemas Fenton heterogêneos para a geração das espécies reativas de oxigênio podem ser classificados como mecanismos Fenton homogêneos induzidos pelo ferro lixiviado da superfície dos catalisadores e como mecanismos de catálise heterogênea na superfície dos sólidos. Entretanto, esses mecanismos são difíceis de serem distinguidos e ambos podem coexistir (HE *et al.*, 2016).

No tocante ao catalisador dos processos Fenton heterogêneos, não há a necessidade de se utilizar o ferro na forma quimicamente pura do metal e o catalisador sólido pode ser reutilizado, por meio da sua separação do efluente tratado por sedimentação ou pela aplicação de um campo magnético (BOGACKI; MARCINOWSKI; EL-KHOZONDAR, 2019). Esses

materiais a base de ferro, usualmente, possuem elevada atividade catalítica, baixo custo, baixa toxicidade e fácil recuperação do meio reacional (HE *et al.*, 2016).

He *et al.* (2016) afirmaram que os sistemas Fenton heterogêneos podem ser catalisados por diferentes materiais à base de ferro: a) ferro de valência zero (ZVI ou Fe^0), b) minerais de ferro ou óxidos de ferro, c) materiais multimetálicos à base de ferro e d) materiais à base de ferro suportados.

A magnetita (Fe_3O_4) é o único óxido de ferro puro com valências mistas e caracteriza-se por possuir uma estrutura superficial crucial para a geração de $\bullet\text{OH}$ (HE *et al.*, 2016). Por isso, tem sido utilizada como catalisador para os processos Fenton heterogêneos devido à coexistência de Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura, que são os cátions críticos para a inicialização das reações Fenton (HE *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2018).

A magnetita é usualmente representada pela fórmula $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, pois em seus sítios tetraédricos há Fe^{3+} e nos octaédricos há tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} (HE *et al.*, 2016). O Fe_3O_4 possui uma estrutura cristalina inversa do tipo espinélio, onde os elétrons podem ser transferidos entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} nos sítios octaédricos, permitindo que as espécies de Fe sejam oxidadas e reduzidas de maneira reversível enquanto é mantida a mesma estrutura do catalisador, nos processos Fenton heterogêneos (MA *et al.*, 2018). Além disso, o Fe_3O_4 pode rapidamente catalisar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para produzir $\bullet\text{OH}$ (SUN *et al.*, 2014).

A incorporação de outros metais à magnetita pode efetivamente aumentar a reatividade para decompor o H_2O_2 e para oxidar compostos orgânicos. Essa incorporação origina os materiais multimetálicos à base de ferro, como é o caso das ferritas. Embora as transferências de elétrons entre os metais e o ferro sejam muito rápidas e difíceis de serem observadas, acredita-se que essa seja a causa da alta reatividade catalítica exibida por essas composições multimetálicas (HE *et al.*, 2016).

As ferritas de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) consistem em nanopartículas magnéticas com estrutura cristalina inversa do tipo espinélio que vêm sendo empregadas como catalisadores na produção de biodiesel utilizando-se como precursores diferentes óleos, como os de soja, de girassol, de algodão e de milho, e têm demonstrado excelente reatividade. A utilização de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na presença de metanol induziu elevadas conversões de óleos residuais em biodiesel, com percentuais de conversão iguais a 97,91% (óleo residual de fritura), 99,12% (óleo de soja), 98,79% (óleo de milho), 95,65% (óleo de girassol) e de 93,94% (óleo de algodão) (DANTAS *et al.*, 2021). $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ possui elevada aplicabilidade na produção de biodiesel (MAPOSSA; DANTAS; COSTA, 2020; DANTAS *et al.*, 2021), não tendo sido verificadas

aplicações de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

A eficiência global dos processos Fenton heterogêneos pode ser significativamente aumentada por meio da presença de radiação, onde nos processos fotoassistidos há a regeneração do Fe^{2+} , havendo uma contínua fonte de radicais hidroxila, consistindo em um processo foto-Fenton heterogêneo. Nesses processos, a utilização da radiação solar torna-os uma alternativa economicamente atrativa quando comparados aos processos onde há o emprego da radiação UV artificial, que demanda gastos com energia (BARNDÖK *et al.*, 2016).

A cinética do processo foto-Fenton heterogêneo é mais lenta que a do foto-Fenton homogêneo, acarretando em um maior custo operacional caso a fonte de radiação UV seja artificial (TEJERA *et al.*, 2019). Entretanto, em locais com alta incidência solar, o processo foto-Fenton heterogêneo solar torna-se mais viável (POBLETE *et al.*, 2012).

O processo foto-Fenton heterogêneo é capaz de apresentar bons resultados na remoção da matéria orgânica presente em lixiviados de aterros sanitários, possuindo a vantagem de poderem ser utilizados catalisadores de baixo custo e radiação solar. Assim, esses processos revelam-se como excelentes alternativas econômicas para o tratamento avançado dos lixiviados de aterros sanitários devido ao baixo custo dos catalisadores e à economia de energia devido à possibilidade de utilização de radiação ultravioleta natural em substituição às lâmpadas UV (POBLETE *et al.*, 2012).

3.3 Experiências com os processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários

Os processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários vêm sendo estudados sob diferentes perspectivas, havendo aplicações com o lixiviado bruto (SRUTHI *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018; ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b), com o lixiviado pré tratado por coagulação com sulfato de alumínio (TEJERA *et al.*, 2019), com o lixiviado pré tratado por métodos convencionais sequenciais (coagulação, floculação, reator anóxico, reator óxico, sedimentação, entre outros) (PHAM; KIM; KO, 2018) e com o lixiviado proveniente do tratamento por reatores anóxico-óxico, biorreator de membranas e osmose reversa (CHEN *et al.*, 2018). Há também uma diversidade dos catalisadores aplicados, existindo pesquisas com o ferro de valência zero (CHEN *et al.*, 2018; ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; TEJERA *et al.*, 2019) e com catalisadores multimetálicos contendo ferro

(MA *et al.*, 2018, NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a, PHAM; KIM; KO, 2018, SRUTHI *et al.*, 2018).

Na Tabela 3 estão reunidas informações gerais de trabalhos que utilizaram os processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Nela, podem ser observados os catalisadores utilizados e algumas características dos lixiviados antes de serem tratados pelos processos Fenton heterogêneos.

Nos processos Fenton heterogêneos, as variáveis operacionais pH, concentração de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio são amplamente utilizadas como variáveis de entrada. A fim de melhor visualizar os valores de investigação dessas variáveis operacionais em cada trabalho, esses dados estão compilados na Tabela 4. Na Tabela 5 podem ser observadas as condições otimizadas de cada variável investigada e as eficiências obtidas. Posteriormente, nos itens subsequentes, foram discutidos os efeitos do pH e das concentrações de catalisador e de H₂O₂ nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados.

Tabela 3 - Trabalhos que utilizaram os processos Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.

Autores	Processos	Catalisadores	Efluentes	Parâmetros dos lixiviados antes dos processos Fenton heterogêneos			
				pH	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
Sruthi <i>et al.</i> (2018)	Fenton heterogêneo	Óxido binário de ferro-manganês suportado em zeólita	Lixiviado estabilizado bruto	8,18	6160	185	0,030
Ma <i>et al.</i> (2018)	Fenton heterogêneo	Óxido de ferro suportado em bentonita com intercadas preenchidas por zircônio (Fe ₃ O ₄ /Zr-B)	Lixiviado estabilizado bruto	8,10	1624	58	0,036
Tejera <i>et al.</i> (2019)	Foto-Fenton heterogêneo com radiação UV artificial	Ferro de valência zero (Fe ⁰)	Lixiviado estabilizado pré tratado por coagulação com sulfato de alumínio	7,00	1786	-	-
Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017)	Fenton heterogêneo	Ferro de valência zero (Fe ⁰)	Lixiviado estabilizado bruto	8,37	3984,5	-	-
Niveditha e Gandhimathi (2020a)	Fenton heterogêneo	Molibdofosfato de ferro (FeMoPO)	Lixiviado estabilizado bruto	8,56	4852	209	0,043
Pham, Kim e Ko (2018)	Fenton heterogêneo	Ferrita de cobre (Cu@Fe ₃ O ₄)	Lixiviado estabilizado pré tratado por métodos convencionais (coagulação, floculação, reator anóxico, reator óxico, sedimentação)	7,90	189	-	-
Niveditha e Gandhimathi (2020b)	Fenton heterogêneo	Magnetita (Fe ₃ O ₄) combinada com cinza volante de carvão	Lixiviado estabilizado bruto	8,10	3072	105	0,034
Chen <i>et al.</i> (2018)	Foto-Fenton heterogêneo com radiação micro-ondas	Ferro de valência zero (Fe ⁰)	Lixiviado estabilizado pré tratado por reatores anóxico-óxico, biorreator de membranas e osmose reversa	7,62	1501	23,4	0,020

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Tabela 4 - Variáveis operacionais (tempo, pH, concentração de catalisador e concentração de H₂O₂) investigadas nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.

Autores	Variáveis operacionais				Variáveis respostas
	Tempo	pH	Concentração de catalisador	Concentração de H ₂ O ₂	
Sruthi <i>et al.</i> (2018)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 min	2, 3, 4 e 8	500, 700, 900 e 1100 mg L ⁻¹	0,003; 0,013; 0,023; 0,033 e 0,043 M	- Remoção de DQO.
Ma <i>et al.</i> (2018)	4 h	2, 3, 4, 5, 7, 8, 9	0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0 mg L ⁻¹	0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 mmol L ⁻¹	- Remoção de: DQO, MOD e compostos orgânicos heterocíclicos; - DBO ₅ /DQO final.
Tejera <i>et al.</i> (2019)	60, 120, 150 min	7	H ₂ O ₂ /Fe = 50	[H ₂ O ₂]/[DQO]= 2,125; 1,063; 0,531	- Remoção de: DQO, UV ₂₅₄ e cor; - DBO ₅ /DQO final.
Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017)	1, 5, 10, 15 e 20 min	2; 2,5; 3; 3,5; 4	0,05 g L ⁻¹	150 mg L ⁻¹	- Remoção de: DQO e cor.
Niveditha e Gandhimathi (2020a) – otimização MSR	10, 50 e 90 min	2; 3; 4	1,5; 1,75; 2 g L ⁻¹	5; 9; 13 mM	- Remoção de DQO.
Niveditha e Gandhimathi (2020a)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 min	1,5; 2; 3; 4; 5; 8,3	0,75; 1,0; 1,5; 1,75; 2,0 g L ⁻¹	5; 9; 13; 19; 26 mM	- Remoção de: DQO, COT, UV ₂₅₄ , COD; - SUVA ₂₅₄ (UV ₂₅₄ /COD); - DBO ₅ /DQO final.
Pham, Kim e Ko (2018)	10, 20, 30, 40, 50, 60 min	3,0; 3,10; 6,05; 7,22; 9,05	0,1; 0,3; 0,5; 1,0 g L ⁻¹	20 mM	- Remoção de: oxitetraciclina, DQO, COT, turbidez, fósforo total, NO ₂ -N; NO ₃ -N; NH ₄ -N e MOD.
Niveditha e Gandhimathi (2020b)	180 min (10 em 10 min)	2,5; 3,0; 3,5; 5,0; 8,1	750; 1000; 1500; 2000 mg L ⁻¹	0,025; 0,05; 0,1 M	- Remoção de: DQO, COT, COD, NH ₃ -N, UV ₂₅₄ ; - DBO ₅ /DQO final; - SUVA ₂₅₄ (UV ₂₅₄ /COD).
Chen <i>et al.</i> (2018)	14 min	2; 3; 4; 5; 6; 7; 8	0,1; 0,25; 0,35; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 g L ⁻¹	1; 2,5; 5; 10; 15; 20; 25 mL L ⁻¹	- Remoção de: DQO, UV ₂₅₄ e cor.

DQO: Demanda Química de Oxigênio, MOD: Matéria Orgânica Dissolvida, DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio, UV₂₅₄: Absorbância em 254 nm, COT: Carbono Orgânico Total, COD: Carbono Orgânico Dissolvido, MSR: Metodologia de Superfície de Resposta, SUVA₂₅₄: Absorbância UV específica em 254 nm.

Fonte: elaborado pela autora (2021).

Tabela 5 - Condições otimizadas e eficiências obtidas nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento dos lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.

Autores	Processo	Condição otimizada		Eficiência do tratamento	
		Variável operacional	Valor	Variável resposta	Valor
Sruthi <i>et al.</i> (2018)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	700 mg L ⁻¹	Remoção de DQO	88,6%
		Concentração de H ₂ O ₂	0,033 M		
		pH	3		
Ma <i>et al.</i> (2018)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	1,0 mg L ⁻¹	Remoção de DQO	68%
		Concentração de H ₂ O ₂	0,1 mmol L ⁻¹	DBO ₅ /DQO final	0,27
		pH	2		
Tejera <i>et al.</i> (2019)	Foto-Fenton heterogêneo com radiação UV artificial	Concentração de catalisador	H ₂ O ₂ /Fe = 50	Remoção de DQO	62%
		Concentração de H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]/[DQO] = 2,125	Remoção de UV ₂₅₄	91%
		pH	7	DBO ₅ /DQO final	0,25
				Remoção de cor	>90%
Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	0,05 g L ⁻¹	Remoção de DQO	74%
		Concentração de H ₂ O ₂	150 mg L ⁻¹	Remoção de cor	87,9%
		pH	2		
Niveditha e Gandhimathi (2020a)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	1,8323 g L ⁻¹	Remoção de DQO	86,44% (predito)
		Concentração de H ₂ O ₂	9,67862 mM		86,00% (observado)
		pH	2		
Pham, Kim e Ko (2018)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	1,0 g L ⁻¹	Remoção de oxitetraciclina	99,9%
		Concentração de H ₂ O ₂	20 mM	Remoção de DQO	79,4%
		pH	3	Remoção de COT	62,6%
Niveditha e Gandhimathi (2020b)	Fenton heterogêneo	Concentração de catalisador	1000 mg L ⁻¹	Remoção de DQO	84,7%
		Concentração de H ₂ O ₂	0,05 M	Remoção de COT	68,0%
				Remoção de COD	57,0%
		pH	3	Remoção de UV ₂₅₄	68,7%
				DBO ₅ /DQO final	0,41
Chen <i>et al.</i> (2018)	Foto-Fenton heterogêneo com radiação micro-ondas	Concentração de catalisador	0,5 g L ⁻¹	Remoção de DQO	58,70%
		Concentração de H ₂ O ₂	20 mL L ⁻¹	Remoção de UV ₂₅₄	85,69%
		pH	2	Remoção de cor	88,30%

Fonte: elaborado pela autora (2021).

3.3.1 Efeito do pH

Para a investigação do efeito do pH, Sruthi *et al.* (2018) adotaram os valores de 2, 3, 4 e 8, onde obteve-se o pH ótimo de 3 para o processo Fenton heterogêneo com o catalisador óxido binário de ferro-manganês suportado em zeólita para tratar lixiviados, e nesse valor a eficiência de remoção de DQO obtida foi superior a 80%. Os autores afirmaram que em valores de pH abaixo de 3 a formação do íon oxônio devido à reação entre H_2O_2 e prótons presentes no meio aquoso é a principal razão da baixa eficiência do processo em valores de pH estritamente ácidos, uma vez que a concentração de H_2O_2 disponível para as reações Fenton é reduzida. A diminuição da eficiência do processo Fenton para tratar lixiviados em valores de pH maiores que 3 ocorreu, segundo os autores, devido à instabilidade do peróxido de hidrogênio.

Ma *et al.* (2018) investigaram o efeito do pH para tratar lixiviado estabilizado de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$. A faixa de investigação compreendida foi de 2 a 9 e foram fixados os valores de dosagens de catalisador ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e de peróxido de hidrogênio ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). O pH, dentro da faixa estudada, apresentou um efeito negativo, pois aumentando-se seu valor, a eficiência de remoção de DQO diminuiu. A maior eficiência obtida foi em pH igual a 2, e a remoção de DQO foi superior a 60%. Os autores atribuíram esse comportamento à decomposição do H_2O_2 ser maior em pH ácido, favorecendo a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$, enquanto valores de pH alcalinos podem inibir tal decomposição. Valores de pH mais ácidos também foram capazes de fornecer efluentes finais com maiores razões de biodegradabilidade.

Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017) estudaram o efeito do pH para tratar lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo utilizando-se o ferro puro como catalisador. Na investigação conduzida pelos autores, os valores de dosagem de H_2O_2 (150 mg L^{-1}) e de concentração de catalisador ($0,05 \text{ g L}^{-1}$) foram mantidos constantes. A faixa de pH investigada foi de 2 a 4 e o efeito observado da variável pH para o processo Fenton heterogêneo foi negativo, ou seja, as maiores eficiências de remoção de cor e de DQO, iguais a 87,9% e a 74%, respectivamente, foram obtidas no menor valor de pH (2), em 20 minutos. Os autores afirmaram que a eficiência do processo Fenton-like heterogêneo diminuiu com o aumento do pH da solução devido à diminuição da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ ocasionada pela formação de complexos ferro-hidróxido.

O efeito do pH na remoção de DQO de lixiviados de aterros sanitários pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador FeMoPO foi investigado por Niveditha e Gandhimathi (2020a), onde o valor do pH foi variado de 2,0 a 8,82 e as concentrações de catalisador ($1,75 \text{ g L}^{-1}$) e de peróxido de hidrogênio (9 mM) foram fixadas em todos os experimentos. A maior

eficiência de remoção de DQO obtida foi de 84,9%, no valor de pH igual a 2. Sendo assim, a condição ácida favoreceu o processo, uma vez que em valores de pH elevados, o H_2O_2 perdeu sua estabilidade e se dissociou em água e O_2 , o que diminuiu a eficiência de remoção de DQO.

Na investigação do efeito do pH no processo Fenton heterogêneo com o catalisador $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$, os autores Pham, Kim e Ko (2018) verificaram que a degradação da oxitetraciclina presente em lixiviado foi favorecida em pH ácido, entretanto, mesmo em maiores valores de pH, as eficiências do tratamento foram satisfatórias, maiores que 90%. Os valores de degradação de oxitetraciclina foram de 99,9; 99,0; 97,9 e 93,5% nas condições de pH de 3,10; 6,05; 7,22 e 9,05, respectivamente, em 60 minutos de reação, 20 mM de H_2O_2 e 1 g L^{-1} de $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$.

A fim de serem estudados os efeitos do pH na remoção da matéria orgânica presente no lixiviado, Pham, Kim e Ko (2018) conduziram experimentos com todos os parâmetros fixados (20 mM de H_2O_2 , 1 g L^{-1} de $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$ e 60 minutos de reação), variou-se apenas o pH inicial em 3,0 e 6,0 e verificou-se que as remoções de DQO do lixiviado foram de 79,4 e de 61,9% e as de COT foram de 62,6 e de 53,8%, nos valores de pH de 3,0 e de 6,0, respectivamente, o que demonstrou que o sistema Fenton heterogêneo ($\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) apesar de ter sido mais eficaz em pH ácido, manteve alta reatividade mesmo em pH 6,0, diferentemente do que ocorre no processo Fenton homogêneo tradicional. Em ambos os valores de pH investigados (3,0 e 6,0), o sistema $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou eficiência compatível na remoção de fósforo total ($\approx 85\%$) e de $\text{NO}_2\text{-N}$ ($\approx 97\%$) do lixiviado, não tendo o pH influenciado significativamente no processo. Para investigar-se o efeito do pH na remoção de MOD, utilizou-se a espectroscopia de fluorescência em matriz de excitação-emissão e verificou-se que após o tratamento em pH 3,0 não foram detectadas substâncias tipo ácido húmico e tipo ácido fúlvico no lixiviado e que em pH 6,0 elas foram substancialmente reduzidas.

Niveditha e Gandhimathi (2020b) aplicaram o processo Fenton heterogêneo com o catalisador magnetita (Fe_3O_4) combinado com cinza volante de carvão para tratar lixiviado estabilizado de aterro sanitário e investigaram o efeito do pH na eficiência de remoção de DQO. Os valores de pH investigados foram de 2,5; 3,0; 3,5; 5,0 e 8,1, enquanto os parâmetros dosagem de catalisador e de peróxido de hidrogênio foram fixados em 1500 mg L^{-1} e 0,1 M, respectivamente. Verificou-se que o pH 3,0 foi o ótimo para a degradação de DQO do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo, cuja eficiência obtida foi de 77,8% em 100 minutos de reação. A razão para a diminuição da eficiência de remoção de DQO em valores de pH abaixo de 3,0, segundo os autores, foi a formação do íon oxônio devido à reação entre o H_2O_2 e o excesso de íons H^+ , o que diminuiu a reação entre o H_2O_2 e o ferro. Já em valores acima de 3,0

ocorreu a formação de complexos ferro-hidróxido o que limitou a atividade catalítica já que o H_2O_2 se dissociou em H_2O e O_2 .

Chen *et al.* (2018) estudaram o efeito do pH inicial no tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo irradiado por micro-ondas utilizando-se o catalisador Fe^0 . Verificou-se que com o aumento do pH de 2 até 8, a eficiência de remoção de DQO decresceu de 83,63 para 27,14%. Sendo assim, as condições ácidas foram favoráveis para a reação entre Fe^0 e H^+ para gerar Fe^{2+} que, por sua vez, é capaz de reagir com o peróxido de hidrogênio para formar o reagente Fenton, o que proporcionou a rápida oxidação do lixiviado. A degradação de UV_{254} e do número de cor do lixiviado foram consistentes com as alterações da concentração de DQO, tendo o pH apresentado um efeito negativo para o processo foto-Fenton heterogêneo.

3.3.2 Efeito da concentração de H_2O_2

O efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio no processo Fenton com o catalisador óxido binário de ferro-manganês suportado em zeólita foi investigado por Sruthi *et al.* (2018) considerando-se as concentrações de 0,003; 0,013; 0,023; 0,033 e 0,043 M de H_2O_2 , com pH fixo em 3 e dosagem de catalisador de 700 mg.L^{-1} . Verificou-se que o aumento da dosagem de 0,003 a 0,033 M apresentou um efeito positivo para a remoção da DQO do lixiviado, atingindo-se uma eficiência de 83,3% com 0,033 M de H_2O_2 em 10 minutos de processo, sendo esse fato atribuído à aceleração das reações Fenton e subsequente geração de radicais hidroxila. Entretanto, quando utilizou-se a maior dosagem de H_2O_2 (0,043 M), em 90 minutos de processo, a eficiência do tratamento foi de 65,7%, enquanto para 0,033 M foi de 88,5%. O decréscimo da eficiência do tratamento em dosagens mais elevadas de peróxido de hidrogênio ocorreu, provavelmente, devido ao aumento das reações entre peróxido de hidrogênio e radical hidroxila, como também devido às reações entre radicais hidroxila para gerar peróxido de hidrogênio, fatos esses que retardaram a eficiência do processo Fenton, segundo os autores Sruthi *et al.* (2018).

No processo Fenton heterogêneo com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$, o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio foi investigado por Ma *et al.* (2018) fixando-se a dosagem de catalisador em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o pH em 2,0. Os autores verificaram que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 0,025 para $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ provocou um aumento da remoção de DQO de 31,8 para 68,8%. Entretanto, quando houve o aumento da concentração para valores acima

de 0,1 mmol L⁻¹, a eficiência de remoção de DQO decresceu. Ma *et al.* (2018) afirmaram que o aumento da concentração de H₂O₂ apresenta um efeito positivo para o processo uma vez que proporciona uma maior geração de •OH, contudo, quando em excesso, o H₂O₂ revela-se como um sequestrador de radicais •OH, diminuindo, assim, a eficiência do tratamento.

Tejera *et al.* (2019) investigaram o processo foto-Fenton heterogêneo com o catalisador ferro puro para tratar o lixiviado de aterro sanitário pré tratado por coagulação com sulfato de alumínio. No foto-Fenton heterogêneo, os autores conduziram os testes com valor de pH fixo em 7,0 e com a proporção H₂O₂/Fe = 50 fixa, tendo sido investigados em diferentes níveis apenas as dosagens de peróxido de hidrogênio ([H₂O₂]/[DQO]= 2,125; 1,063; 0,531). Sendo assim, os efeitos observados pelos autores consideraram apenas a variável dosagem de peróxido de hidrogênio. A maior razão investigada ([H₂O₂]/[DQO]= 2,125) foi a que proporcionou as maiores eficiências de remoção de DQO (62%) e de UV-254 (91%), como também uma maior razão de biodegradabilidade final (0,25). Logo, o efeito da dosagem de H₂O₂ foi positivo para todas as variáveis respostas adotadas. No tocante ao tempo de processo necessário para o completo consumo de H₂O₂, foram necessários de 60 a 150 min, dependendo-se da razão H₂O₂/DQO utilizada.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) investigaram o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio (5 a 26 mM), considerando-se os valores fixos de pH (3,0) e de concentração de catalisador (1,75 g L⁻¹), na remoção de DQO de lixiviado estabilizado de aterro sanitário, pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador FeMoPO. A dosagem de 9 mM de H₂O₂ foi a que proporcionou a melhor eficiência de remoção de DQO (68,1%). Acima de 9 mM, a eficiência de remoção de DQO decresceu e o efeito observado foi negativo. Os autores apontaram que, em excesso, o H₂O₂ reage com radicais hidroxila e forma radicais hidroperoxila (HO₂•), que apresentam um potencial de oxidação menor que radicais •OH. Os radicais HO₂• são posteriormente oxidados para água e oxigênio e esses efeitos reduzem a eficiência do tratamento.

No estudo do efeito da dosagem de H₂O₂, Niveditha e Gandhimathi (2020b) utilizaram as dosagens de 0,025; 0,05 e 0,1 M de H₂O₂ com os valores de pH e de dosagem do catalisador Fe₃O₄ combinado com cinza volante de carvão fixos em 3,0 e em 1000 mg L⁻¹, respectivamente. A dosagem ótima de H₂O₂ foi o valor intermediário de 0,05 M, o que proporcionou uma eficiência de remoção de DQO de 84,7% em 100 min de reação. Altas dosagens de peróxido de hidrogênio provocaram o sequestro do radical hidroxila para formar o radical hidroperoxila, enquanto dosagens inferiores de H₂O₂ não produziram •OH suficientemente e afetaram a eficiência de remoção.

O efeito do peróxido de hidrogênio no tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton heterogêneo com irradiação micro-ondas e com o catalisador Fe^0 foi investigado por Chen *et al.* (2018) onde verificou-se que o aumento da dosagem de H_2O_2 de 1 para 25 mL L^{-1} ocasionou um aumento da eficiência de remoção de DQO de 14,71 para 88,88%, tendo apresentado, portanto, um efeito positivo para o processo, devido ao aumento da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ ocasionado pelo aumento da dosagem de H_2O_2 , o que, consequentemente, aumentou a remoção de DQO, de UV_{254} e do número de cor do lixiviado. Entretanto, os autores verificaram que a eficiência do processo foi gradualmente estabilizando-se quando as maiores dosagens de H_2O_2 foram administradas devido à reação entre H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$ que gera $\bullet\text{HO}_2$, que, por sua vez, possui uma menor capacidade de oxidação.

3.3.3 Efeito da concentração de catalisador

No tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário, Sruthi *et al.* (2018) investigaram a eficiência do processo Fenton heterogêneo com o catalisador óxido binário de ferro-manganês suportado em zeólita, tendo sido investigadas as concentrações de catalisador de 500, 700, 900 e 1100 mg.L^{-1} com o pH fixo em 3 e a concentração de peróxido de hidrogênio fixa em 0,013 M. Com 90 minutos de oxidação a remoção de DQO foi equivalente para as concentrações de 500, 700 e 900 mg.L^{-1} , entretanto, devido ao melhor desempenho cinético, a concentração de 700 mg.L^{-1} foi considerada ótima, onde verificou-se uma remoção de 88,6% da DQO em 90 min de processo.

Ma *et al.* (2018) investigaram o efeito da dosagem de catalisador fixando-se o pH da amostra de lixiviado em 3 e a dosagem de peróxido de hidrogênio em $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em um processo Fenton heterogêneo com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$. Os autores verificaram que a eficiência do processo Fenton aumentou significativamente com o aumento da dosagem de catalisador de 0,25 para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, com valores de remoção de DQO iguais a 38,2 e a 52,7%, respectivamente. Entretanto, não foram observadas alterações significativas na remoção de DQO quando dosagens de catalisador mais elevadas foram utilizadas, sendo tal fenômeno atribuído às reações entre $\bullet\text{OH}$ e o excesso de Fe^{2+} na superfície do catalisador, que pode atuar como um sequestrador de radicais $\bullet\text{OH}$.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) investigaram os efeitos da dosagem do catalisador FeMoPO na faixa de 0,75 a 2 g L^{-1} no processo Fenton heterogêneo para remover a DQO de lixiviado estabilizado de aterro sanitário, sendo tal análise realizada com valores fixos de pH (3,0) e de dosagem de H_2O_2 (19 mM). Verificou-se que a dosagem de catalisador apresentou

um efeito positivo para a remoção de DQO até a concentração de $1,75 \text{ g L}^{-1}$, onde foi obtida a máxima eficiência, igual a 60,9%. Entretanto, ao aumentar-se a dosagem para valores acima de $1,75 \text{ g L}^{-1}$, a eficiência do processo diminuiu, tendo os autores atribuído esse efeito negativo ao excesso de Fe^{2+} , que agiu como sequestrador de $\bullet\text{OH}$ e limitou a reação entre as espécies do radical $\bullet\text{OH}$ e os poluentes, o que ocasionou na diminuição da remoção de DQO. Em relação ao efeito positivo da dosagem de catalisador, Niveditha e Gandhimathi (2020a) afirmaram que maiores concentrações de catalisador proporcionaram maiores oportunidades de interação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , o que aumentou a geração de espécies reativas, como o $\bullet\text{OH}$, para oxidar os poluentes.

Pham, Kim e Ko (2018) aplicaram o processo Fenton heterogêneo com o catalisador ferrita de cobre ($\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$) em lixiviado de aterro sanitário pré tratado por processos convencionais. Os autores investigaram o efeito da dosagem de catalisador ($0,1$ a $1,0 \text{ g L}^{-1}$) na degradação do fármaco oxitetraciclina no lixiviado e verificaram um efeito positivo, pois a maior dosagem de catalisador proporcionou mais sítios ativos, o que induziu a decomposição do H_2O_2 para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ e resultou em uma remoção de oxitetraciclina de 99,9% em 30 min de tratamento com 1 g L^{-1} de $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$, 20 mM de H_2O_2 e pH 3,0.

No estudo do efeito da dosagem do catalisador Fe_3O_4 combinado com cinza volante de carvão, Niveditha e Gandhimathi (2020b) utilizaram as concentrações de 750, 1000, 1500 e 2000 mg L^{-1} , com valores de pH e de dosagem de H_2O_2 fixados em 3,0 e em 0,1 M, respectivamente. A maior eficiência de remoção de DQO do lixiviado obtida foi de 81,2%, com uma dosagem de 1000 mg L^{-1} , considerada ótima. Em concentração de catalisador inferior, a eficiência foi reduzida porque houve uma insuficiente geração de radicais hidroxila, já que existiam menos espécies de ferro. Já em maiores concentrações de catalisador, a explicação para a eficiência de remoção de DQO ter sido menor foi a redução do número de sítios ativos para oxidação já que os íons ferrosos reagiram com o radical hidroxila, sequestrando-o.

Chen *et al.* (2018) verificaram que a eficiência do tratamento do lixiviado aumentou gradualmente com o aumento da dosagem do catalisador Fe^0 , tendo a eficiência de remoção de DQO aumentado de 5,63 para 83,64% em 14 min de reação quando a dosagem de catalisador aumentou de 0,1 para 0,5 g L^{-1} , respectivamente. Entretanto, quando a dosagem de Fe^0 aumentou de 0,5 para 3,0 g L^{-1} , a eficiência de remoção de DQO aumentou apenas 2,84%. Sendo assim, o aumento da dosagem de catalisador dentro de uma certa faixa ($0,1$ a $0,5 \text{ g L}^{-1}$) apresentou um efeito positivo para o processo, já que a taxa de produção de Fe^{2+} foi acelerada e o mesmo foi capaz de reagir com peróxido de hidrogênio para gerar radicais hidroxila. Entretanto, quando a dosagem de Fe^0 tornou-se excessiva, o excesso de $\bullet\text{OH}$ e de outros radicais

como $R^\bullet$ e $ROO^\bullet$ ocasionou reações em cadeia que resultaram em uma redução da taxa de oxidação, tendo sido desenvolvido um efeito anticatalítico no processo.

3.3.4 Reuso dos catalisadores

Nos estudos de reciclo do catalisador, Ma *et al.* (2018) verificaram que o óxido de ferro suportado em bentonita com intercamadas preenchidas por zircônio ($Fe_3O_4/Zr-B$) apresentou elevada estabilidade durante os reusos, onde foram realizados 4 ciclos de reações de oxidação com eficiências de remoção de DQO do lixiviado iguais a 69,0; 62,3; 62,1 e 61,3%, respectivamente.

Niveditha e Gandhimathi (2020b) conduziram um estudo de reusabilidade do catalisador Fe_3O_4 combinado com cinza volante de carvão no processo Fenton heterogêneo e verificaram que a eficiência de remoção de DQO do lixiviado de aterro sanitário decresceu de 84,7% para 43,0% em 5 ciclos reacionais, sendo esse decréscimo atribuído à lixiviação do ferro da superfície do catalisador ao longo dos ciclos.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) determinaram a estabilidade do catalisador molibdofosfato de ferro ($FeMoPO$) no processo Fenton heterogêneo para tratar lixiviado estabilizado em 4 ciclos consecutivos, onde observou-se reduções na degradação da DQO a cada ciclo reacional. As remoções de DQO foram de 84,9; 65,0; 60,0 e 58,0%, cujo declínio na eficiência de remoção foi atribuído à diminuição do volume de catalisador recuperado após cada ciclo como também à redução dos sítios ativos devido à adsorção de compostos inorgânicos na superfície do catalisador.

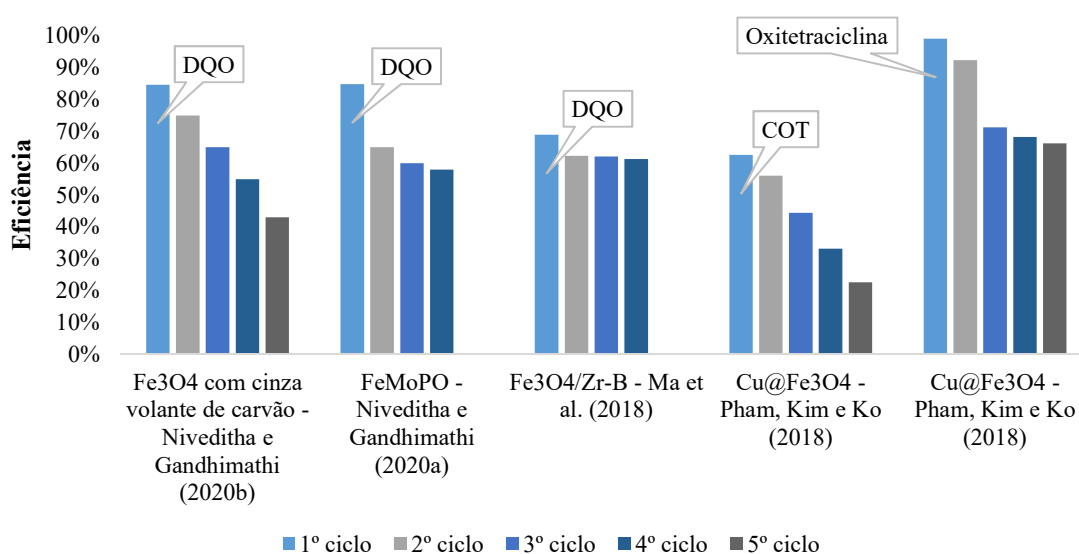
Pham, Kim e Ko (2018) investigaram a reusabilidade e estabilidade do catalisador ferrita de cobre ($Cu@Fe_3O_4$) em 5 ciclos reacionais do processo Fenton heterogêneo onde analisou-se a atividade catalítica na remoção do fármaco oxitetraciclina e na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) no lixiviado. Verificou-se que a atividade catalítica decresceu gradualmente do primeiro ao quinto ciclo, com eficiências de degradação de oxitetraciclina de 99,2; 92,4; 71,3; 68,3 e 66,2% e de remoção de COT de 62,6; 56,1; 44,4; 33,1 e 22,6%, respectivamente. Os autores afirmaram que a $Cu@Fe_3O_4$ reagiu preferencialmente com a oxitetraciclina do que com a matéria orgânica dissolvida (MOD) presente no lixiviado, provavelmente, porque a oxitetraciclina é mais hidrofílica que a MOD. O decréscimo das eficiências ao longo dos ciclos pode ser explicado devido à presença de substâncias húmicas no lixiviado que podem

facilmente ser adsorvidas na superfície do catalisador e que, gradualmente, acumulam-se e formam barreiras que restringem o contato do H_2O_2 com o catalisador.

Estudos de reusabilidade do catalisador óxido binário de ferro-mangânese suportado em zeólita foram conduzidos por Sruthi *et al.* (2018), onde verificou-se que o mesmo pôde ser eficientemente reutilizado em 1 ciclo reacional no processo Fenton, apresentando eficiência compatível a do processo realizado com o catalisador utilizado pela primeira vez, em 90 minutos de reação.

Na Figura 3 estão reunidas informações de alguns estudos de reuso de catalisadores em processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Dentre os catalisadores investigados, o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ apresentou uma maior estabilidade durante os reusos, com uma redução de apenas 7,70% de remoção de DQO do primeiro ao quarto reuso (MA *et al.*, 2018). A menor estabilidade verificada em 4 reusos foi a do catalisador $\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ na remoção de oxitetraciclina, com uma diminuição de eficiência 30,9% (PHAM; KIM; KO, 2018). Em 5 ciclos reacionais, a maior redução de eficiência verificada foi de 41,7%, referente à remoção de DQO do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador Fe_3O_4 combinado com cinza volante de carvão (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b) enquanto a menor redução de eficiência, considerando-se a mesma quantidade de ciclos, foi de 33%, referente à degradação do fármaco oxitetraciclina presente no lixiviado (PHAM; KIM; KO, 2018).

Figura 3 - Eficiência de reusabilidade de catalisadores nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários.



Fonte: adaptado de Ma *et al.* (2018), Pham, Kim e Ko (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a) e Niveditha e Gandhimathi (2020b).

3.4 Planejamentos fatoriais de experimentos

Quando um processo precisa ser investigado é necessário a definição da metodologia que avaliará os efeitos das variáveis independentes (ou fatores) sobre a resposta. O método mais difundido e usual consiste no estudo de uma variável por vez, “*one-at-a-time*”, onde é avaliada uma das variáveis independentes e as demais são fixadas. Posteriormente, o melhor valor encontrado é fixado e as outras variáveis são alteradas até que todas elas sejam consideradas. Apesar de amplamente utilizado, esse método é incapaz de avaliar as interações entre as variáveis independentes e, além disso, as condições estudadas ficam limitadas àquela região espacial (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Nesse contexto, os planejamentos fatoriais de experimentos revelam-se como uma metodologia eficaz, sendo possível investigar os efeitos de vários fatores (variáveis independentes) e de suas interações sobre o comportamento geral das respostas, ou seja, das variáveis dependentes (SHAMEKHI; TANNANT, 2015). Além disso, o produto de um planejamento fatorial é a equação de um modelo empírico, resultante de observações práticas, capaz de gerar superfícies de resposta que serão úteis para definir a região ótima para o processo considerando-se todas as variáveis investigadas (MONTGOMERY; RUNGER, 2016).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma ferramenta matemática utilizada para estudar o impacto das variáveis sobre a resposta e representar a região ótima para um processo. Experimentos fatoriais associados à MSR diminuem o número de experimentos a serem executados para compreender a interação entre as variáveis (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a).

Os experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de 2 ou mais fatores. Dentre as técnicas de planejamento experimental, há o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), caracterizado pela adição de pontos axiais ($\pm\alpha$) a um fatorial 2^K . A determinação dos níveis dos pontos axiais depende do número de fatores K utilizado (Equação 5). De modo geral, um DCCR com 2 níveis originais é composto por 2^K pontos fatoriais + $(2 \times K)$ pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais. No caso de um DCCR considerando-se 3 variáveis independentes, é necessário a realização de 17 experimentos, sendo 8 ensaios fatoriais representados pelos vértices do cubo + 6 ensaios axiais + 3 ensaios repetidos na condição central (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

$$\alpha = (2^K)^{1/4} \quad (5)$$

onde:

α : nível do ponto axial;

K : número de fatores de um planejamento fatorial.

De acordo com a revisão de literatura realizada, verificou-se que no tratamento de lixiviados de aterros sanitários pelo processo Fenton heterogêneo há um predomínio de investigações segundo a metodologia “*one-at-a-time*” (MA *et al.*, 2018; SRUTHI *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b), havendo poucos estudos de otimização segundo planejamentos experimentais (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a), o que revela a necessidade da condução de estudos nesse âmbito.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Elaboração do Portfólio Bibliográfico

A fim de ser selecionado um portfólio bibliográfico relevante e com reconhecimento científico sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, foram realizadas buscas sistematizadas e filtrações de artigos segundo a metodologia *ProKnow-C – Knowledge Development Process – Constructivist*, que envolve a seleção do portfólio bibliográfico e as análises bibliométrica e sistêmica desse portfólio. A metodologia *ProKnow-C* vem sendo utilizada em pesquisas de diferentes áreas do conhecimento, como por exemplo, as realizadas por Vilela (2012); Ensslin, Ensslin e Pinto (2013); Waiczy e Ensslin (2013); Vieira *et al.* (2018) e Linhares *et al.* (2019), havendo, inclusive, aplicações na área do saneamento, como a de Sampaio, Oliveira e Gonçalves (2021).

4.1.1 Seleção e filtragem do banco de artigos bruto

A seleção do banco de artigos bruto iniciou-se por meio da determinação dos eixos de pesquisa (eixo I: tipo de efluente, eixo II: tipo de POA aplicado) e das palavras-chave associadas a cada um (palavra-chave do eixo I: *landfill leachate*, palavras-chave do eixo II: *heterogeneous Fenton*, *heterogeneous photo-Fenton*, *Fenton-like*), cujas combinações entre as palavras-chave dos dois eixos resultaram em três *strings* de busca: “*landfill leachate*” AND “*heterogeneous Fenton*”, “*landfill leachate*” AND “*heterogeneous photo-Fenton*” e “*landfill leachate*” AND “*Fenton-like*”. As bases de dados utilizadas nas buscas foram *Scopus*, *ScienceDirect* e *Web of Science*.

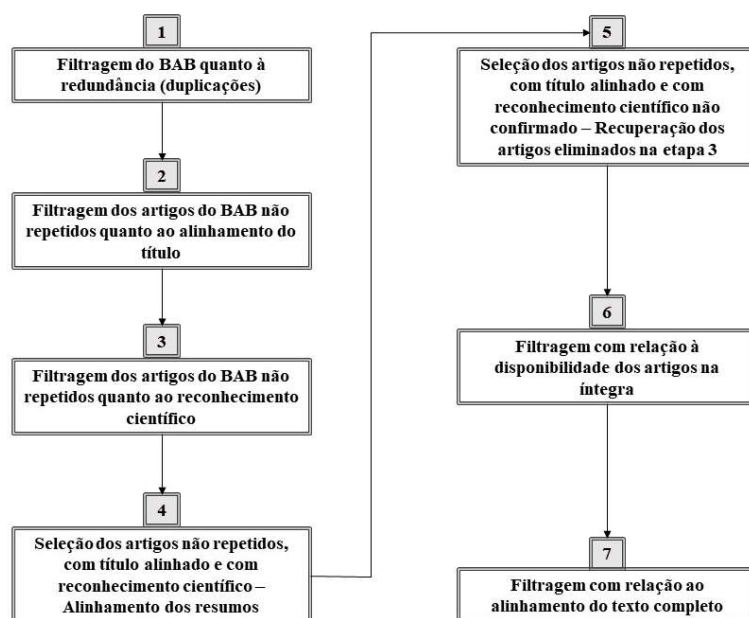
Considerou-se como critério de busca nas ferramentas das bases de dados, a procura por artigos que possuísem as *strings* definidas em seus títulos, resumos ou palavras-chave, sendo o intervalo de tempo das publicações estipulado de 2015 a 2020. Para compor o banco de artigos bruto foram selecionados apenas documentos do tipo artigos escritos na língua inglesa.

As buscas realizadas nas bases de dados *Scopus*, *ScienceDirect* e *Web of Science* segundo os critérios estabelecidos resultaram em um banco de artigos bruto (BAB) constituído por 82 artigos, considerando-se todas as *strings* de busca e bases de dados.

Em todas as bases de dados, os resultados encontrados com as *strings* de busca foram exportados no formato RIS (*Research Information Systems*) para o gerenciador bibliográfico *EndNote Online*, da *Clarivate Analytics*, ambiente no qual a filtragem do BAB foi realizada,

seguindo-se sete etapas sistematizadas definidas na metodologia *ProKnow-C*, que envolveu filtros tanto com relação à redundância, onde foram identificados os artigos duplicados, quanto filtros relacionados ao alinhamento dos títulos, dos resumos e dos textos integrais dos artigos ao tema, como também filtragens relacionadas ao reconhecimento científico dos artigos, à disponibilidade dos documentos na íntegra e à recuperação de artigos eliminados por não terem reconhecimento científico confirmado. As 7 etapas sistematizadas de filtragens aplicadas estão ilustradas na Figura 4. Ao término da sétima etapa, foi possível obter-se o portfólio bibliográfico final.

Figura 4 - Representação esquemática das etapas de filtragem do banco de artigos bruto (BAB) para a obtenção do portfólio bibliográfico final.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

O processo de filtragem do BAB, constituído por 82 artigos, iniciou-se por meio da verificação da existência de artigos duplicados. Sendo assim, após a importação do BAB no gerenciador bibliográfico *EndNote Online*, foram detectados 36 artigos duplicados. Dessa forma, o BAB passou a ser constituído por 46 artigos.

Em seguida, foi realizada a leitura dos títulos dos 46 artigos para ser verificado o alinhamento dos mesmos quanto ao tema de pesquisa. Assim, foram identificados 15 artigos alinhados ao tema para serem submetidos às próximas etapas.

A terceira etapa consistiu na filtragem dos 15 artigos do BAB não repetidos quanto ao reconhecimento científico. Para a realização dessa etapa, fez-se necessário a obtenção do

número de citações de cada um dos 15 artigos por meio de dados coletados no *Google Acadêmico*. Os 15 artigos possuíam um total de 194 citações. Na presente pesquisa, os artigos responsáveis por 96,91% do total de citações foram selecionados, obtendo-se no final desta etapa 9 artigos.

Essa etapa resultou, portanto, em um banco de artigos bruto com 9 artigos mais citados e outro com 6 artigos cuja relevância científica ainda deveria ser verificada, sendo necessário fazê-lo porque, segundo Vilela (2012), artigos muito recentes ainda não possuem um número de citações que seja representativo para enquadrá-los no grupo dos mais citados. O banco de dados excluído na etapa 3, constituído por 6 artigos, foi denominado de banco de artigos com relevância científica não comprovada.

Na quarta etapa, os 9 artigos resultantes da terceira etapa passaram por um filtro de alinhamento dos seus resumos com o tema da pesquisa. Após a leitura dos 9 resumos, verificou-se que 7 estavam alinhados.

A quinta etapa do processo de filtragem consistiu na seleção dos artigos não repetidos, com título alinhado e com reconhecimento científico não confirmado. Sendo assim, os 6 artigos eliminados na etapa 3 (banco de artigos com relevância científica não comprovada) com até dois anos de publicação foram submetidos a uma análise através da leitura dos seus resumos. Logo, dos 6 artigos, apenas 3 foram publicados nos últimos 2 anos (2019 e 2020) e, verificou-se, por meio da leitura dos seus resumos, que os mesmos estavam alinhados ao tema de pesquisa.

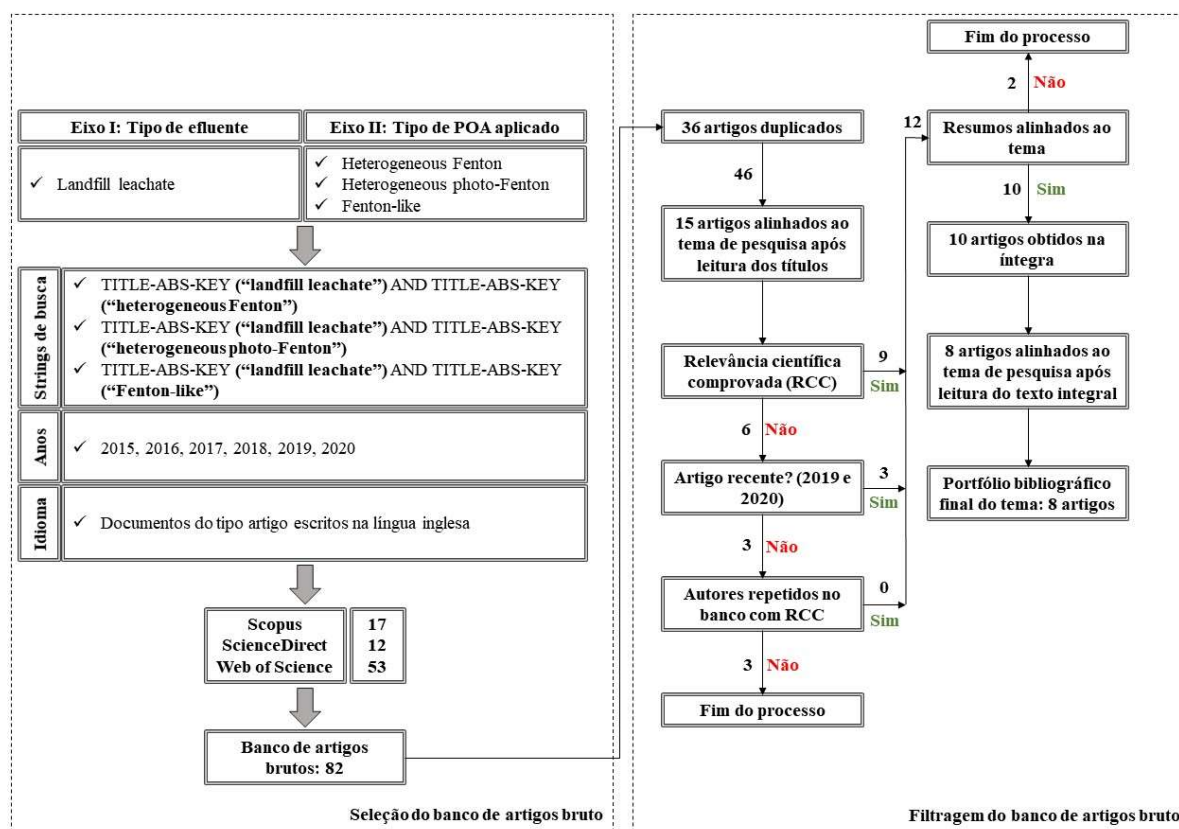
Para os artigos restantes do banco de artigos com relevância científica não comprovada, o método *ProKnow-C* sugere que sejam avaliados os autores, ou seja, que seja verificado se algum dos artigos possui o mesmo autor dos artigos com reconhecimento científico (VILELA, 2012). No caso da presente pesquisa, não houve autores em comum com os 9 reconhecidos cientificamente. Sendo assim, essa etapa resultou na recuperação de 3 artigos publicados nos últimos dois anos e com resumos alinhados ao tema de pesquisa, resultando-se em um banco de dados constituído pelos 7 artigos da etapa 4 mais os 3 recuperados no presente item, totalizando-se em 10 artigos a serem submetidos à próxima etapa.

Na sexta etapa, verificou-se a disponibilidade de acesso ao texto integral dos 10 artigos. Como resultado da busca, 9 deles possuíam acesso restrito e apenas 1 acesso livre. Para obter-se acesso aos restritos, utilizou-se o portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que disponibiliza o acesso às instituições participantes. Sendo assim, todos os 10 artigos foram obtidos na íntegra.

Na sétima e última etapa, verificou-se o alinhamento do texto completo dos artigos ao tema de pesquisa. Após a leitura do texto integral dos 10 artigos, verificou-se que 8 estavam alinhados ao tema de pesquisa, que é a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Sendo assim, o portfólio bibliográfico constituiu-se por 8 artigos.

O processo de seleção do banco de artigos bruto e o seu processo de filtragem para a obtenção do portfólio bibliográfico final pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma geral de seleção e de filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

4.1.2 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final e de suas referências

Conforme preconizado na metodologia *Proknow-C*, o portfólio bibliográfico, constituído por 8 artigos, foi submetido à uma análise bibliométrica, assim como as referências

dos artigos que compõem este portfólio. Nesta etapa da análise, foram considerados os seguintes aspectos: i) autores, ii) periódicos, iii) editoras, iv) palavras-chave, v) países de maior destaque do portfólio bibliográfico, vi) periódicos de maior destaque nas referências do portfólio bibliográfico e vii) autores de maior destaque nas referências do portfólio bibliográfico. As análises de cocitação de periódicos e de autores nas referências do portfólio bibliográfico e a análise de coocorrência de palavras-chave foram realizadas no *software VOSviewer*.

4.1.3 Análise sistemática do portfólio bibliográfico

A fim de ser verificado o estado da arte e as lacunas a respeito da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período investigado, foi realizada uma análise sistêmica do conteúdo desses artigos, por meio de lentes previamente estabelecidas. As lentes de análise que nortearam a investigação estiveram relacionadas às características intrínsecas dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos. Sendo assim, foram definidas duas lentes de análise:

- 1) Quais são as variáveis de entrada e como estão sendo analisados os seus efeitos?
- 2) Quais as variáveis respostas adotadas para análise da eficiência do processo?

4.2 Coleta e caracterização do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa

O lixiviado, objeto de estudo do presente trabalho, foi proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP), localizado no Estado da Paraíba. Segundo o Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos do ano de 2014, o ASMJP iniciou suas atividades operacionais em 05 de agosto de 2003, estando localizado próximo a BR – 101 Sul (JOÃO PESSOA, 2014). O ASMJP recebe, aproximadamente, duas mil e quatrocentas toneladas por dia de resíduos sólidos de João Pessoa e de outros nove municípios: Baía da Traição, Bayeux, Caaporã, Cabedelo, Conde, Mamanguape, Marcação, Pedras de Fogo e Santa Rita (JOÃO PESSOA, 2021).

O sistema de tratamento do lixiviado do ASMJP envolve o tratamento biológico por meio de lagoas (Figura 6), sendo composto por lagoas de decantação, de estabilização, anaeróbica, aeróbica, facultativa, de acumulação e de recirculação. Na presente investigação foram coletadas amostras de lixiviado bruto para serem submetidas ao processo Fenton

heterogêneo, com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade do efluente e, assim, torná-lo mais adequado aos processos biológicos utilizados no aterro.

Figura 6 - Estação de tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.



Fonte: acervo da autora (2019).

As amostras de lixiviado bruto foram coletadas na lagoa de decantação (Figura 7). As coletas ocorreram em novembro de 2019, em março de 2020 e em abril de 2021. O efluente líquido do aterro sanitário foi colocado em recipientes plásticos com volume de 5 L e encaminhado para o Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), onde as amostras foram preservadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Figura 7 - Coleta de lixiviado bruto na lagoa de decantação do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.



Fonte: acervo da autora (2019).

A caracterização físico-química das amostras de lixiviado bruto provenientes do ASMJP envolveu os parâmetros mostrados na Tabela 6, sendo as análises realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th* (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Tabela 6 - Parâmetros e métodos analíticos.

Parâmetros (Unidades)	Métodos	Números
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulação Potenciométrica	2320 B
Cloretos (mg Cl.L ⁻¹)	Argentométrico	4500-Cl B
Condutividade elétrica (µS/cm)	Potenciométrico	2510 B
Cor (mg Pt-Co.L ⁻¹)	Platina-Cobalto	2120 E
DBO _{5,20} (mg O ₂ .L ⁻¹)	Respirométrico	5210 D
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	Colorimétrico por Refluxo Fechado	5220 D
Nitrato (mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	Do Salicilato	4500-NO ₃ *
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	Fotométrico da Nesslerização Direta	4500-NH ₃ C*
Número de cor (cm ⁻¹)**	Espectrofotométrico	-
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ B
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540 G
Sulfato (mg SO ₄ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500-SO ₄ ²⁻ E
Turbidez (NTU)	Nefelométrico	2130 B
Varredura espectral: Abs de 200 a 800 nm	Espectrofotométrico	-

*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18th (APHA; AWWA; WEF, 1992).

** Segundo Tizaoui *et al.* (2007) e Primo, Rivero e Ortiz (2008).

Fonte: elaborado pela autora (2021).

4.3 Procedimentos experimentais

Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada com 100 mL de amostra de lixiviado bruto proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa. As amostras submetidas aos testes foram coletadas em abril de 2021. O ajuste do pH para a realização dos ensaios foi realizado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e com hidróxido de sódio (NaOH). Todos os ensaios foram realizados no escuro, em béqueres de 250 mL dispostos sobre uma mesa agitadora (Orbital SL 180/D - SOLAB), para garantir a mistura rápida a 100 rpm.

Foram adicionados a ferrita de Ni-Zn e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), de acordo com a condição de cada experimento. O catalisador Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ (DANTAS *et al.*, 2021) utilizado foi sintetizado com o diferencial da produção em bateladas em escala piloto e fornecido pelo

Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/CCT/UFCG) e o H_2O_2 utilizado foi o da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. As propriedades das nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como catalisadores foram confirmadas por técnicas de caracterização, que revelaram a estrutura cristalina e nanométrica, com tamanho de cristalito de 37 nm, área superficial de $64 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio da partícula de 39,6 nm, energia de *bandgap* de 2,19 eV e a presença de inúmeros sítios ativos (DANTAS *et al.*, 2021).

4.3.1 Processo Fenton heterogêneo

As investigações foram conduzidas segundo um planejamento experimental, de modo a serem compreendidos os efeitos das variáveis operacionais e de suas interações no processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento do lixiviado de aterro sanitário, considerando-se como variável resposta a descoloração do efluente. Para isso, objetivando-se a otimização do processo, foi utilizado o DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). A elaboração do *design* experimental e o tratamento estatístico dos resultados foram realizados nos *softwares* *Statistica 12* e *Minitab 17*.

As variáveis pH, concentração de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são amplamente reportadas na literatura como as principais interferentes no processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Sendo assim, as influências dessas 3 variáveis na descoloração do lixiviado bruto proveniente do ASMJP foram investigadas por meio de um DCCR 2^3 . As variáveis e seus níveis investigados estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - DCCR 2^3 empregado na investigação do processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.

Variáveis independentes	Símbolos	Valores codificados				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	X_1	2,98	4,00	5,50	7,00	8,02
Concentração de catalisador (g/L)	X_2	0,66	1,00	1,50	2,00	2,34
Fator de H_2O_2^*	X_3	0,33	0,50	0,75	1,00	1,17

* $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Fator de } \text{H}_2\text{O}_2 \times 2,125 \times \text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}}$

Fonte: elaborado pela autora (2021).

As faixas de investigação de cada variável de entrada foram determinadas com base nos intervalos estudados em outros trabalhos que utilizaram os processos Fenton heterogêneos para tratar lixiviados de aterros sanitários, obtidos por meio de revisão de literatura.

Cada experimento teve sua concentração de peróxido de hidrogênio determinada em função da DQO do lixiviado bruto ($9000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) e do fator de H_2O_2 associado ao experimento, segundo a Equação 6, de acordo com Moravia (2010):

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Fator de } \text{H}_2\text{O}_2 \times 2,125 \times \text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}} \quad (6)$$

A faixa utilizada na investigação do fator de H_2O_2 compreendeu de 33 a 117% da quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO. Assim, a concentração de H_2O_2 utilizada nos testes variou de $6.311,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a $22.376,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), de acordo com o obtido pela Equação 6. Abordagem semelhante foi adotada por Tejera *et al.* (2019) ao investigarem a influência da concentração de H_2O_2 no processo heterogêneo para tratar lixiviado de aterro sanitário, utilizando-se a razão estequiométrica (fator 1), a metade da razão (fator 0,5) e um quarto da razão (fator 0,25).

Os valores de investigação do pH foram determinados de modo que o maior nível, que corresponde ao ponto axial máximo (+1,68), fosse igual ao pH natural do lixiviado bruto (8,02). A faixa de investigação da concentração de catalisador baseou-se em Chen *et al.* (2018); Pham, Kim e Ko (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a) e Niveditha e Gandhimathi (2020b).

A matriz experimental do DCCR 2³ está disposta na Tabela 8, em que são apresentados os níveis codificados de cada variável independente, ou seja, o fatorial mínimo (-1), o fatorial máximo (+1), o axial mínimo (-1,68), o axial máximo (+1,68) e o ponto central (0), como também os respectivos valores descodificados das três variáveis independentes, cujas combinações resultaram em 17 experimentos, sendo 3 deles no ponto central. A variável resposta adotada para o processo foi a eficiência de descoloração do lixiviado bruto de aterro sanitário, em 150 minutos de reação.

Tabela 8 - Matriz experimental do DCCR 2³ empregado na investigação do processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.

Ensaio	Variáveis independentes					
	pH (X ₁)		Concentração de catalisador (X ₂)		Fator de H ₂ O ₂ (X ₃)	
	Codificado	Real	Codificado	Real (g/L)	Codificado	Real
1	-1	4,00	-1	1,00	-1	0,50
2	-1	4,00	-1	1,00	1	1,00
3	-1	4,00	1	2,00	-1	0,50
4	-1	4,00	1	2,00	1	1,00
5	1	7,00	-1	1,00	-1	0,50
6	1	7,00	-1	1,00	1	1,00
7	1	7,00	1	2,00	-1	0,50
8	1	7,00	1	2,00	1	1,00
9	-1,68	2,98	0	1,50	0	0,75
10	1,68	8,02	0	1,50	0	0,75
11	0	5,50	-1,68	0,66	0	0,75
12	0	5,50	1,68	2,34	0	0,75
13	0	5,50	0	1,50	-1,68	0,33
14	0	5,50	0	1,50	1,68	1,17
15 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75
16 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75
17 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75

Fonte: elaborado pela autora no *software Statistica* (2021).

O tratamento estatístico dos resultados envolveu a elaboração de um modelo matemático onde a variável resposta descoloração foi escrita em função das variáveis de entrada e das interações entre as variáveis, considerando-se as que foram estatisticamente significativas para a resposta em um nível de significância de 5% e o princípio da hierarquia.

A fim de ser verificada a qualidade do ajuste do modelo à resposta experimental, foi utilizado o seu coeficiente de determinação (R^2) e foi elaborada a Análise de Variância (ANOVA), onde determinou-se o valor de F e o mesmo foi comparado com o seu equivalente valor tabelado por Rodrigues e Iemma (2014) para a distribuição F a 5%. Uma vez verificado que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, foi confirmado que o modelo proposto apresentou ajuste satisfatório.

A verificação da adequação do modelo também ocorreu por meio da análise dos resíduos, onde foi observado se eles eram independentes (gráfico de resíduos x ensaios) e normalmente distribuídos (gráfico de probabilidade normal dos resíduos), pois essas são as condições exigidas pelo modelo estatístico utilizado na ANOVA (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Uma vez gerado o modelo, foram elaboradas as superfícies de resposta e as curvas de contorno a ele associadas, onde as variáveis interferentes foram confrontadas para a definição da região ótima para o processo.

Por fim, o modelo proposto também foi validado experimentalmente, nas condições otimizadas, por meio da realização de três ensaios sob as mesmas condições operacionais. Nessa etapa, verificou-se a qualidade dos modelos gerados na etapa de otimização, por meio da observância do ajuste entre os valores preditos pelo modelo e os resultados obtidos experimentalmente.

A variável resposta adotada para o processo Fenton heterogêneo foi a descoloração do lixiviado. O número de cor (NC), utilizado para caracterizar a cor, está definido na Equação 7. O NC baseia-se no coeficiente de absorção espectral (SAC – *Spectral Absorption Coefficient*, em cm^{-1}) na faixa do visível, nos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm. O SAC (Equação 8), por sua vez, foi determinado pelo valor da absorbância (Abs) da amostra em uma célula de espessura $l = 1$ cm (TIZAOUI *et al.*, 2007; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Para serem obtidos os valores das absorbâncias, em cada um dos experimentos, todas as amostras foram submetidas a varredura espectral em um espectrofotômetro UV/Visível da Hach DR 6000. A eficiência de descoloração do lixiviado, em cada experimento, foi calculada segundo a Equação 9, onde NC_i e NC_f corresponderam aos valores do número de cor antes e após o tratamento, respectivamente. O SAC em 436, 525 e 620 nm também foi utilizado por Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017) para avaliar a eficiência do processo Fenton heterogêneo na descoloração de lixiviado de aterro sanitário.

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (7)$$

$$SAC_i = \frac{Abs_i}{l} \quad (8)$$

$$Ef. (\%) = \left(\frac{NC_i - NC_f}{NC_i} \right) \times 100 \quad (9)$$

4.3.1.1 Comparação da eficiência de outros processos na condição ótima

Após a determinação do ponto ótimo para a descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), foram investigados, na condição ótima, os seguintes processos: apenas H_2O_2 e apenas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, considerando-se os mesmos valores de tempo de processo (150 min) e de pH inicial (8,02), conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Investigação de outros processos no ponto ótimo do Fenton heterogêneo.

Processo	Concentração de Catalisador	Fator de H_2O_2 *
Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)	0,66 g/L	1,1450
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,66 g/L	-
H_2O_2	-	1,1450

* $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Fator de } \text{H}_2\text{O}_2 \times 2,125 \times \text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}}$

Fonte: elaborado pela autora (2021).

As amostras de todos os experimentos e do lixiviado bruto foram centrifugadas a 2000 rpm durante 10 minutos (centrífuga 80-2B Centribio), diluídas 20 vezes e submetidas a varredura espectral em um espectrofotômetro UV/Visível da Hach DR 6000 em cubeta de quartzo, para a determinação da absorbância de compostos aromáticos simples (comprimentos de onda de 228, 254 e 284 nm) e de compostos aromáticos conjugados (comprimento de onda de 310 nm), segundo Colombo *et al.* (2018) e para determinação da área espectral integrada de 200 a 800 nm (NEVES *et al.*, 2020), segundo a Equação 10 (CORREA *et al.*, 2020).

$$A_{200\sim 800} = \int_{200}^{800} f(x) dx \quad (10)$$

onde:

$A_{200\sim 800}$: Área espectral integrada de 200 a 800 nm;

$f(x)$: Função da curva absorbância de 200 a 800 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final e de suas referências

O portfólio bibliográfico final resultante das buscas sistematizadas e das etapas de filtragem, constituído por 8 artigos, sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários está disposto na Tabela 10, onde os artigos estão em ordem decrescente de relevância científica, considerando-se o número de citações.

Tabela 10 - Portfólio bibliográfico final sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020.

Autores	Título	Periódico	Editores	Ano
T. Sruthi, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh, P. V. Nidheesh	Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes	Chemosphere	Elsevier	2018
W. Chen, A. Zhang, Z. Gu, Q. Li	Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ coupled with microwave irradiation	Chemical Engineering Journal	Elsevier	2018
V. L. Pham, D.-G. Kim, S.-O. Ko	$\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate	Chemosphere	Elsevier	2018
C. Ma, Z. He, S. Jia, X. Zhang, S. Hou	Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe_3O_4 particles decorated Zr-pillared bentonite	Ecotoxicology and Environmental Safety	Elsevier	2018
N. Ertugay, N. Kocakaplan, E. Malkoç	Investigation of pH effect by Fenton-like oxidation with ZVI in treatment of the landfill leachate	International Journal of Mining, Reclamation and Environment	Taylor & Francis	2017
S.V. Niveditha, R. Gandhimathi	Flyash augmented Fe_3O_4 as a heterogeneous catalyst for degradation of stabilized landfill leachate in Fenton process	Chemosphere	Elsevier	2020b
J. Tejera, R. Miranda, D. Hermosilla, I. Urra, C. Negro, Á. Blanco	Treatment of a Mature Landfill Leachate: Comparison between Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton with Different Pretreatments	Water	MDPI	2019
S. V. Niveditha, R. Gandhimathi	Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization	Separation Science and Technology	Taylor & Francis	2020a

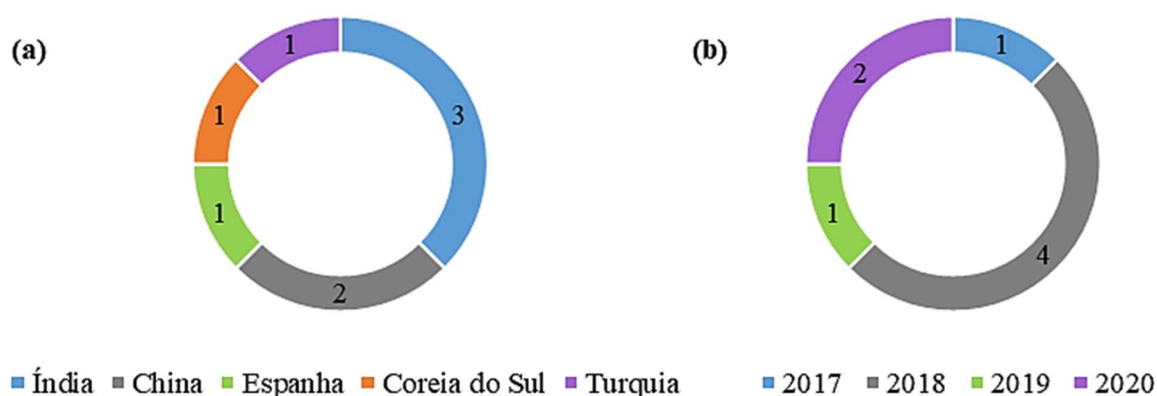
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Na análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final, verificou-se que o periódico com mais artigos publicados sobre o tratamento de lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos é o *Chemosphere*, que detém 3 das 8 publicações. A editora *Elsevier* destacou-se em relação ao número de artigos publicados sobre o tema, possuindo 5 dentre as 8 publicações. No portfólio bibliográfico final, o artigo com maior reconhecimento científico é o de Sruthi *et al.* (2018), possuindo 47 citações.

Em relação às palavras-chave utilizadas pelos autores do portfólio, a mais utilizada foi “*Stabilized landfill leachate*”, com 3 ocorrências, enquanto as palavras-chave “*Heterogeneous Fenton process*”, “*ZVT*”, “*Heterogeneous catalyst*”, “*Landfill leachate*” e “*Advanced oxidation processes*” foram utilizadas com a mesma frequência, todas com 2 ocorrências.

No tocante à distribuição espacial das pesquisas, os 8 artigos do portfólio bibliográfico final são provenientes de estudos em 5 países diferentes (Figura 8a). A Índia concentrou o maior número de trabalhos, possuindo três publicações: Niveditha e Gandhimathi (2020a), Niveditha e Gandhimathi (2020b) e Sruthi *et al.* (2018). Em segundo lugar, destacou-se a China com dois artigos, os de Chen *et al.* (2018) e de Ma *et al.* (2018). As outras pesquisas são da Espanha, da Coreia do Sul e da Turquia, correspondentes às publicações, respectivamente, de Tejera *et al.* (2019), de Pham, Kim e Ko (2018) e de Ertugay, Kocakaplan e Malkoç (2017). Notou-se, portanto, uma lacuna de estudos sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários brasileiros.

Figura 8 - Número de publicações por (a) país e por (b) ano no portfólio bibliográfico final.



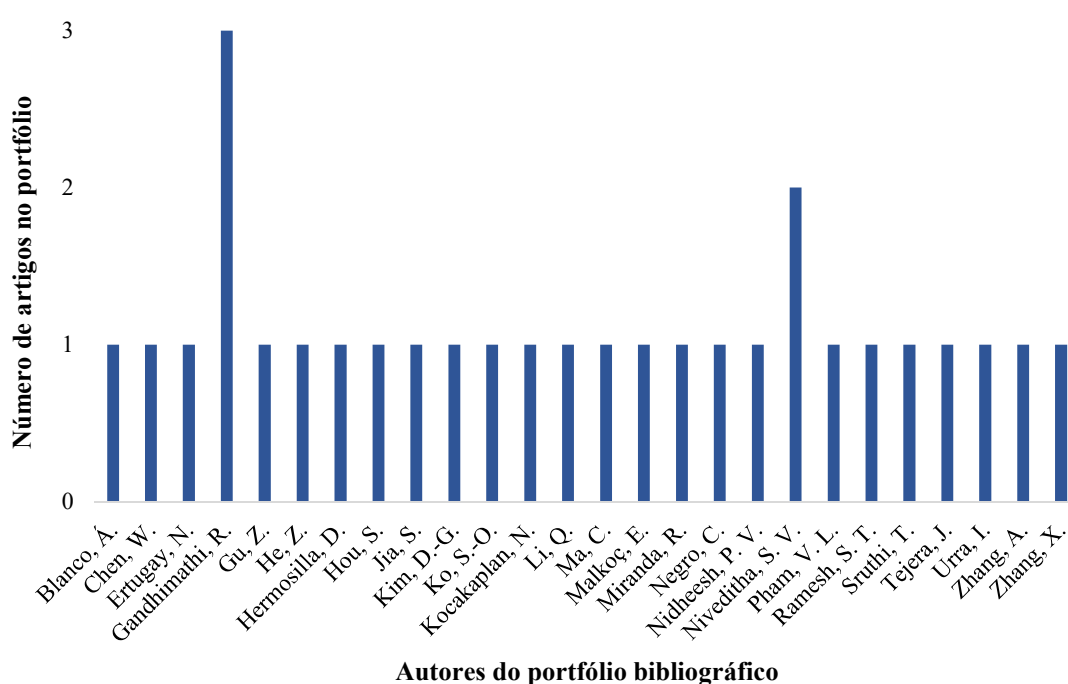
Fonte: elaborado pela autora (2021).

Quanto à distribuição temporal (Figura 8b), verificou-se que 50% das publicações que compõem o portfólio bibliográfico final são de 2018. Em relação ao ano de 2020, apesar de

estarem contempladas nessa revisão apenas as publicações referentes ao primeiro semestre, notou-se o interesse recente dos pesquisadores nessa área do conhecimento, pois 25% dos artigos foram publicados no referido ano.

O portfólio bibliográfico final selecionado possui um total de 26 autores/coautores, dos quais destacaram-se Gandhimathi e Niveditha, com 3 e 2 artigos publicados sobre o tema, respectivamente, conforme observa-se na Figura 9.

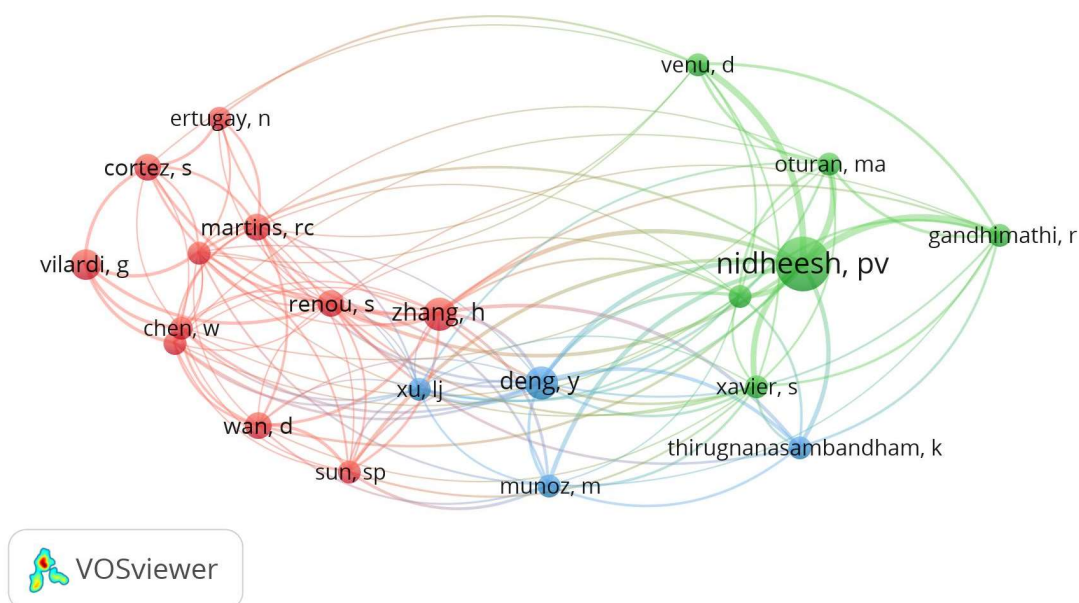
Figura 9 - Autores do portfólio bibliográfico final.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

O *software VOSviewer* identificou 331 autores citados nas referências do portfólio bibliográfico final. A análise de cocitação de autores nas referências do portfólio bibliográfico considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3, resultou em 21 autores mais citados (Figura 10). Conforme observa-se na Figura 10, o autor mais influente nas referências do portfólio bibliográfico foi Nidheesh, com 16 citações. Salienta-se que o referido autor também esteve presente no portfólio bibliográfico (Figura 9), como coautor do trabalho de Sruthi *et al.* (2018), que, por sua vez, foi o artigo mais citado do portfólio bibliográfico.

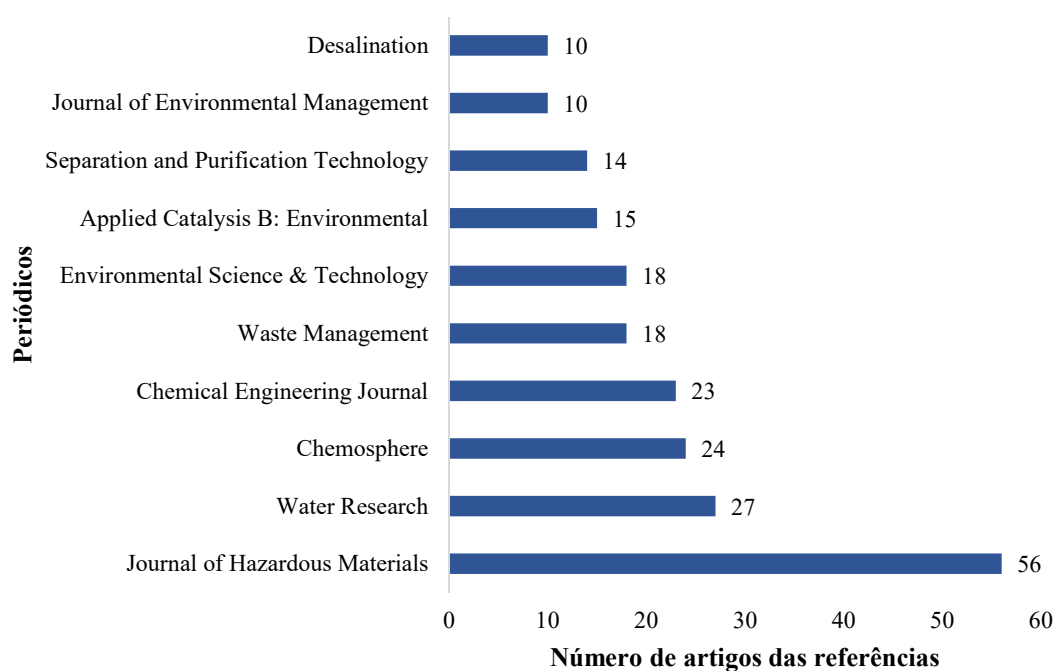
Figura 10 - Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final, considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3.



Fonte: elaborado pela autora no *software VOSviewer* (2021).

O portfólio bibliográfico final contém um total de 428 referências do tipo artigo, distribuídas em 122 periódicos diferentes. Na Figura 11 podem ser observados os 10 periódicos que mais se destacaram, que concentraram 50,23% da representatividade acumulada. O periódico mais citado nas referências do portfólio foi o *Journal of Hazardous Materials*, com 56 artigos nas referências.

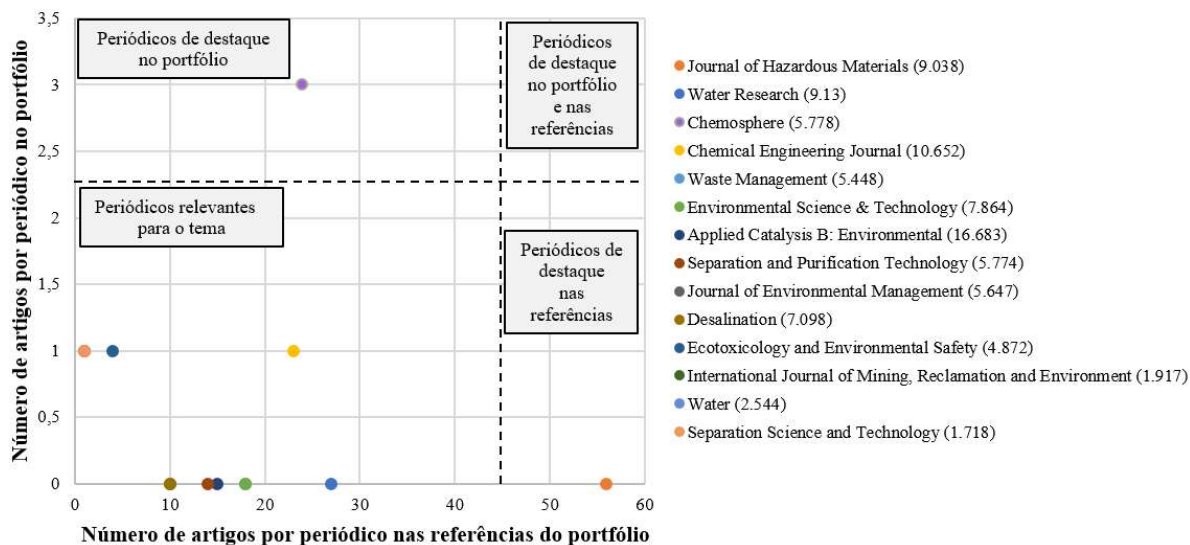
Figura 11 - Periódicos das referências do portfólio bibliográfico final que mais se destacaram.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Considerando-se os 10 periódicos responsáveis por 50,23% das citações nas referências juntamente com os 6 periódicos que compõem o portfólio bibliográfico final, construiu-se a matriz apresentada na Figura 12. O *Chemosphere* foi o periódico de destaque nos artigos do portfólio bibliográfico final e o periódico de destaque das referências foi o *Journal of Hazardous Materials*, com 56 artigos nas referências do portfólio bibliográfico. Não houve, entretanto, periódicos de destaque, simultaneamente, no portfólio e nas referências, conforme pode ser verificado na Figura 12.

Figura 12 - Periódicos de destaque das referências e periódicos do portfólio com seus fatores de impacto.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

A análise bibliométrica revelou, portanto, as principais tendências quantitativas a respeito do tratamento de lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton heterogêneos, e pode ser utilizada para nortear os pesquisadores do tema, por exemplo, sobre quais periódicos submeterem seus artigos científicos, como também os pesquisadores potenciais para o desenvolvimento de parcerias.

5.2 Análise sistemática do portfólio bibliográfico

As respostas das duas lentes (questões-chaves) definidas estão dispostas a seguir. Ressalta-se que a análise amparou-se nos 8 artigos constituintes do portfólio bibliográfico final.

1) Quais são as variáveis de entrada e como estão sendo analisados os seus efeitos?

Em todos os artigos do portfólio bibliográfico sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, as variáveis de entrada adotadas foram o pH e as dosagens de catalisador e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

O efeito do pH observado em todos os artigos que conduziram tal investigação foi negativo. Os valores de pH ótimos obtidos para os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos lixiviados foram em pH 2 (CHEN *et al.*, 2018; ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; MA *et al.*, 2018; NIVEDITHA;

GANDHIMATHI, 2020a) e em pH 3 (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b; PHAM; KIM; KO, 2018; SRUTHI *et al.*, 2018), apresentando eficiência de remoção de DQO mínima de 58,70 % (CHEN *et al.*, 2018) e máxima de 88,6% (SRUTHI *et al.*, 2018). Tejera *et al.* (2019), apesar de não terem investigado os efeitos do pH no processo foto-Fenton heterogêneo em diferentes valores iniciais, verificaram que em pH 7 o processo demonstrou-se eficaz na remoção de DQO do lixiviado, com eficiência de 62%, utilizando-se o catalisador Fe^0 . Nesse sentido, Pham, Kim e Ko (2018) verificaram que o sistema Fenton heterogêneo ($\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) foi capaz de apresentar bons resultados mesmo em valores de pH mais elevados, com uma eficiência de remoção de DQO do lixiviado de 61,9% em pH 6.

As principais razões apontadas pelos autores para o efeito do pH ser negativo nos processos Fenton heterogêneos foram que em valores de pH elevados o H_2O_2 perde sua estabilidade e se dissocia em H_2O e O_2 (SRUTHI *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a) e que em valores de pH acima de 3 ocorre a formação de complexos ferro-hidróxidos (ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b), o que diminui a capacidade de geração de radicais $\bullet\text{OH}$.

O efeito da dosagem de H_2O_2 nos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários foi similar em 5 dos 6 estudos que conduziram essa investigação, onde, nas faixas estudadas em cada trabalho, o efeito da dosagem de H_2O_2 foi positivo até um certo valor limite e, ao ser ultrapassado tal valor, o efeito observado tornou-se negativo. Esse comportamento foi atribuído ao sequestro de radicais $\bullet\text{OH}$, pois o H_2O_2 , em excesso, reage com radicais hidroxila e forma radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), que apresentam um potencial de oxidação menor que o $\bullet\text{OH}$. Os radicais $\text{HO}_2\bullet$ são posteriormente oxidados para água e oxigênio e esses efeitos reduzem a eficiência do tratamento (CHEN *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b; SRUTHI *et al.*, 2018). Tejera *et al.* (2019) verificaram, entretanto, um efeito positivo da dosagem de H_2O_2 em toda a faixa investigada pelos autores.

No tocante ao efeito da dosagem de catalisador, 6 artigos investigaram a eficiência dos processos Fenton heterogêneos no tratamento das amostras de lixiviados de aterros sanitários. Dentro das faixas investigadas, 5 deles verificaram um efeito positivo da dosagem de catalisador até ser atingida uma determinada concentração, onde acima dela ou o efeito tornou-se negativo ou o aumento da eficiência de remoção de DQO observado foi discreto. Atribuiu-se esse comportamento às reações entre $\bullet\text{OH}$ e o excesso de Fe^{2+} na superfície dos catalisadores, onde o Fe^{2+} atuou como um sequestrador de radicais $\bullet\text{OH}$ o que limitou as reações entre as espécies do radical $\bullet\text{OH}$ e os poluentes, ocasionando na diminuição da remoção de DQO dos

lixiviados (MA *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b) e às reações em cadeia entre $\bullet\text{OH}$ e outros radicais como $\text{R}\bullet$ e $\text{ROO}\bullet$ que resultaram em uma redução da taxa de oxidação, tendo sido desenvolvido um efeito anticatalítico no processo (CHEN *et al.*, 2018). Pham, Kim e Ko (2018), por sua vez, verificaram um efeito positivo da dosagem de catalisador em toda a faixa de investigação, tendo sido obtida a eficiência de remoção máxima (99,9%) do fármaco oxitetraciclina no lixiviado quando utilizou-se a maior dosagem de catalisador (1 g L^{-1} de $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$), que proporcionou mais sítios ativos e induziu a decomposição de H_2O_2 para gerar radicais $\bullet\text{OH}$.

Na investigação dos efeitos das variáveis de entrada (pH, dosagens de catalisador e de H_2O_2) para que pudessem ser determinadas as condições otimizadas, houve uma predominância de estudos que mantiveram duas das variáveis constantes, sendo alterados os valores da terceira variável para que os seus efeitos pudessem ser analisados ao longo do tempo, segundo a metodologia “one-at-a-time”. Estudos sob essa perspectiva foram realizados por Chen *et al.* (2018), Ma *et al.* (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a), Niveditha e Gandhimathi (2020b) e Sruthi *et al.* (2018).

Sendo assim, elucida-se a necessidade de serem realizadas investigações que contemplem variações simultâneas das variáveis interferentes no processo, investigações essas que podem ser realizadas por meio de planejamentos fatoriais de experimentos associados à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

No tratamento de lixiviados de aterros sanitários, tal abordagem foi adotada por Niveditha e Gandhimathi (2020a), que utilizaram o Delineamento Box-Behnken com 4 fatores e 3 níveis associado à MSR para otimizar o processo Fenton heterogêneo com o catalisador molibdofosfato de ferro. Foi gerado um modelo quadrático significativo com R^2 de 0,9920 capaz de prever a remoção de DQO em função das variáveis dosagem de catalisador, dosagem de H_2O_2 , pH e tempo, onde tal modelo foi validado estatisticamente e experimentalmente. Sendo assim, os valores dos parâmetros operacionais na condição otimizada para o processo Fenton heterogêneo foram de $1,8323 \text{ g L}^{-1}$ de dosagem de catalisador, $9,67862 \text{ mM}$ de dosagem de H_2O_2 , 2 de pH e 74,825 min de tempo, sendo tal condição capaz de proporcionar uma eficiência de remoção de DQO de 86,44%, de acordo com o modelo gerado, a partir do valor inicial de DQO de 4852 mg/L. A eficiência de remoção de DQO obtida experimentalmente foi de 86,00%, que esteve de acordo com os resultados da otimização.

Logo, vislumbra-se para pesquisas futuras a condução de outros estudos de planejamentos fatoriais e de otimização associados à MSR, onde seja possível definir-se a região ótima para o processo confrontando-se, simultaneamente, os diferentes níveis das

variáveis de entrada, uma vez que em 87,50% dos artigos do portfólio bibliográfico as investigações dos efeitos das variáveis interferentes no processo foram conduzidas de maneira individualizada.

2) Quais as variáveis respostas adotadas para análise da eficiência do processo?

O parâmetro utilizado em todos os artigos do portfólio bibliográfico para mensurar a eficiência do tratamento dos lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos foi a remoção de DQO (CHEN *et al.*; 2018; ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; MA *et al.*; 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b; PHAM; KIM; KO, 2018; SRUTHI *et al.*, 2018; TEJERA *et al.*; 2019). A remoção de cor dos lixiviados (CHEN *et al.*, 2018; ERTUGAY; KOCAKAPLAN; MALKOÇ, 2017; TEJERA *et al.*; 2019), redução de UV₂₅₄ (CHEN *et al.*; 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b; TEJERA *et al.*; 2019), análise de absorbância UV específica (SUVA₂₅₄) (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b), análise de carbono orgânico dissolvido (COD) (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b) e de carbono orgânico total (COT) (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b; PHAM; KIM; KO, 2018) também foram utilizados. Os parâmetros relacionados à matéria orgânica nitrogenada foram investigados apenas por Pham, Kim e Ko (2018) e por Niveditha e Gandhimathi (2020b).

Niveditha e Gandhimathi (2020a) conduziram estudos para verificar a mineralização de compostos, por meio de quantificações das variações da razão de biodegradabilidade e da matéria orgânica dissolvida (MOD). Os autores verificaram que após o processo Fenton heterogêneo com o catalisador molibdofosfato de ferro houve um aumento da DBO₅/DQO do lixiviado, sendo esse fato atribuído à quebra de moléculas orgânicas grandes para moléculas menores. A fim de analisar-se mais profundamente as alterações na biodegradabilidade, foi realizado um estudo da MOD por meio da determinação da absorbância UV específica (SUVA₂₅₄). Os resultados revelaram que moléculas orgânicas aromáticas de elevado peso molecular presentes no lixiviado bruto foram quebradas em substâncias alifáticas hidrofílicas de baixo peso molecular, por ação do radical •OH, o que demonstrou a eficiência e a aplicabilidade do processo Fenton heterogêneo no tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário.

Niveditha e Gandhimathi (2020b) também conduziram estudos sobre mineralização, biodegradabilidade e remoção de MOD, onde verificou-se que o processo Fenton heterogêneo com o catalisador Fe_3O_4 combinado com cinza volante de carvão foi capaz de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado e de diminuir a SUVA_{254} , revelando também que as moléculas orgânicas hidrofóbicas e aromáticas presentes no lixiviado bruto foram quebradas em moléculas hidrofílicas, alifáticas e de baixo peso molecular, podendo o efluente ser submetido a um tratamento biológico subsequente.

Nesse sentido, Chen *et al.* (2018) ao estudarem o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton heterogêneo com irradiação micro-ondas ($\text{MW-Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$), analisaram as transformações estruturais na MOD por meio de análises UV-Vis, espectroscopia de fluorescência 3D em matriz de excitação-emissão (3D-EEM) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e verificaram que o processo $\text{MW-Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ foi capaz de remover efetivamente a matéria orgânica como também de reduzir significativamente os graus de aromaticidade e de humificação do lixiviado. Os autores verificaram, ainda, a capacidade do processo de diminuir o peso molecular da MOD, de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado e de transformar os grupos funcionais complexos presentes no efluente em grupos mais simples. No tocante às substâncias fluorescentes, o processo $\text{MW-Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou eficiências de remoção de 93,10 e de 90,03% das substâncias tipo ácido fúlvico e ácido fúlvico.

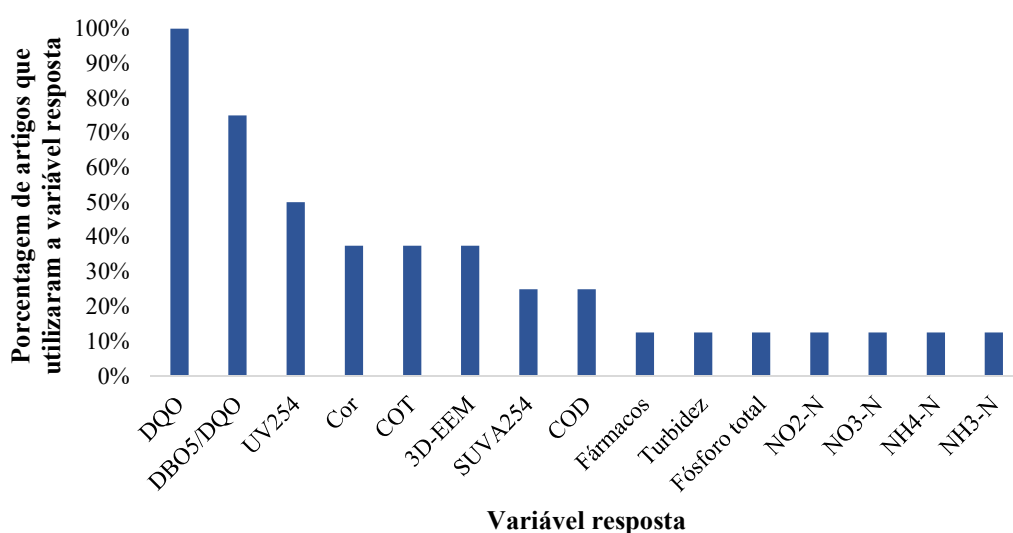
Alguns estudos demonstraram uma preocupação em verificar a performance do processo para a remoção de compostos orgânicos heterocíclicos, como o de Ma *et al.* (2018), onde verificou-se que dos 16 poluentes orgânicos detectados no lixiviado bruto, 15 deles foram completamente removidos durante a reação Fenton heterogênea com o catalisador óxido de ferro suportado em bentonita com intercamadas preenchidas por zircônio. Ma *et al.* (2018) verificaram, ainda, por meio de espectroscopia de fluorescência 3D em matriz de excitação-emissão (3D-EEM), que o processo Fenton heterogêneo foi capaz de remover do lixiviado as substâncias tipo ácido húmico e tipo ácido fúlvico, que são as principais constituintes da matéria orgânica dissolvida desse efluente bruto. De maneira análoga, Pham, Kim e Ko (2018) também investigaram a degradação de matéria orgânica dissolvida no lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$ e verificaram que o mesmo foi capaz de remover totalmente as substâncias tipo ácido húmico e tipo ácido fúlvico e parcialmente as substâncias tipo proteínas aromáticas.

Para ser verificada a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no tratamento dos lixiviados de aterros sanitários percebeu-se que os estudos realizados utilizaram

tanto parâmetros convencionais quanto não convencionais, a exemplo das técnicas de espectroscopia e de UV-Visível para caracterizar a MOD. Entretanto, notou-se uma lacuna relacionada à investigação da remoção de contaminantes emergentes específicos, pois sabe-se que os lixiviados são fontes potenciais de contaminantes emergentes, como fármacos e produtos de cuidados pessoais (LU *et al.*, 2016; MASONER *et al.*, 2016; SUI *et al.*, 2017), logo, ressaltar-se a importância de serem contempladas essas investigações em trabalhos futuros, pois o único artigo do portfólio bibliográfico que conduziu estudos nesse sentido foi o de Pham, Kim e Ko (2018), onde foi investigada a remoção do fármaco oxitetraciclina presente no lixiviado de aterro sanitário por meio do processo Fenton heterogêneo ($\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), revelando que a investigação da remoção de fármacos foi conduzida por apenas 12,5% dos artigos do portfólio bibliográfico.

Na Figura 13 estão apresentados os parâmetros adotados na avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados. Conforme pode ser observado, o parâmetro DQO foi utilizado em 100% dos trabalhos, porém salienta-se a necessidade de ampliação de estudos que analisem profundamente a matéria orgânica dissolvida dos lixiviados após o tratamento.

Figura 13 - Variáveis respostas adotadas na análise da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos nos artigos do portfólio bibliográfico no período de 2015-2020.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

5.3 Caracterização do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa

Os resultados da caracterização físico-química do lixiviado bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP) estão compilados na Tabela 11. Alguns valores dos parâmetros apresentaram elevadas variabilidades entre as 3 coletas, que podem ter ocorrido devido às diferenças entre a precipitação acumulada nos meses anteriores a cada amostragem. Considerando-se os 2 últimos meses antecedentes a cada coleta, que corresponderam a i) setembro e outubro de 2019, ii) janeiro e fevereiro de 2020 e iii) fevereiro e março de 2021, os valores de precipitação total foram de, respectivamente: i) 101,4 mm, ii) 160,2 mm e iii) 339,6 mm, segundo dados coletados junto ao Instituto Nacional de Meteorologia (2021). Diferenças entre os valores dos parâmetros também podem ter ocorrido devido aos ajustes operacionais no sistema de lagoas do ASMJP, uma vez que o lixiviado é recirculado.

Tabela 11 - Resultados da Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa.

Parâmetros	Unidades	Coleta			Média	DP	CV (%)
		Mês/Ano					
		nov/2019	mar/2020	abr/2021			
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	13265,10	13821,00	10914,00	12666,70	1543,12	12,18
Amônia	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	2116,19	1317,61	2260,55	1898,12	507,89	26,76
Cloretos	mg Cl.L ⁻¹	4038,75	4198,70	3998,76	4078,74	105,80	2,59
Condutividade elétrica	µS/cm	28600,00	13270,00	-	20935,00	10839,95	51,78
Cor	mg Pt-Co.L ⁻¹	4822,81	10224,58	8912,90	7986,76	2817,46	35,28
DBO _{5,20}	mg O ₂ .L ⁻¹	437,00	476,50	-	456,75	27,93	6,12
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	6543,68	7919,67	9000,00	7821,12	1231,12	15,74
DBO _{5,20} /DQO	-	0,07	0,06	-	0,06	0,0047	7,37
Nitrato	mg N-NO ₃ .L ⁻¹	2,53	3,37	0,11	2,00	1,69	84,48
pH	-	8,07	8,12	8,02	8,07	0,05	0,62
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	14927,00	15472,00	37781,00	22726,67	13040,28	57,38
Sólidos Totais Fixos	mg.L ⁻¹	11115,00	11495,00	32305,00	18305,00	12125,84	66,24
Sólidos Totais Voláteis	mg.L ⁻¹	3812,00	3977,00	5477,00	4422,00	917,37	20,75
Sulfato	mg SO ₄ .L ⁻¹	213,74	68,80	113,60	132,05	74,21	56,20
Turbidez	NTU	226,00	209,00	277,00	237,33	35,39	14,91

Fonte: elaborado pela autora (2021).

No tocante à recirculação do lixiviado do ASMJP, de acordo com o projeto executivo, no período de estiagem, 60% da produção diária do lixiviado é recirculada para as células por meio do bombeio por tubulações e por carro pipa para aspersão e umidificação. Durante a fase de chuvas, o lixiviado percorre, por gravidade, as lagoas da estação de tratamento, conectadas em série, sendo o lixiviado acumulado para, posteriormente, nos dias sem chuvas, após inspeção local, ser recirculado para as células. No ASMJP, as águas das chuvas são escoadas e destinadas à rede de drenagem de águas pluviais por meio de calhas verticais instaladas nos taludes e por meio de canaletas horizontais colocadas nas bermas e nas bases dos primeiros platôs (SILVESTRE; SILVESTRE FILHO, 2010).

Baettker *et al.* (2020) afirmaram que as razões de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) dos lixiviados diminuem com o aumento da idade dos aterros sanitários, e podem ser utilizadas para indicar o método de tratamento mais viável para tratar os lixiviados gerados. Sendo assim, a baixa razão de biodegradabilidade ($DBO_5/DQO = 0,06$) obtida na caracterização do lixiviado bruto do ASMJP pode ser atribuída à elevada idade do aterro sanitário, que está em funcionamento desde o ano de 2003.

De acordo com a classificação dos lixiviados segundo as fases de degradação dos resíduos nos aterros sanitários conforme Wijekoon *et al.* (2022), pode-se inferir que o lixiviado do ASMJP é do tipo antigo, estabilizado ou metanogênico, devido à sua idade (>10 anos), seu $pH > 7,5$ e sua razão de biodegradabilidade $DBO_5/DQO < 0,10$, o que sugere a presença de substâncias húmicas e fúlvicas no efluente.

Os processos biológicos são muito utilizados para tratar lixiviados de aterros sanitários, entretanto, eles são indicados para o tratamento de lixiviados que contêm compostos orgânicos de baixo peso molecular e com estruturas mais simples. Contudo, ao longo dos anos, os lixiviados de aterros sanitários tornam-se menos biodegradáveis, com predominância de substâncias fúlvicas e húmicas, e um processo de tratamento alternativo torna-se necessário. Uma possível estratégia de tratamento dos lixiviados recalcitrantes é a combinação dos processos Fenton e biológico, onde o processo Fenton pode ser utilizado como um pré-tratamento para o biológico (COLOMBO *et al.*, 2018).

O lixiviado bruto do ASMJP também foi objeto de investigação de Pereira *et al.* (2017), tendo sido caracterizado por meio de coletas realizadas nos anos de 2015 e de 2016. Por meio da realização de uma análise comparativa entre os resultados de Pereira *et al.* (2017) e os do presente estudo, observou-se que o pH e a alcalinidade aumentaram, respectivamente, de 7,72 para 8,07 e de 9220,83 para 12666,70 mg $CaCO_3/L$ e que a turbidez, o nitrato, a DBO e a DQO diminuíram, respectivamente, de 301,89 para 237,33 NTU, de 7,18 para 2,00 mg $N-NO_3/L$, de

923,78 para 456,75 mg O₂/L e de 9595,59 para 7821,12 mg O₂/L. Consequentemente, as razões de biodegradabilidade do lixiviado (DBO₅/DQO) diminuíram de 0,09 para 0,06. Isso indica que com o passar dos anos, o lixiviado do ASMJP tornou-se menos susceptível à biodegradação, ou seja, um efluente com compostos mais recalcitrantes, indicando que o mesmo não é eficientemente tratado por processos biológicos. Moravia *et al.* (2011) consideraram que a diminuição da biodegradabilidade de lixiviados pode ocorrer devido ao aumento dos níveis de amônia e de metais que inibem a ação de microrganismos.

Costa *et al.* (2018) realizaram a caracterização físico-química de lixiviados brutos de dois aterros sanitários brasileiros, ambos localizados no estado do Rio de Janeiro, e observaram uma elevada concentração de material orgânico, na forma de DQO (1931 e 2194 mg/L), e uma baixa concentração de material orgânico biodegradável, na forma de DBO (863 e 45 mg/L). Nesse estudo, os autores verificaram que a matéria orgânica representou a maior fração dos lixiviados e que compostos recalcitrantes, como ácidos húmicos e fúlvicos, estavam presentes.

As baixas razões de biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,44 e 0,02) e os pHs alcalinos (7,8 e 8,2) obtidos nas caracterizações de Costa *et al.* (2018) são, segundo os autores, característicos de lixiviados antigos. O lixiviado bruto do presente estudo, proveniente do aterro sanitário da cidade de João Pessoa – PB, apresentou também baixa razão de biodegradabilidade (0,06), com elevada concentração de matéria orgânica na forma de DQO (7821,12 mg/L) e baixa na forma de DBO (456,75) e também pH alcalino (8,07). No tocante ao parâmetro cloretos, Costa *et al.* (2018) obtiveram os valores de 1597 e de 2512 mg/L, inferiores aos valores obtidos na presente caracterização do lixiviado bruto do ASMJP, que foi de 4078,74 mg/L.

Baettker *et al.* (2020) caracterizaram o lixiviado bruto de um aterro sanitário brasileiro, localizado no estado do Paraná, e também observaram que o lixiviado de um mesmo ponto de coleta apresentou variações nos valores dos parâmetros durante o período de amostragem. Os valores de pH obtidos pelos autores foram superiores a 8,0, assim como os do presente trabalho. Ao longo dos dois anos monitorados, em seis coletas, a DQO do lixiviado esteve entre 3078 e 9569 mg/L e a DBO entre 916 e 7500 mg/L, com razão de biodegradabilidade maior que 0,27, sendo esse valor superior ao lixiviado do ASMJP (DBO_{5,20}/DQO = 0,06).

A elevada coloração (7986,76 mg Pt-Co.L⁻¹) apresentada pelo lixiviado pode ser devido à presença de substâncias húmicas, que proporcionam características recalcitrantes ao efluente (CHEIBUB *et al.*; 2014).

Souto e Povinelli (2007) afirmaram que as faixas de valores mais prováveis para os parâmetros ST (sólidos totais), STV (sólidos totais voláteis) e STF (sólidos totais fixos) em lixiviados de aterros sanitários brasileiros variariam de 3200 a 14400 mg/L, de 630 a 5000 mg/L

e de 2100 a 8300 mg/L, respectivamente. Sendo assim, no presente estudo, os ST (22726,67 mg/L) estiveram acima da faixa provável, os STV (4422,00 mg/L) estiveram dentro da faixa e os STF (18305,00 mg/L) acima. Na caracterização do lixiviado do ASMJP, a elevada concentração de STF faz referência à grande quantidade de material inerte presente nas amostras, enquanto o material orgânico (STV) apresentou-se em menor proporção.

Pereira *et al.* (2017) caracterizaram o lixiviado bruto do ASMJP e obtiveram os valores para a série de sólidos iguais a 15137,50 mg/L (ST), 4557, 23 mg/L (STV) e 10580,27 mg/L (STF). Dessa forma, confrontando-os com os da presente análise, nota-se que os valores dos sólidos dos lixiviados brutos do ASMJP variaram pouco entre 2017 e as datas das atuais coletas.

Baettker *et al.* (2020) consideram que elevados valores de pH e de temperatura aumentam a concentração de amônia nos lixiviados. Dessa forma, os elevados valores de amônia obtidos na presente caracterização provavelmente têm influência com os valores de pH alcalinos e com as elevadas temperaturas do nordeste brasileiro. Valores elevados de amônia no lixiviado bruto do ASMJP também foram encontrados por Pereira *et al.* (2017), sendo a média obtida em 6 coletas igual a 1853,76 mg/L, enquanto a média do presente estudo foi de 1898,12 mg/L.

As médias dos valores de condutividade elétrica e de cloretos no lixiviado bruto do ASMJP nos anos de 2015 e de 2016 foram de, respectivamente, 15350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 3162,03 mg/L (PEREIRA *et al.*, 2017). Adotando-se esses mesmos parâmetros, a caracterização do lixiviado bruto do ASMJP obteve os valores médios de 20935,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e de 4078,74 mg/L. Entretanto, considerando-se seus respectivos valores de desvio padrão, pode-se inferir que a condutividade elétrica desse efluente manteve-se dentro da mesma faixa no intervalo de tempo compreendido entre os dois trabalhos. Já o parâmetro cloretos apresentou maior valor (igual a 3798,87 mg/L) (PEREIRA *et al.*, 2017), que é inferior ao valor médio (igual a 4078,74 mg/L) da caracterização atual.

5.4 Processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário

A investigação do processo Fenton heterogêneo no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário foi conduzida segundo um DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional). As variáveis de entrada (independentes) adotadas foram o pH (X_1), a concentração de catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (X_2) e o fator de H_2O_2 (X_3). A resposta analítica para o processo foi a descoloração (Y) do lixiviado, mensurada em função do número de cor, que considerou os valores das absorbâncias nos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm (TIZAOUI *et al.*,

2007; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008), obtidos por meio da varredura espectral das amostras. Os resultados analíticos de descoloração (Y) do lixiviado estão apresentados na Tabela 12, bem como os valores codificados e reais das variáveis de entrada, associados a cada ensaio.

Tabela 12 - Condições das variáveis independentes e a resposta experimental do DCCR 2³ empregado no processo Fenton heterogêneo (Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄/H₂O₂) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário, tempo fixo em 150 minutos.

Ensaio	Variáveis independentes					Resposta	
	pH (X ₁)		Concentração de catalisador (X ₂)		Fator de H ₂ O ₂ (X ₃)		Descoloração (Y)
	Codificado	Real	Codificado	Real (g/L)	Codificado	Real	%
1	-1	4,00	-1	1,00	-1	0,50	12,43
2	-1	4,00	-1	1,00	1	1,00	17,48
3	-1	4,00	1	2,00	-1	0,50	18,12
4	-1	4,00	1	2,00	1	1,00	19,02
5	1	7,00	-1	1,00	-1	0,50	47,52
6	1	7,00	-1	1,00	1	1,00	68,63
7	1	7,00	1	2,00	-1	0,50	48,31
8	1	7,00	1	2,00	1	1,00	69,48
9	-1,68	2,98	0	1,50	0	0,75	09,12
10	1,68	8,02	0	1,50	0	0,75	66,78
11	0	5,50	-1,68	0,66	0	0,75	45,22
12	0	5,50	1,68	2,34	0	0,75	40,12
13	0	5,50	0	1,50	-1,68	0,33	02,48
14	0	5,50	0	1,50	1,68	1,17	48,13
15 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75	42,44
16 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75	41,78
17 (C)	0	5,50	0	1,50	0	0,75	41,59

Fonte: elaborado pela autora (2021).

A maior eficiência de descoloração do lixiviado bruto de aterro sanitário alcançada foi de 69,48%, obtida por meio da combinação dos valores de pH 7, concentração de catalisador de 2 g/L e fator de H₂O₂ igual a 1.

Tejera *et al.* (2019) também investigaram o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo com diferentes razões [H₂O₂]/[DQO]: 2,125 (fator 1), 1,063 (fator 0,5) e 0,531 (fator 0,25) e também verificaram que a melhor condição correspondeu ao fator de H₂O₂ igual a 1 e pH igual a 7, obtendo eficiência de descoloração de 95% em 150 minutos de processo. O melhor resultado obtido por Tejera *et al.* (2019) frente ao do presente estudo (69,48%) pode ser explicado pela característica menos recalcitrante do lixiviado utilizado em seus experimentos, com DQO inicial de 1786 mg/L, enquanto a DQO do lixiviado do ASMJP era de 9000 mg/L, cinco vezes superior.

Com o intuito de otimizar o processo e obter a máxima eficiência de descoloração do lixiviado, dentro do intervalo estudado no DCCR, foi conduzido o tratamento estatístico dos dados, apresentado nas sessões seguintes.

5.4.1 Formulação de modelo matemático e análise estatística

A utilização do DCCR 2³ na investigação do processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário possibilitou a elaboração de um modelo matemático, ou seja, tornou-se possível escrever a variável resposta descoloração em função das variáveis interferentes no processo Fenton heterogêneo. Foram incluídos no modelo os termos estatisticamente significativos (p -valor < 0,05), sendo considerado o princípio da hierarquia. O modelo matemático polinomial de segunda ordem da variável resposta descoloração em função das variáveis interferentes, fornecido pelo *software* estatístico, encontra-se na Equação 11.

$$Y(X) = -64,9 + 9,1 X_1 - 5,2 X_2 + 96,7 X_3 - 0,36 X_1^2 + 3,45 X_2^2 - 84,4 X_3^2 - 0,93 X_1 X_2 + 12,11 X_1 X_3 \quad (11)$$

em que:

Y (X): Eficiência de descoloração (%);

X₁: pH;

X₂: Concentração de catalisador (g/L);

X₃: Fator de H₂O₂.

A ANOVA (Tabela 13) foi utilizada para avaliar a qualidade estatística do modelo quadrático gerado. De acordo com o coeficiente de determinação do modelo ($R^2 = 0,9597$) e com a razão $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} = 6,92$, o modelo proposto apresentou ajuste satisfatório às respostas experimentais, pois $R^2 > 0,75$ e $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} > 4$ (LUCENA, 2016).

Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático gerado para a resposta descoloração do lixiviado bruto de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$).

Fonte de variação do modelo	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calculado}	F _{tabelado}	F _{cal} /F _{tab}	R ²
Regressão linear	6797,36	8	849,67	23,81	3,44	6,92	0,9597
Resíduo	285,42	8	35,67				
Total corrigido	7082,79	16					

Fonte: elaborado pela autora no *software Statistica* (2021).

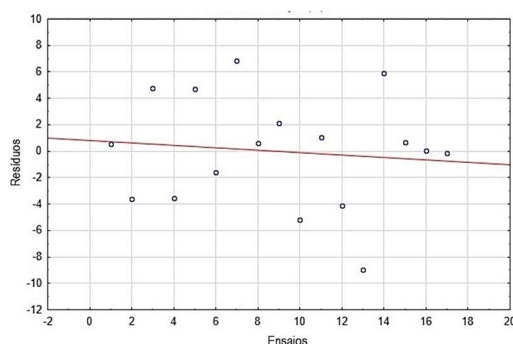
Ressalta-se que o modelo matemático proposto é válido apenas nos intervalos das variáveis de entrada investigados no DCCR. A provável aplicabilidade do modelo é aos lixiviados antigos, estabilizados ou metanogênicos, com características recalcitrantes semelhantes às do lixiviado do ASMJP.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) otimizaram o processo Fenton heterogêneo adotando-se como variável resposta a remoção de DQO do lixiviado, por meio de um delineamento Box-Behnken com 4 fatores e 3 níveis, e obtiveram um modelo quadrático com R² de 0,9920.

De acordo com Rodrigues e Iemma (2014) devem ser atendidas duas condições pelo modelo estatístico utilizado na análise de variância: os erros de ajustamento devem ser independentes e normalmente distribuídos. Essas verificações foram realizadas por meio da plotagem do gráfico de ensaios versus resíduos e do gráfico normal dos resíduos.

No gráfico de resíduos versus ensaios (Figura 14), constatou-se que os resíduos seguiram uma distribuição aleatória, não havendo padrões detectáveis, o que sugere que os resíduos são independentes (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

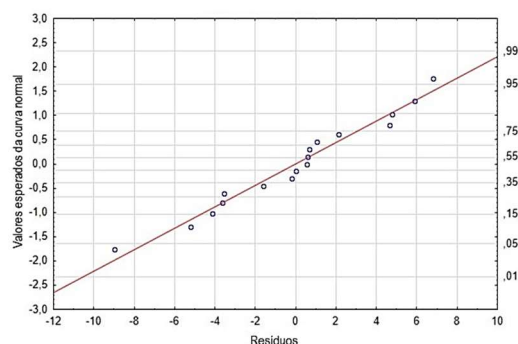
Figura 14 - Ensaios versus resíduos para a resposta descoloração.



Fonte: elaborado pela autora no *software Statistica* (2021).

Na Figura 15 encontra-se o gráfico de normalidade, em que observa-se que não há pontos muito distantes da reta, o que indica comportamento de normalidade dos resíduos (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 15 - Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade.



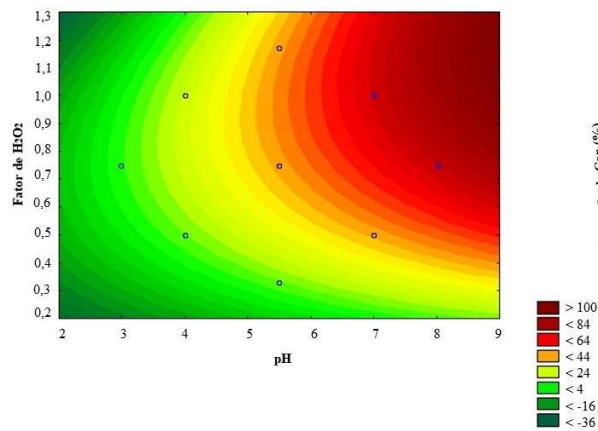
Fonte: elaborado pela autora no *software Statistica* (2021).

Com base nas verificações, observou-se que os erros de ajustamento foram independentes e normalmente distribuídos, podendo-se inferir que as pressuposições para o modelo foram satisfeitas.

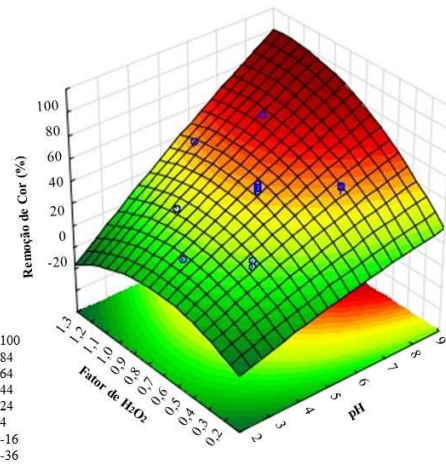
5.4.2 Definição do valor ótimo operacional de cada variável de entrada

A descrição gráfica do modelo gerado é conhecida como superfície de resposta e a projeção de seus cortes sobre o plano dos fatores resulta nas curvas de contorno, que podem simplificar a interpretação dos resultados (RODRIGUES; IEMMA, 2014). As superfícies de resposta e as curvas de contorno associadas ao modelo matemático gerado pela regressão dos dados experimentais do DCCR estão ilustradas na Figura 16.

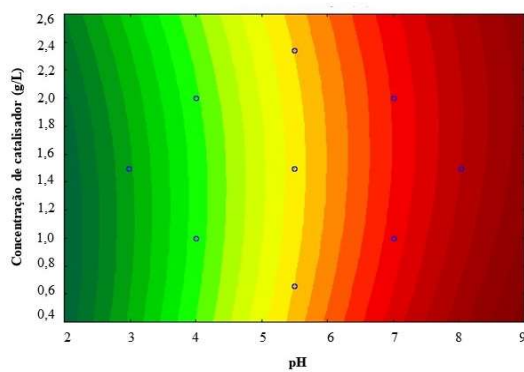
Figura 16 - Curvas de contorno e superfícies de resposta para a descoloração em função de: (a) e (b) do pH e do fator de H_2O_2 , (c) e (d) do pH e da concentração de catalisador, (e) e (f) da concentração de catalisador e do fator de H_2O_2 .



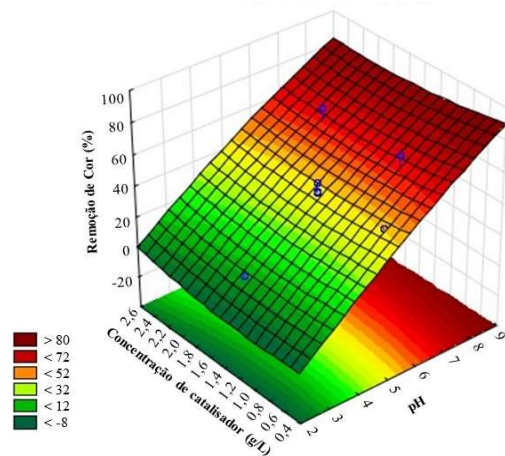
(a)



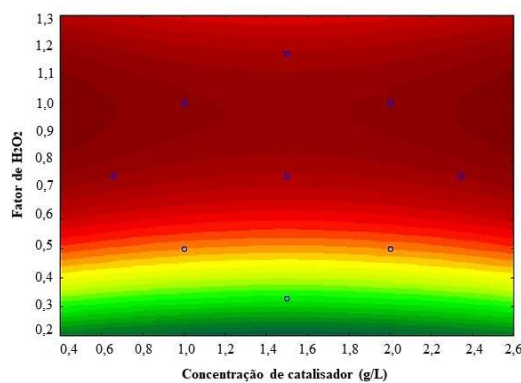
(b)



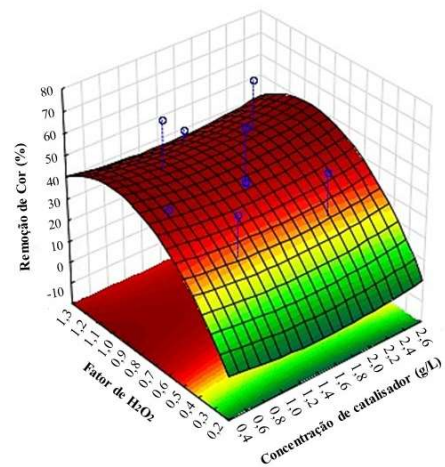
(c)



(d)



(e)

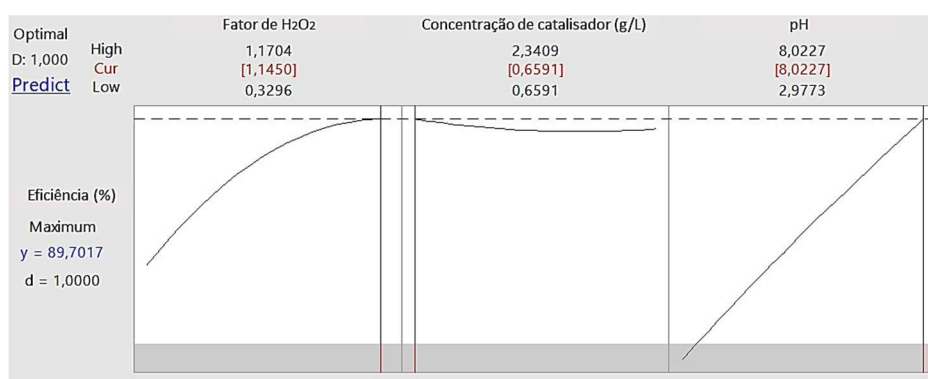


(f)

Fonte: elaborado pela autora no software Statistica (2021).

No intervalo estudado, o ponto ótimo definido pelas superfícies de resposta para a descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo correspondeu aos valores de fator de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,1450$, $\text{pH} = 8,0227$ e concentração de catalisador = $0,66 \text{ g/L}$, cuja combinação de valores resultou na resposta teórica de 89,7% de descoloração, conforme observa-se na Figura 17.

Figura 17 - Representação gráfica da otimização da descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo utilizando-se o método *desirability*.



Fonte: elaborado pela autora no *software Minitab* (2021).

A maior concentração de H_2O_2 investigada no delineamento experimental foi de $0,66 \text{ mol/L}$ (fator 1,1700) e, de acordo com as superfícies de resposta, o valor ótimo do fator de H_2O_2 foi igual a 1,1450 e correspondeu a $0,64 \text{ mol H}_2\text{O}_2/\text{L}$, o que revelou tendência semelhante a verificada em outros trabalhos, em que a variável H_2O_2 apresentou efeito positivo para os processos Fenton heterogêneos até certo valor limite e, ao ser ultrapassado esse valor, o efeito tornou-se negativo. Ma *et al.* (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a), Niveditha e Gandhimathi (2020b) e Sruthi *et al.* (2018) atribuíram esse comportamento ao sequestro de radicais $\bullet\text{OH}$ e, conseqüentemente, à geração de radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), formados pela reação entre o H_2O_2 em excesso e radicais $\bullet\text{OH}$. O radical $\text{HO}_2\bullet$ apresenta potencial de oxidação menor que o $\bullet\text{OH}$ e é oxidado para água e oxigênio, sendo tais efeitos os responsáveis por diminuir a eficiência do processo em concentrações de H_2O_2 acima do valor ótimo.

A faixa de investigação da concentração de catalisador compreendeu os valores de $0,66$ a $2,34 \text{ g/L}$. Os resultados do processo de otimização revelaram que a resposta analítica descoloração do lixiviado é maximizada em $0,66 \text{ g/L}$, no menor valor investigado, o que provavelmente ocorreu devido ao efeito anticatalítico que o excesso de catalisador pode provocar no sistema, pois o ferro presente no mesmo pode atuar como um sequestrador de radicais $\bullet\text{OH}$, o que pode limitar as reações entre as espécies do radical $\bullet\text{OH}$ e os poluentes,

ocasionando na diminuição da remoção de cor dos lixiviados (MA *et al.*, 2018; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020b).

Dentre as vantagens do processo Fenton heterogêneo destaca-se a faixa de trabalho de pH ser ampla e, por isso, permitir o funcionamento do sistema em valores de pH neutro e alcalinos (SOON; HAMEED, 2013; HE *et al.*, 2016). Esse fato foi constatado na presente investigação, com valor ótimo de pH igual a 8,0227, conforme ilustrado nas superfícies de resposta e nas curvas de contorno (Figura 16). O tratamento do lixiviado do ASMJP pelo processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) possibilitou a obtenção de bons resultados no pH natural do lixiviado, diferentemente do observado por Lucena (2016) ao otimizar o processo foto-Fenton homogêneo no tratamento do lixiviado do ASMJP, cuja faixa ótima de pH foi de 2,72-3,15.

Elevadas eficiências no sistema Fenton heterogêneo também foram obtidas por Pham, Kim e Ko (2018) em valores de pH neutro e alcalino, ao investigarem a remoção de oxitetraciclina em lixiviado de aterro sanitário pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, tendo sido verificadas eficiências de remoção do fármaco no lixiviado iguais a 97,9% e 93,5% nos valores de pH iguais a 7,22 e 9,05, respectivamente.

O valor ótimo de pH igual a 8,02 obtido na presente investigação para a descoloração do lixiviado foi proporcionado, provavelmente, devido à presença de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ no sistema, pois as ferritas são eficazes na descoloração de efluentes em sistemas Fenton heterogêneos em pH neutro a básico (OLIVEIRA, 2018). Baldrian *et al.* (2006) investigaram a descoloração de efluentes em sistemas Fenton heterogêneos e constataram que a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ foi eficaz em pH 8 para MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 , com eficiências de descoloração, respectivamente: >85%, $\approx 100\%$, $\approx 100\%$, e $\approx 95\%$. Os autores verificaram, ainda, que em alguns tipos de ferritas, como CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , o pH pode ser ampliado até 12, sendo mantidas eficiências acima de 90%.

5.4.2.1 Validação experimental do modelo proposto no ponto ótimo

De acordo com Rodrigues e Iemma (2014), quando objetiva-se otimizar um processo, é importante que após a definição do ponto ótimo sejam realizados ensaios nessa condição, para a validação experimental do modelo.

O modelo proposto foi validado experimentalmente no ponto ótimo por meio de 3 ensaios realizados sob as mesmas condições. O ponto ótimo para a descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo, dentro da faixa investigada, foi determinado com auxílio do

software *Minitab* 17, e correspondeu aos seguintes valores das variáveis de entrada: concentração de catalisador = 0,66 g/L, pH = 8,0227 e fator de H_2O_2 = 1,1450, conforme apresentado na sessão anterior. Na condição otimizada, o modelo proposto previu uma eficiência de 89,7% de descoloração do lixiviado bruto. As respostas experimentais obtidas na condição otimizada foram comparadas com a resposta predita pelo modelo (89,7%). Os resultados da triplicata do experimento de validação estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Respostas experimentais dos ensaios de validação e resposta predita pelo modelo na condição otimizada.

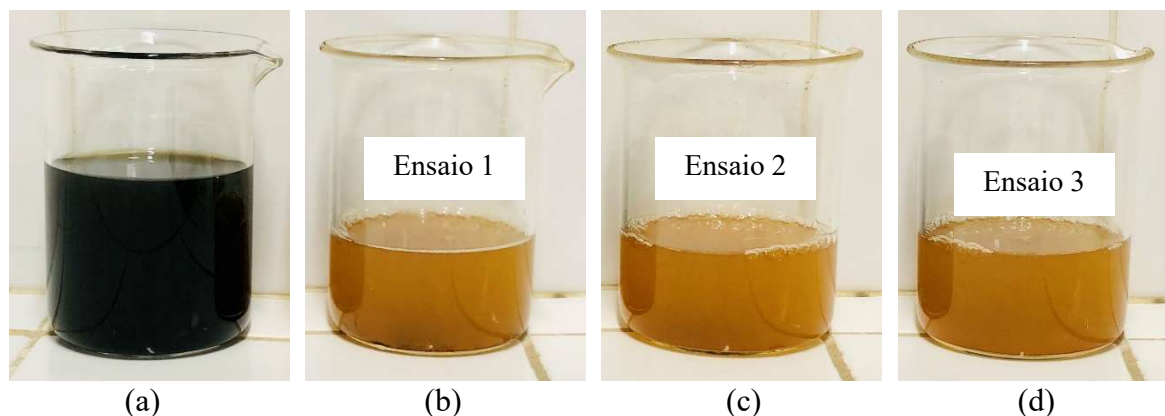
Ensaio	Descoloração				
	Real (%)	Predito (%)	Erro ($\pm\%$)	DP* ($\pm\%$)	CV** (%)
1	85,55	89,70	4,62	2,93	3,35
2	86,20	89,70	3,90	2,47	2,81
3	86,84	89,70	3,19	2,02	2,29

*DP: desvio padrão; **CV: coeficiente de variação.

Fonte: elaborado pela autora (2021).

O processo de otimização foi validado, devido aos baixos valores dos erros ($<4,62\%$), dos desvios padrões ($<2,93\%$) e dos coeficientes de variação ($<3,35\%$) entre o valor predito pelo modelo e os valores experimentais (LUCENA, 2016; NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020a). Ressalta-se que os ensaios de validação experimental do modelo matemático foram realizados com a mesma amostra do lixiviado bruto do ASMJP utilizada nos ensaios do DCCR, não tendo sido investigada a aplicabilidade do modelo aos lixiviados oriundos de outros aterros sanitários. Na Figura 18 estão apresentadas imagens capturadas do aspecto visual das amostras nos ensaios de validação experimental do modelo.

Figura 18 - Lixiviado bruto (a) e lixiviado tratado pelo processo Fenton heterogêneo na condição otimizada, em triplicata (b, c, d).



Fonte: acervo da autora (2021).

5.4.2.2 Investigação da eficiência de outros processos no ponto ótimo

No ponto ótimo de descoloração do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$), foram investigados outros 2 processos: apenas H_2O_2 e apenas ferrita de Ni-Zn. A amostra bruta e as amostras tratadas por diferentes processos foram submetidas a varredura espectral, de modo a serem melhor visualizadas as alterações provocadas por cada tratamento investigado e determinadas as absorvâncias em comprimentos de onda específicos.

Foram adotados os valores de comprimento de onda utilizados para mensurar a absorvância de compostos aromáticos simples (228, 254 e 284 nm) e conjugados (310 nm) em lixiviados de aterros sanitários, segundo Colombo *et al.* (2018). Adotou-se também como parâmetro a área espectral integrada de 200 a 800 nm ($A_{200-800}$), recomendada por Neves *et al.* (2020) para monitorar o tratamento de efluentes que contêm misturas complexas. Na Tabela 15 está reunida a caracterização do lixiviado bruto e tratado pelos 3 processos, considerando-se os parâmetros mencionados.

Tabela 15 - Caracterização do lixiviado bruto e tratado por diferentes processos.

Análise*	Comprimento de onda (nm)	Lixiviado bruto	Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)			H_2O_2		$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
			Abs.	Abs.	Ef.	Abs.	Ef.	Abs.	Ef.
Absorvância de compostos aromáticos simples	228	2,959	0,928	68,6%		2,043	30,9%	2,769	6,4%
	254	1,742	0,539	69,1%		1,173	32,7%	1,642	5,7%
	284	1,290	0,356	72,4%		0,763	40,8%	1,212	6,0%
Absorvância de compostos aromáticos conjugados	310	0,867	0,216	75,1%		0,458	47,2%	0,820	5,4%
Área espectral integrada ($A_{200-800}$)	200 a 800	297,75	95,39	67,9%		194,59	34,6%	288,56	3,1%

* Amostras diluídas 20x: 0,5 mL de amostra e 9,5 mL de água destilada.

Fonte: elaborado pela autora (2021).

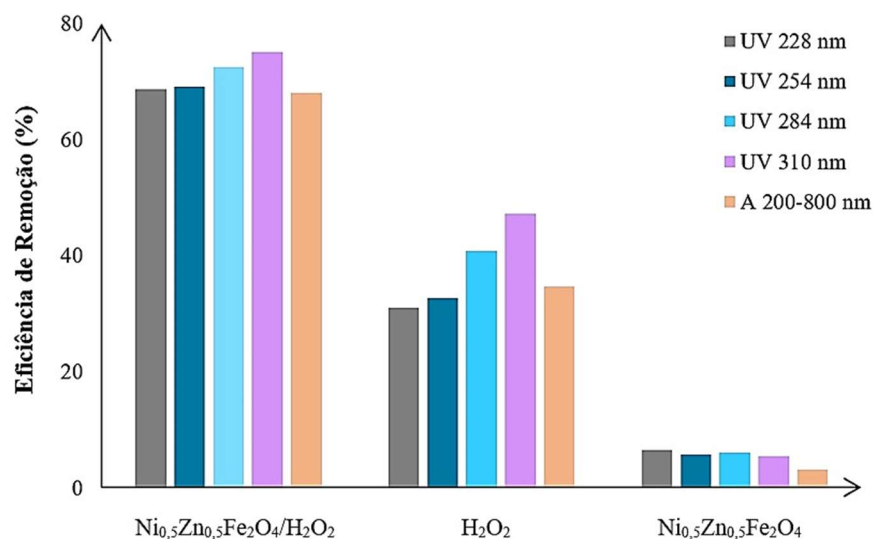
Colombo *et al.* (2018) utilizaram a absorvância de compostos aromáticos simples e conjugados para avaliar a eficiência do tratamento por diferentes processos de um lixiviado bruto com características recalcitrantes, com razão de biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,33$)

semelhante à do lixiviado do ASMJP. Em todos os comprimentos de onda investigados (228, 254, 284 e 310 nm), os autores verificaram que a combinação do processo foto-Fenton seguido por biológico foi mais eficaz na redução das absorbâncias do que os processos foto-Fenton e biológico isolados. No entanto, considerando-se a aplicação individual dos processos, o foto-Fenton revelou ser o mais eficaz na remoção de compostos aromáticos simples e conjugados, apresentando percentuais de remoção de absorbâncias iguais a 58, 64, 62 e 66%, considerando-se os comprimentos de onda de 228, 254, 284 e 310 nm, respectivamente. Maiores percentuais de remoção de absorbâncias no lixiviado foram obtidos na presente investigação, por meio do processo Fenton heterogêneo, considerando-se os mesmos comprimentos de onda: 68,64; 69,06; 72,40 e 75,09%.

Neves *et al.* (2020) utilizaram a $A_{200-800}$ para avaliar o tratamento do efluente de indústria de papel e celulose por diferentes POAs e verificaram que o processo H_2O_2/UV foi mais efetivo para remover a $A_{200-800}$ do que o foto-Fenton, com percentuais de remoção iguais a 94,4% e 75,3%, respectivamente. Na presente investigação, um comportamento contrário foi observado, pois o processo Fenton heterogêneo proporcionou uma maior redução da $A_{200-800}$ do lixiviado do que quando foi utilizado apenas H_2O_2 , com percentuais de remoção de $A_{200-800}$ iguais a 67,96% e 34,65%, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Figura 19, dentre os processos investigados, o processo Fenton heterogêneo ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/H_2O_2$) foi o que proporcionou uma maior remoção de absorbância de compostos aromáticos simples e conjugados, como também da área espectral integrada de 200 a 800 nm.

Figura 19 - Comparação de processos para remoção de compostos aromáticos (absorbâncias em 228, 254, 284 e 310 nm) e da área espectral integrada de 200 a 800 nm, em lixiviado bruto de aterro sanitário.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

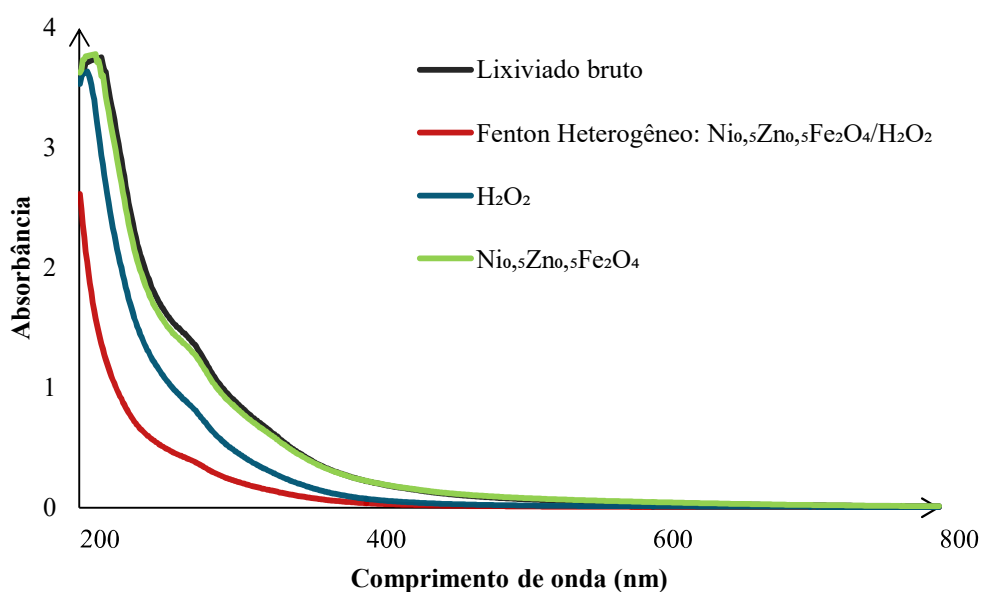
A eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados na Figura 20 seguiu a ordem: Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄/H₂O₂ > H₂O₂ > Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄. Comportamento análogo foi observado por Niveditha e Gandhimathi (2020a) ao compararem a eficiência do processo Fenton heterogêneo (FeMoPO/H₂O₂) com os processos apenas H₂O₂ e apenas FeMoPO em lixiviado de aterro sanitário, tendo sido verificada a ordem: FeMoPO/H₂O₂ > H₂O₂ > FeMoPO.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) atribuíram a remoção obtida apenas com o catalisador FeMoPO (9,81%) ao processo de adsorção, o que provavelmente também ocorreu no presente estudo com o Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, já que os experimentos foram realizados no escuro. O maior valor de remoção de absorbância obtido na presente investigação foi de 6,42%, no comprimento de onda de 228 nm. A eficiência obtida por Niveditha e Gandhimathi (2020a) apenas com a adição de H₂O₂ ao lixiviado foi de 21,28%, enquanto na presente investigação, a eficiência chegou a 47,17%, referente ao parâmetro UV_{310nm}. De acordo com os autores, as remoções obtidas em experimentos apenas com a adição de H₂O₂ são devidas a presença de ferro nos lixiviados, que reagem com o H₂O₂ para gerar o radical hidroxila.

Na Figura 20 está ilustrado o perfil espectrofotométrico utilizado para determinar a área espectral integrada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, do lixiviado bruto e tratado por diferentes processos. Os resultados apresentados na Figura 20 revelaram que o H₂O₂

desempenhou grande influência no processo. No entanto, a presença do catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ no sistema Fenton heterogêneo potencializou as reações e proporcionou um efluente tratado com menor área espectral integrada ($A_{200-800}$) do que a resultante quando o efluente foi tratado apenas com o H_2O_2 .

Figura 20 - Perfil espectrofotométrico utilizado para determinar a área espectral integrada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, do efluente bruto e tratado por diferentes processos.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

As maiores eficiências obtidas pelo processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) em comparação aos outros processos foram proporcionadas, provavelmente, pela sinergia entre os óxidos de Ni, Zn e Fe na estrutura do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, devido à mobilidade dos elétrons característica de óxidos metálicos mistos, que aumentam a eficiência de reações redox (DANTAS *et al.*, 2021).

Os resultados revelaram, portanto, que o processo Fenton heterogêneo, considerando-se os parâmetros investigados, foi efetivo no tratamento do efluente de aterro sanitário.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

A utilização da metodologia *ProKnow-C* possibilitou a seleção e a filtragem de estudos para a elaboração de um portfólio bibliográfico constituído por 8 artigos escritos na língua inglesa alinhados ao tema de pesquisa, considerando-se o período de publicação de 2015 a 2020. Considerando-se as lacunas identificadas na análise sistêmica, sugere-se a realização de estudos que contemplem variações simultâneas das variáveis de entrada que conduzam à otimização de múltiplas variáveis respostas.

Na investigação do processo Fenton heterogêneo ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP), a utilização do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) possibilitou a elaboração de um modelo matemático com R^2 de 0,9597 e a determinação da condição ótima para o processo ($\text{pH} = 8,0227$, fator de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,1450$ e concentração de catalisador = 0,66 g/L). A validação experimental do modelo apresentou ajuste satisfatório, indicando que o modelo proposto pode ser utilizado para fins preditivos dentro do intervalo investigado no DCCR.

Considerando-se a remoção de compostos aromáticos simples (absorbâncias em 228, 254 e 284 nm) e conjugados (absorbâncias em 310 nm) e a área espectral integrada de 200 a 800 nm, a remoção de todos os parâmetros analisados seguiu a ordem: $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, o que elucidou a efetividade do processo Fenton heterogêneo na descoloração de lixiviado de aterro sanitário e na remoção de substâncias recalcitrantes presentes no lixiviado estabilizado que absorvem UV em 228, 254, 284 e 310 nm.

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Realizar a otimização do processo Fenton heterogêneo aplicado ao tratamento do lixiviado do ASMJP considerando-se múltiplas respostas, em termos de remoção de matéria orgânica;
- Investigar a capacidade de reutilização do catalisador na condição otimizada;
- Investigar a cinética do processo Fenton heterogêneo na condição otimizada;
- Analisar a remoção de contaminantes emergentes presentes em lixiviados de aterros sanitários;
- Investigar o processo foto-Fenton solar heterogêneo aplicado ao tratamento de lixiviado de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

- ANAND, U.; LI, X.; SUNITA, K.; LOKHANDWALA, S.; GAUTAM, P.; SURESH, S.; SARMA, H.; VELLINGIRI, B.; DEY, A.; BONTEMPI, E.; JIANG, G. SARS-CoV-2 and other pathogens in municipal wastewater, landfill leachate, and solid waste: A review about vírus surveillance, infectivity, and inactivation. **Environmental Research**, v. 203, 111839, 2022.
- ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18 ed. Washington, DC, 1992.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington, DC, 2012.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
- BAETTKER, E. C.; KOZAK, C.; KNAPIK, H. G.; AISSE, M. M. Applicability of conventional and non-conventional parameters for municipal landfill leachate characterization. **Chemosphere**, v. 251, 126414, 2020.
- BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 258–264, 2006.
- BARNDÖK, H.; BLANCO, L.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, Á. Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 112-121, 2016.
- BHALLA, B.; SAINI, M. S.; JHA, M. K. Effect of age and seasonal variations on leachate characteristics of municipal solid waste landfill. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 2, ed. 8, p. 223-232, 2013.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.
- BOGACKI, J.; MARCINOWSKI, P.; EL-KHOZONDAR, B. Treatment of Landfill Leachates with Combined Acidification/Coagulation and The Fe⁰/H₂O₂ Process. **Water**, v. 11, ed. 2, n. 194, 2019.
- CHEIBUB, A. F.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, p. 1718-1726, 2014.

CHEN, W.; ZHANG, A.; GU, Z.; LI, Q. Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ coupled with microwave irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 680-691, 2018.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659-718, 2001.

COLOMBO, A.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G.; MEDEIROS, B. L.; MARIN, P.; MONTE BLANCO, S. P. D.; HINTERHOLZ, C. L. Toxicity evaluation of the landfill leachate after treatment with photo-Fenton, biological and photo-Fenton followed by biological processes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 2018.

CORREA, J. S.; CAMPOS, M.; MONTANHEZ, B. E.; GONÇALVES, F. V.; IDE, C. N. Uso de Resposta Espectral em comprimentos de onda (230~290) nm como parâmetro indireto quantitativo de COD e DQO. **Revista DAE**, v. 68, n 225, p. 51-62, 2020.

COSTA, F. M.; DAFLON, S. D. A.; BILA, D. M.; FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v. 76, p. 606-613, 2018.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; PONTES, J. R. M.; FREITAS, N. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 45, p. 10924-10945, 2021.

ENSSLIN, L.; ENSSLIN, S. R.; PINTO, H. M. Processo de Investigação e Análise Bibliométrica: Avaliação da Qualidade dos Serviços Bancários. **Revista de Administração Contemporânea**, v. 17, p. 325-349, 2013.

ERTUGAY, N.; KOCAKAPLAN, N.; MALKOÇ, E. Investigation of pH effect by Fenton-like oxidation with ZVI in treatment of the landfill leachate. **International Journal of Mining, Reclamation and Environment**, v. 31, p. 404-411, 2017.

FERRAZ, F. M.; POVINELLI, J.; POZZI, E.; VIEIRA, E. M.; TROFINO, J. C. Co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter. **Journal of Environmental Management**, v. 141, p. 9-15, 2014.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; ORDÓÑEZ, R.; BLANCO, Á. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. **Waste Management**, v. 32, p. 1236-1243, 2012.

IBRAHIM, I.; ATHANASEKOU, C.; MANOLIS, G.; KALTZOGLU, A.; NASIKAS, N. K.; KATSAROS, F.; DEVLIN, E.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P. Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 37-44, 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. 2021. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>>.

JAYAWARDHANA, Y; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; VITHANAGE, M. Chapter 6 - Municipal Solid Waste Biochar for Prevention of Pollution From Landfill Leachate. **Environmental Materials and Waste**, p. 117-148, 2016.

JOÃO PESSOA. **Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de João Pessoa**. Volume I – Diagnóstico, 463 p., 2014.

JOÃO PESSOA. **Seplan e Emlur acompanham estudos para aumentar vida útil do aterro sanitário**. Portal da Prefeitura Municipal de João Pessoa, 2021. Disponível em: <<https://www.joaopessoa.pb.gov.br/noticias/secretarias-e-orgaos/seplan-e-emlur-acompanham-estudos-para-aumentar-vida-util-do-aterro-sanitario/>>.

LINHARES, J. E.; PESSA, S. L. R.; BORTOLUZZI, S. C.; LUZ, R. P. Capacidade para o trabalho e envelhecimento funcional: análise Sistêmica da Literatura utilizando o PROKNOW-C (Knowledge Development Process - Constructivist). **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 53-66, 2019.

LU, M.-C.; CHEN, Y. Y.; CHIOU, M.-R.; CHEN, M. Y.; FAN, H.-J. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. **Waste Management**, v. 55, p. 257-264, 2016.

LUCENA, L. G. **Otimização de múltiplas respostas do processo foto-Fenton solar no pós tratamento de lixiviado antigo de aterro sanitário**. 2016. 96 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MA, C.; HE, Z.; JIA, S.; ZHANG, X.; HOU, S. Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe₃O₄ particles decorated Zr-pillared bentonite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 489-496, 2018.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanomagnetic catalyst: Kinetic study. **International Journal of Energy Research**, v. 44, p. 6674-6684, 2020.

MARTINS, R. C.; LOPES, D. V.; QUINA, M. J.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Treatment improvement of urban landfill leachates by Fenton-like process using ZVI. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 219-225, 2012.

MASONER, J. R.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; COZZARELLI, I. M.; GRAY, J. L. Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, p. 906-918, 2016.

METCALF; EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2016. 1980 p. ISBN 978-85-8055-523-3.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, v. 281, p. 144-164, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixo de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; RIBEIRO, A. A. **Caracterização sazonal de lixo de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos específicos e não específicos**. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.

MORETTI, A. C.; GIMENES, R.; FREITAS, J. V. R.; RIOS, L.; SILVA, F. S.; KONDO, M. M.; SILVA, M. R. Degradação de chorume sanitário utilizando-se foto-Fenton heterogêneo tendo como catalisador ferritas de pilhas descartadas. **Portal Tratamento de Água**, 2017.

NEVES, L. C.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; HERBERT, L. T.; SOUZA, K. V.; MARTINS, K. G.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, 110939, 2020.

NIVEDITHA, S. V.; GANDHIMATHI, R. Flyash augmented Fe₃O₄ as a heterogeneous catalyst for degradation of stabilized landfill leachate in Fenton process. **Chemosphere**, v. 242, 125189, 2020b.

NIVEDITHA, S. V.; GANDHIMATHI, R. Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization. **Separation Science and Technology**, 2020a.

OLIVEIRA, J. S. **Preparação de catalisadores à base de ferrita de cobalto para aplicação na remoção de contaminantes em efluentes líquidos por Processos Oxidativos Avançados**. Tese de Doutorado em Engenharia Química (Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 94 p., 2018.

PEREIRA, S. T.; ROCHA, E. M. R.; LUCENA, L. G.; CAHINO, A. M.; BATISTA, M. M. **Caracterização físico-química do efluente líquido de um aterro sanitário e proposição de sistema de tratamento avançado**. Congresso ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), São Paulo, Brasil, 2017.

PHAM, V. L.; KIM, D. G.; KO, S. O. Cu@Fe₃O₄ core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate. **Chemosphere**, v. 191, p. 639-650, 2018.

POBLETE, R.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; OTAL, E.; VILCHES, L. F.; FERNANDÉZ-PEREIRA, C. Solar photocatalytic treatment of landfill leachate using a solid mineral by-product as a catalyst. **Chemosphere**, v. 88, ed. 9, p. 1090-1096, 2012.

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

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

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 3 ed. revisada. Campinas: Cárita Editora, 2014. 358p. ISBN: 85-98389-03-X.

SAMPAIO, S. R.; OLIVEIRA, C. R.; GONÇALVES, R. F. Panorama da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos com alto teor de sólidos: tendências e potencialidades. **Revista DAE**, v. 69, p. 85-97, 2021.

SHAMEKHI, E.; TANNANT, D. D. Probabilistic assessment of rock slope stability using response surfaces determined from finite element models of geometric realizations. **Computers and Geotechnics**, v. 69, p.70-81, 2015.

SILVESTRE, G. D.; SILVESTRE FILHO, G. D. **Apresentação e monitoramento das atividades operacionais no Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa – ASMJP**. In: 3º SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE RESIDUOS, 2º SEMINÁRIO DA REGIÃO NORDESTE SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2010, João Pessoa. Anais eletrônicos... REDISA – Red de Ingeniería de Saneamiento Ambiental, 2010. 16p.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 96-105, 2013.

SOUTO, G. B.; POVINELLI, J. **Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 24. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2007.

SRUTHI, T.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDHEESH, P. V. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 210, p. 38-43, 2018.

SUI, Q.; ZHAO, W.; CAO, X.; LU, S.; QIU, Z.; GU, X.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 99-108, 2017.