



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia

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

**LODO DE FOTO-FENTON COMO RECURSO CATALÍTICO
SUSTENTÁVEL: APLICAÇÕES EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS
VISANDO O TRATAMENTO DE LIXIVIADO E A FORMAÇÃO DE
PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

Por

Iana Chaiene de Araujo Vidal

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do grau de Doutor*



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia

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

**LODO DE FOTO-FENTON COMO RECURSO CATALÍTICO
SUSTENTÁVEL: APLICAÇÕES EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS
VISANDO O TRATAMENTO DE LIXIVIADO E A FORMAÇÃO DE
PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

Tese 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 Doutor.

Iana Chaiene de Araujo Vidal

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

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V649l Vidal, Iana Chaiene de Araujo.

Lodo de foto-Fenton como recurso catalítico sustentável : aplicações em processos eletroquímicos visando o tratamento de lixiviado e a formação de produtos de alto valor agregado / Iana Chaiene de Araujo Vidal. - João Pessoa, 2025.

128 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.

Coorientação: Carlos Alberto Martinez Huitle.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Tecnologia eletroquímica. 2. Lodo férrico. 3. ProKnow-C. 4. Economia circular. I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Martinez Huitle, Carlos Alberto. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621.35(043)

***LODO DE FOTO-FENTON COMO RECURSO CATALÍTICO SUSTENTÁVEL:
APLICAÇÕES EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS VISANDO O
TRATAMENTO DE LIXIVIADO E A FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO
VALOR AGREGADO***

IANA CHAIENE DE ARAUJO VIDAL

Tese aprovada em 28 de março de 2025

Período Letivo: 2024.2

Documento assinado digitalmente



ELISANGELA MARIA RODRIGUES ROCHA

Data: 23/04/2025 15:17:04-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente



CARLOS ALBERTO MARTINEZ HUITLE

Data: 29/04/2025 15:36:39-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UFRN
Coorientador

Documento assinado digitalmente



CLAUDIA COUTINHO NOBREGA

Data: 24/04/2025 07:53:33-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Coutinho Nóbrega – UFPB
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente



JOACIO DE ARAUJO MORAIS JUNIOR

Data: 23/04/2025 19:26:54-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Joacio de Araujo Morais Junior – UFPB
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente



FERNANDO FERNANDES VIEIRA

Data: 24/04/2025 08:38:58-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira - UEPB
Examinador Externo

Documento assinado digitalmente



DANYELLE MEDEIROS DE ARAUJO

Data: 29/04/2025 12:32:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a. Dr.^a. Danyelle Medeiros de Araújo - IFRN
Examinadora Externa

João Pessoa/PB
2025

Aos meus queridos pais, Cosme e Ivanilda, que mesmo diante de todas as dificuldades, sempre colocaram a minha educação como prioridade. O mérito desta conquista também é de vocês, com toda minha eterna gratidão e amor, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Deus, todo poderoso que em sua infinita bondade me conduziu e sustentou durante essa jornada desafiadora e a Virgem Maria por sua intercessão perene em minha vida e por ser colo e afago nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Cosme e Ivanilda, pelo apoio incondicional e incentivo constante desde os anos iniciais da minha vida acadêmica, sempre me encorajando a persistir na busca pelos meus objetivos, gratidão por tudo.

À minha irmã, Yanne, que me concedeu os maiores presentes da minha vida, meus sobrinhos queridos, Arthur e Rafael, que são refúgio de amor, promessa de um futuro radiante e esperança de um mundo melhor.

À professora Dra. Elisângela Rocha que foi muito além do ofício de orientadora e se tornou uma amiga, muito obrigada por todo ensinamento, confiança, compreensão, paciência e incentivo nos momentos desafiadores. Estendo os agradecimentos a todos que compõem o Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados Solares e Toxicidade (GPOAST) pela parceria e conhecimento compartilhados.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle que me estendeu a mão em um momento de incertezas e de várias negativas pretéritas e aceitou, formidavelmente, me coorientar viabilizando assim o desenvolvimento da pesquisa nas dependências da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Estendo os agradecimentos a todos que compõem o Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA) pelo acolhimento, paciência e ensinamentos partilhados durante o período dos experimentos. Em especial, resalto minha eterna gratidão a pós-doutora Jussara Câmara que me auxiliou com maestria no desenvolvimento dos experimentos e nos direcionamentos da pesquisa.

Ao NUPPRAR, Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPMOL) e Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais pela colaboração na realização de análises essenciais para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os professores que, gentilmente, aceitaram participar da banca examinadora agregando valiosas contribuições ao trabalho.

As minhas amigas de longa data, Alanne, Iasmim, Ionara e Nilmara, que mesmo diante de centenas de quilômetros de distância, sempre estiveram emanando boas energias, além de todo carinho, amor, torcida e incentivo nos nossos raros, mas preciosos, encontros.

A Mayse e Kalina, que juntas fomos carinhosamente intituladas como “doras aventureiras” por todo apoio, parceria, companheirismo, incentivo e momentos colecionados que, sem sobra de dúvidas, revigoraram minhas forças para continuidade dessa jornada. Que juntas possamos trilhar muito mais momentos inesquecíveis.

À todos os amigos do Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte (IDEMA), especialmente aos que passaram e aos que hoje fazem parte do Núcleo de Construção Civil, em nome de Adriana Castro (ex-supervisora do setor e hoje assessora técnica do órgão), agradeço por cada troca de conhecimento, pelo apoio diário e até mesmo pelo compartilhamento das angústias e inseguranças, vocês contribuíram de maneira significativa tanto no meu crescimento profissional quanto no pessoal. Aliar uma jornada de trabalho de extrema responsabilidade juntamente com a pesquisa do doutorado só foi possível graças à parceria com vocês.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente fizeram parte desta jornada e contribuíram para o êxito deste trabalho.

Muito Obrigada!

“Aconteça o que acontecer, persevera no teu caminho; persevera, alegre e otimista, porque o Senhor se empenha em varrer todos os obstáculos”.

(São Josemaría Escrivá)

RESUMO

O lixiviado é uma matriz aquosa de elevada complexidade resultante da combinação entre a degradação dos resíduos sólidos e o ciclo da água em um aterro sanitário e seu tratamento é considerado um desafio para os pesquisadores, engenheiros e gestores que buscam aprimorar processos convencionais e otimizar novas tecnologias de tratamento. Dentre as tecnologias para seu tratamento, o processo foto-Fenton solar destaca-se pela eficiência na redução de carga orgânica recalcitrante e cor, entretanto, possui um interveniente significativo que é a geração do lodo decorrente da precipitação dos íons férricos. Isto posto, a presente pesquisa buscou avaliar o potencial desse lodo ser transformado em um recurso atrativo a ser utilizado como matéria prima em novos processos de tratamento. Para tanto utilizando, inicialmente, o método *ProKnow-C* (Knowledge Development Process – Constructivist) foi desenvolvido um estudo bibliométrico e sistêmico acerca das alternativas adotadas na literatura para reutilização do lodo férrico. O destaque dos resultados desse estudo versa sobre a transformação do lodo férrico em catalisador a ser utilizado na reação Fenton heterogênea que correspondeu há cerca de 73% dos artigos do portfólio bibliográfico final. Posteriormente foi avaliado o desempenho catalítico do lodo férrico seco a 100°C, e após tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 750 °C no processo eletro-Fenton heterogêneo, sob diferentes condições de pH e de densidade de corrente. Os resultados mostraram que o tratamento do lixiviado via eletro-Fenton heterogêneo utilizando lodo seco a 100°C e sob condição de pH 3 apresentou melhor desempenho quando comparado ao tratamento sem ajuste de pH, alcançando, respectivamente, nas densidades de corrente avaliadas (30, 60 e 90 mA/cm²), eficiência de remoção de DQO de 47%, 48% e 50% (pH 3) - 15 %, 25% e 36% (pH sem ajuste) e eficiência de remoção de COT de 36%, 36% e 42% (pH 3) - 16% , 20% e 30% (pH sem ajuste). Constatou-se que na condição ácida a densidade de corrente não ocasionou influência significativa em termos de degradação e mineralização dos compostos após 240 min de operação. Contudo, ocorreu a formação de produtos de alto valor agregado (ácidos carboxílicos) com possibilidade de eletroconversão seletiva em ácido acético e fórmico. Sob a ótica da descoloração observou-se resultados exitosos em todas as condições avaliadas, especialmente nos tratamentos os quais foram aplicados a densidade de corrente de 90 mA/cm² no qual obteve-se descoloração mínima de 80% e máxima de 94%. Complementarmente, o lodo férrico foi avaliado como catalisador na oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio verde o que ensejou em 61% de remoção de DQO, 44% de COT, 94% de descoloração, além de uma taxa média de produção de hidrogênio verde de 14,64 mL/min, resultados esses que despontam como promissores quando comparados ao mesmo processo de tratamento, porém, sem utilizar o lodo. O tratamento proposto tem ganhos ambientais e constitui um caminho inovador, eficiente e sustentável para economia circular e alcance das ODS 6 e 12, uma vez que, um rejeito de tratamento foi reinserido em um novo processo de tratamento de efluentes perigosos possibilitando novas investigações científicas.

Palavras-chaves: *ProKnow-C*, lodo férrico, tecnologias eletroquímicas, economia circular

ABSTRACT

Leachate is a highly complex aqueous matrix resulting from the combination of solid waste degradation and the water cycle in a landfill and its treatment is considered a challenge for researchers, engineers and managers seeking to improve conventional processes and optimize new treatment technologies. Among the technologies for its treatment, the solar photo-Fenton process stands out for its efficiency in reducing recalcitrant organic load and color. However, a significant drawback is the generation of sludge due to the precipitation of ferric ions. Given this, the present research aimed to evaluate the potential of this sludge to be transformed into an attractive resource for use as a raw material in new treatment processes. To achieve this, the ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist) method was initially used to develop a bibliometric and systemic study on the alternatives adopted in the literature for the reuse of ferric sludge. The main finding of this study highlights the transformation of ferric sludge into a catalyst for use in the heterogeneous Fenton reaction, which accounted for about 73% of the articles in the final bibliographic portfolio. Subsequently, the catalytic performance of ferric sludge dried at 100°C and after thermal treatment at 600 and 750°C was evaluated in the heterogeneous electro-Fenton process under different pH conditions and current densities. The results showed that treating leachate using the heterogeneous electro-Fenton process with sludge dried at 100°C and under pH 3 conditions achieved better performance compared to treatment without pH adjustment. Specifically, under the evaluated current densities (30, 60, and 90 mA/cm²), the COD removal efficiency was 47%, 48%, and 50% (pH 3) - 15%, 25%, and 36% (no pH adjustment), and the TOC removal efficiency was 36%, 36%, and 42% (pH 3) - 16%, 20%, and 30% (no pH adjustment). It was observed that under acidic conditions, current density did not significantly influence the degradation and mineralization of compounds after 240 minutes of operation. However, high-value-added products (carboxylic acids) were formed, with the possibility of selective electroconversion into acetic and formic acids. Regarding decolorization, successful results were observed under all evaluated conditions, especially for treatments applying a current density of 90 mA/cm², achieving a minimum decolorization of 80% and a maximum of 94%. Additionally, ferric sludge was evaluated as a catalyst in electrochemical oxidation with simultaneous production of green hydrogen, achieving 61% COD removal, 44% TOC removal, 94% decolorization, and an average green hydrogen production rate of 14.64 mL/min. These results are promising compared to the same treatment process without the use of sludge. The proposed treatment offers environmental benefits and represents an innovative, efficient, and sustainable pathway for circular economy and achieving SDGs 6 and 12, as a treatment residue was reintegrated into a new hazardous effluent treatment process, paving the way for further scientific investigations.

Keywords: *ProKnow-C*, ferric sludge, electrochemical technologies, circular economy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil por região	20
Figura 2 - Alternativas de reutilização do lodo férrico.....	30
Figura 3 - Etapas do <i>Proknow-C</i> com representação esquemática do processo de seleção e filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final.....	53
Figura 4 - Fluxograma geral para obtenção do Portfólio Bibliográfico Final (PBF)	56
Figura 5 - Quantitativo de artigos por ano: Banco de artigos brutos (a) e PBF (b)	59
Figura 6 - Quantitativo de artigos por periódico (com respectivo fator de impacto) no PBF ..	59
Figura 7 - Locais de publicação dos artigos do portfólio (a) e autores do portfólio (b)	60
Figura 8 - Palavras-chave dos artigos do portfólio bibliográfico final.....	60
Figura 9 - Matriz de relevância dos periódicos no meio acadêmico	61
Figura 10 - Matriz de relevância dos artigos do PBF	62
Figura 11 - Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico, considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3.	68
Figura 12 - Periódicos mais proeminentes nas referências no portfólio bibliográfico final.....	69
Figura 13 – Países citados no portfólio bibliográfico final	69
Figura 14 - Palavras-chave citadas nas referências do portfólio bibliográfico final	70
Figura 15 – Etapas metodológicas.....	79
Figura 16 - Representação da configuração experimental do processo de tratamento eletroquímico	83
Figura 17 – Experimentos realizados para avaliação do desempenho catalítico do lodo.....	84
Figura 18 - Configuração experimental do processo de tratamento eletroquímico com produção simultânea de hidrogênio verde	85
Figura 19 – TG e DTG do lodo de foto-Fenton solar	93
Figura 20 - Difratogramas do lodo de foto-Fenton solar em diferentes temperaturas	94
Figura 21 – Morfologia e mapeamento químico do:	96
Figura 22 - Curvas de polarização utilizando o par redox ferro/ferricianeto. Gráfico inserido: curva de calibração da corrente limite em função das concentrações do par redox.....	98
Figura 23 - Produção de peróxido de hidrogênio utilizando o eletrólito Na ₂ SO ₄ (0,05 M)	99
Figura 24- Descoloração de efluente real advindo de aterro sanitário durante eletrólises utilizando LFF100 em a) pH sem ajuste (pH = 8,2) e b) pH 3	100

Figura 25 – a) Descoloração de efluente real advindo de aterro sanitário durante eletrólises utilizando distintos lodos (LFF100, LFF600 e LFF750) e apenas na densidade de corrente de 90 mA/cm ² ; b) cinética de decaimento da reação	101
Figura 26 - Remoções de DQO e COT durante eletrólises de efluente real advindo de aterro sanitário. a) e c) processo EF- heterogêneo utilizando LFF100; b) e d) processo EF- heterogêneo utilizando LFF600 e LFF750 apenas na densidade de corrente de 90 mA/cm ² .	102
Figura 27 - Remoções de DQO (a) e COT (b)) durante a oxidação eletroquímica do lixiviado com produção simultânea de hidrogênio verde	105
Figura 28 -Descoloração do lixiviado durante oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio. Gráfico Inserido: cinética de decaimento da reação	105
Figura 29 - (a) Volume de hidrogênio verde produzido (b) Eficiência faradáica do sistema	106
Figura 30 - Comparativo das eficiências de remoção de (a) DQO, (b) COT e (c) Descoloração por diferentes tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA cm ⁻² ..	108
Figura 31 -Formação de ácidos carboxílicos em diferentes tecnologias eletroquímicas	110
Figura 32 - Concentrações máximas dos íons (a) acetato e (b) formiato no lixiviado bruto bem como no lixiviado tratado por distintas tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA/cm ²	113
Figura 33 - Concentrações máximas de (a) NH ₄ ⁺ , (b) NO ₃ ⁻ , (c) SO ₄ ²⁻ e (d) Cl ⁻ no lixiviado bruto bem como no lixiviado tratado por distintas tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA/cm ²	114
Figura 34 - Custo energético dos processos eletroquímicos em diferentes densidades de correntes.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos científicos que utilizaram materiais à base de ferro em sistemas Fenton/eletro-Fenton heterogêneo no tratamento de distintas matrizes aquosas	34
Tabela 2 - Portfólio Bibliográfico Final acerca da utilização do lodo férrico como recurso no período de 2015-2019	57
Tabela 3 - Portfólio Bibliográfico Final acerca da utilização de catalisadores a base de ferro em tecnologias eletroquímicas	67
Tabela 4 – Parâmetros e métodos analíticos.....	80
Tabela 5 - Regime de escoamento de acordo com o número de Reynolds	86
Tabela 6 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário da região metropolitana de Natal.....	91
Tabela 7 - Composição do lodo de foto-Fenton seco a 100 °C, calcinado a 600 °C e 750 °C..	97
Tabela 8 - Consumo energético dos processos eletroquímicos em diferentes densidades de correntes.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABREMA	Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente
ABS	Absorbância
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
BDD	Diamante Dopado com Boro (do acrônimo em inglês <i>Boron Doped Diamond</i>)
CDA	Cátodo de Difusão de Ar
COT	Carbono Orgânico Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E ⁰	Potencial redox
EF-heterogêneo	Eletro-Fenton heterogêneo
EF-homogêneo	Eletro-Fenton homogêneo
FC	feltro de carbono
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do acrônimo em inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IRENA	International Renewable Energy Agency
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LFF100	Lodo de foto-Fenton calcinado na temperatura de 100 °C
LFF600	Lodo de foto-Fenton calcinado na temperatura de 600 °C
LFF750	Lodo de foto-Fenton calcinado na temperatura de 750 °C
Nb/BDD	Diamante Dopado com Boro suportado em nióbio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OE	Oxidação Eletroquímica
OE/H ₂ O ₂	Oxidação Eletroquímica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio
•OH	radical hidroxila
PBF	portfólio bibliográfico final
POAs	processos oxidativos avançados
PEOAs	processos eletroquímicos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoretileno de carbono
RSU	resíduos sólidos urbanos
SAC	Spectral Absorption Coefficient
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
1.2 ESTRUTURA DA TESE	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	20
2.2 ATERROS SANITÁRIOS	21
2.2.1 Lixiviado	22
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
2.3.1 Processo foto-Fenton	25
2.3.1.1 Química do processo	25
2.3.1.2 Estudos aplicando o processo foto-Fenton em lixiviados de aterros sanitários.....	26
2.4 LODO FÉRRICO.....	28
2.4.1 Alternativas de reutilização.....	29
2.5 TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS.....	32
2.5.1 Processos eletroquímicos com formação de produtos de alto valor agregado	35
2.6 ECONOMIA CIRCULAR	36
REFERÊNCIAS	39
CAPÍTULO 3 – REVISÃO SISTEMÁTICA.....	51
RESUMO	51
3.1 KNOWLEDGE DEVELOPMENT PROCESS – CONSTRUCTIVIST (PROKNOW-C)	51
3.2 METODOLOGIA.....	53
3.2.1 Elaboração do Portfólio Bibliográfico.....	53
3.2.2 Seleção e filtragem do banco de artigos bruto	53
3.2.3 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final	55
3.2.4 Análise sistêmica do portfólio bibliográfico final	55
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.3.1 Obtenção do portfólio bibliográfico final (PBF)	56
3.3.2 Análise Bibliométrica	58
3.3.3 Análise Sistêmica.....	62
3.4 CONCLUSÕES	65
3.5 REVISÃO SISTEMÁTICA COMPLEMENTAR: LODO FÉRRICO E TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS	66
REFERÊNCIAS	72
CAPÍTULO 4 - DESEMPENHO CATALÍTICO DO LODO.....	77

RESUMO	77
4.1 INTRODUÇÃO.....	78
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
4.2.1 Coleta e caracterização do lixiviado	79
4.2.2 Produção do lodo de foto-Fenton solar	80
4.2.3 Caracterização do lodo	81
4.2.3.1 <i>Análise Termogravimétrica</i>	81
4.2.3.2 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	81
4.2.3.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)</i> ..	82
4.2.3.4 <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	82
4.2.4 Configuração experimental	82
4.2.5 Caracterização do reator	85
4.2.5.1 <i>Hidrodinâmica do reator eletroquímico</i>	85
4.2.5.2 <i>Avaliação da produção de peróxido de hidrogênio</i>	87
4.2.6 Procedimentos Analíticos	87
4.2.6.1 <i>Avaliação da Produção de Hidrogênio</i>	88
4.2.6.2 <i>Avaliação do Consumo Energético</i>	89
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.3.1 Caracterização do lixiviado	90
4.3.2 Produção e caracterização do lodo de foto-Fenton solar	92
4.3.2.1 <i>Análise Termogravimétrica</i>	92
4.3.2.2 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	93
4.3.2.3 <i>MEV-FEG e EDS</i>	95
4.3.3 Caracterização do reator	97
4.3.3.1 <i>Hidrodinâmica do reator eletroquímico</i>	97
4.3.3.2 <i>Avaliação da produção de peróxido de hidrogênio</i>	99
4.3.4 Desempenho catalítico do lodo.....	99
4.3.4.1 <i>Geração de produtos de alto valor agregado</i>	109
4.3.4.2 <i>Avaliação dos íons inorgânicos</i>	112
4.3.5 Consumo Energético.....	115
4.4 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS	119
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	126

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O aumento da exigência e controle da qualidade de água tem pressionado o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e capazes de tratar os mais variados efluentes, principalmente aqueles que contêm substâncias químicas de maior dificuldade de degradação que permanecem inalterados nos sistemas de tratamento convencionais, tornando necessário a aplicação de tecnologias avançadas para atender aos limites da regulamentação, o que consequentemente aumenta a complexidade e os custos do tratamento (Ferreira, 2015; Martins; Castilho Júnior; Costa, 2010).

Nesse cenário, apresenta-se o lixiviado de aterro sanitário, efluente resultante de processos físicos, químicos e microbiológicos da degradação dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Essa matriz aquosa de extrema complexidade apresenta quatro grupos de poluentes principais: matéria orgânica dissolvida; macrocomponentes inorgânicos; metais e compostos orgânicos xenobióticos. Desta maneira, o tratamento do lixiviado consiste em uns dos grandes desafios para pesquisadores, engenheiros e gestores em virtude do risco potencial de contaminação aos aquíferos próximos quando não há tratamento e disposição adequada do mesmo (Costa *et al.*, 2019; Christensen *et al.*, 1994 *apud* Lucena, 2016; Ferraz; Povinelli, 2015).

Durante muitos anos, os processos biológicos convencionais foram considerados as alternativas mais adequadas para o tratamento de lixiviados dos aterros sanitários devido à sua confiabilidade, simplicidade de operação e elevada relação custo-benefício. A biodegradação pode apresentar um desempenho satisfatório na remoção das frações nitrogenadas e matéria orgânica presentes nos lixiviados considerados jovens com relações de DBO₅/DQO, preferencialmente maiores que 0,5, porém, não é eficaz para lixiviados de aterros mais estabilizados, com elevadas concentrações de compostos recalcitrantes, ou seja, baixas relações DBO₅/DQO e concentrações altas de ácidos húmicos e fúlvicos, (Costa *et al.*, 2019; Lippi *et al.*, 2018; Renou *et al.*, 2008).

Nessa perspectiva, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado nas últimas décadas devido à capacidade de degradar moléculas recalcitrantes, que apresentam elevada estabilidade química, a compostos biodegradáveis ou provocar até mesmo a completa mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, sob um custo operacional, relativamente, baixo (Nascimento *et al.*, 2017). Os POAs operam à temperatura e pressão ambiente e envolvem a geração *in situ* de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila •OH (Mazivila *et al.*, 2019).

Dentre os mais variados POAs utilizados no tratamento de efluentes recalcitrantes Ruiz-Delgado *et al.* (2020) destacam o processo foto-Fenton, largamente empregado devido à sua simplicidade operacional, possibilidade de utilização em diversos tipos de efluentes (químicos, farmacêuticos, papel e celulose, têxtil, alimentícia, lixiviados de aterros sanitários, e outros), consideráveis taxas de reação e por ser menos oneroso quando comparado à outros processos de tratamento. Contudo, mesmo apresentando excelentes respostas relacionadas a eficiência do tratamento, o processo possui um interveniente significativo que é a geração do lodo decorrente da precipitação dos íons férricos, sendo necessário buscar alternativas para a sua disposição final.

Segundo Dantas *et al.* (2019) a maioria dos trabalhos que investigam a utilização dos processos oxidativos avançados, em especial os processos Fenton e foto-Fenton, no tratamento de efluentes recalcitrantes são voltados exclusivamente para a análise do sobrenadante, negligenciando o estudo do lodo formado.

O lodo de Fenton é uma mistura heterogênea complexa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, matéria orgânica, metais pesados, microrganismos, impurezas sedimentares e umidade (Gao *et al.*, 2022). Investigar e conhecer os constituintes do lodo gerado nesse processo é de suma importância tanto para o aspecto ambiental quanto para o econômico, uma vez que a partir desses dados ter-se-á um entendimento das propriedades deste passivo ambiental assim como as soluções a serem adotadas visando reinseri-lo na cadeia produtiva.

Nesse sentido, a presente pesquisa busca avaliar o potencial desse resíduo ser transformado em um recurso com vistas a ser empregado, primordialmente, como catalisador heterogêneo em processos eletroquímicos aplicados no tratamento de lixiviado. Destarte, é válido complementar que a temática em pauta coaduna com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), mais especificamente com as metas estabelecidas para as ODS 6 - Água Potável e Saneamento e ODS 12 - Consumo e Produção Sustentáveis, dentre as quais cabe destaque, respectivamente, para o apoio ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes e redução substancial até 2030 da geração de resíduos por meio da economia circular e suas ações de prevenção, redução, reciclagem e reuso de resíduos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o potencial de aproveitamento do lodo de foto-Fenton como catalisador heterogêneo em processos eletroquímicos visando o tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão sistemática da literatura utilizando o método *ProKnow-C* a fim de conhecer as alternativas cientificamente adotadas para transformar o lodo férrico em um recurso, considerando o período de 2015 a 2019, assim como a produção científica acerca da utilização do lodo férrico em processos eletroquímicos, considerando o período de 2019 a 2023;
- Identificar a composição química e microestrutural do lodo férrico proveniente do processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado;
- Avaliar, em escala experimental, sob diferentes condições de pH, tratamento térmico e densidade de corrente, o desempenho catalítico do lodo no tratamento do lixiviado em termos de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), descoloração e concentração de íons orgânicos;
- Investigar a formação de produtos de alto valor agregado (ácidos carboxílicos e hidrogênio verde) gerados durante os processos eletroquímicos utilizando o lodo férrico como catalisador;
- Estimar os custos energéticos dos processos eletroquímicos investigados.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Com o fito de obter uma melhor compreensão do conteúdo, esta tese se encontra dividida em cinco capítulos.

O **Capítulo 1** é dedicado à parte introdutória, no qual é contextualizado a pertinência da presente pesquisa, além de apresentar os objetivos gerais e específicos definidos nesta tese.

O **Capítulo 2** expõe conceitos e fundamentos da literatura científica atual acerca da geração de resíduos sólidos urbanos, características do lixiviado bem como os desafios de tratamento dessa matriz altamente complexa. Aborda a aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento do lixiviado destacando potencialidades e intervenientes. Nesse contexto, apresenta o estado da arte sobre o lodo férrico com as possibilidades de reutilização.

O **Capítulo 3** apresenta, inicialmente, o conteúdo do artigo *From wasted ferric sludge to valuable waste: a systematic review using the knowledge development process-constructivist method* publicado no periódico *Environment, Development and Sustainability* e que retrata, de maneira quanti-qualitativa, o panorama dos estudos que avaliaram as alternativas de reutilização do lodo férrico em processos de tratamento oxidativos avançados. Posteriormente, foi realizado um levantamento sistemático complementar com vistas a obter informações específicas acerca dos estudos relativos à utilização do lodo férrico em processos eletroquímicos de oxidação avançada.

O **Capítulo 4** evidencia efetivamente os resultados experimentais da utilização do lodo férrico como agente catalisador em tecnologias eletroquímicas visando o tratamento do lixiviado, e que ensejou o artigo intitulado: *Reuse of sludge from photo-Fenton process and further application as a catalyst in electrochemical processes for the treatment of landfill leachate* publicado no periódico *Waste Management*.

O **Capítulo 5** exhibe as considerações finais e as perspectivas futuras relacionadas ao tema da pesquisa.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

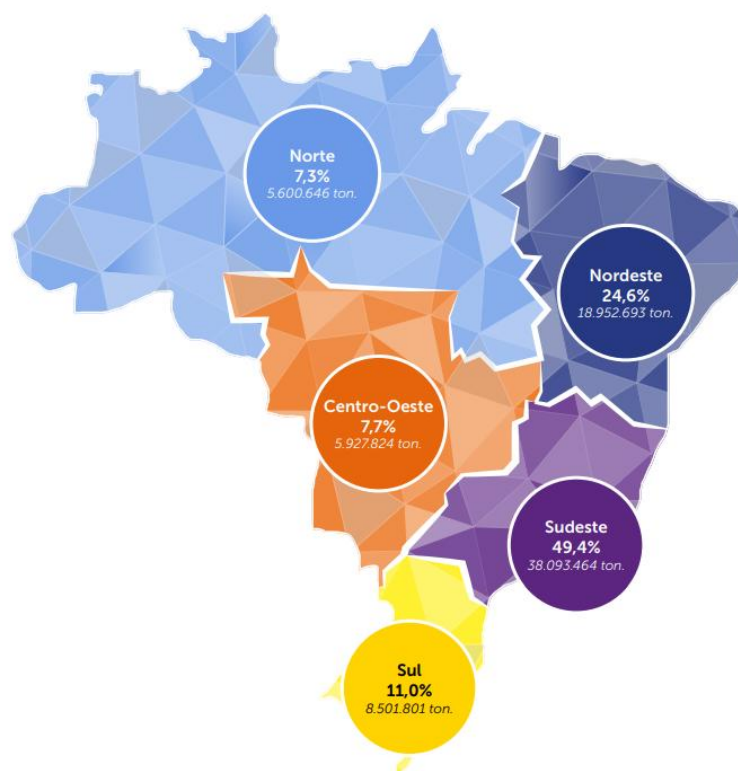
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Segundo o relatório Global Waste Management Outlook 2024 a geração de resíduos sólidos deve crescer de 2,1 bilhões de toneladas anuais para 3,8 bilhões de toneladas até 2050 (ISWA, 2024). No âmbito nacional, de acordo com os dados do último Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil estima-se que o brasileiro tenha gerado uma média de 1,04 kg de resíduos sólidos urbanos (RSU) por dia em 2022 e considerando a população divulgada pelo Censo Demográfico 2022, calcula-se um total aproximado de 77,1 milhões de toneladas de RSU geradas no país (ABREMA, 2023), ou seja, um quantitativo vultoso que deve ter uma destinação ambientalmente adequada.

Regionalmente e nos moldes dos anos anteriores, a região com maior geração de resíduos continua sendo a Sudeste, com cerca de 104 mil toneladas diárias de RSU, o que representa aproximadamente 50% da geração nacional. Em contrapartida, a região que menos contribui para o total nacional é a Norte, responsável pela geração de 15 mil toneladas diárias, o que equivale a 7,3% dos RSU do país, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil por região



Fonte: ABREMA (2023).

A produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) está diretamente relacionada ao desenvolvimento da atividade humana, com isso, a urbanização, a industrialização e o desenvolvimento de tecnologias levam à geração de grandes volumes de RSU, que geralmente são dispostos em locais ambientalmente adequados conhecidos como aterros sanitários (Ye *et al.*, 2016).

2.2 ATERROS SANITÁRIOS

Desde a sanção da Lei de crime ambientais (Lei Federal nº 9.605/1998), a disposição de resíduos sólidos em lixões é considerada crime, pois em seu artigo 54, causar poluição pelo lançamento de resíduos sólidos em desacordo com leis e regulamentos é crime ambiental. Dessa forma, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei Federal nº 12.305/2010), determina que o aterro sanitário é a forma de disposição ambientalmente adequada para os rejeitos. Segundo a NBR 8419/1992 (ABNT, 1992) aterro sanitário consiste em:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário (ABNT, 1992, p. 1).

Segundo a Abrema (2023) no Brasil, a maior parte dos RSU coletados seguiu para disposição em aterros sanitários, com 43,8 milhões de toneladas enviadas para esses locais em 2022, superando a marca dos 60% dos resíduos coletados que tiveram destinação adequada no país. Por outro lado, áreas de disposição inadequada, incluindo lixões e aterros controlados, ainda estão em operação e receberam quase 40% do total de resíduos coletados.

Embora esse método de disposição conte com todos os elementos de proteção ambiental a saber: sistema de impermeabilização de base e laterais, sistema de coleta e drenagem de líquidos percolados, sistema de drenagem superficial, sistema de coleta e tratamento dos gases, sistema de recobrimento diário e cobertura final, sistema de tratamento de lixiviados e constante monitoramento, o aterro sanitário gera subprodutos altamente prejudiciais ao meio ambiente, como é o caso do lixiviado.

2.2.1 Lixiviado

Nos aterros sanitários, os processos de degradação dos resíduos sólidos dão origem ao chorume, e esse ao se misturar com a água pluvial de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento gera um efluente com potencial poluidor, chamado lixiviado que é caracterizado pela intensa cor escura, odor desagradável e elevada concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Sua composição é altamente variável e heterogênea, podendo conter compostos orgânicos dissolvidos, refratários, xenobióticos, ácidos graxos voláteis, macrocomponentes inorgânicos e metais pesados (Roudi *et al.*, 2021; Moravia *et al.*, 2011). Ainda segundo os autores esta composição varia significativamente de acordo com a composição dos resíduos recebidos, a idade do aterro e o clima.

A idade do aterro é o fator mais determinante na composição do lixiviado, uma vez que vários parâmetros mudam à medida que o aterro passa através das fases de estabilização. Durante a fase inicial do aterro, chamado fase ácida, o lixiviado apresenta baixo potencial hidrogeniônico (pH), altas concentrações de compostos orgânicos facilmente degradáveis e ácidos voláteis. Em aterros mais antigos, que estão na fase metanogênica, observa-se produção significativa de metano, o pH do lixiviado é alto e o material orgânico está presente como frações húmicas e fúlvicas (Wijekoon *et al.*, 2022).

De acordo com Mukherjee *et al.* (2015) esses poluentes, quando liberados em água afetam potencialmente diferentes organismos, levando a efeitos agudos, crônicos e/ou genotóxicos. O volume de lixiviado gerado está diretamente relacionado a fatores como precipitação, evapotranspiração, escoamento superficial, infiltração, intrusão de águas subterrâneas no aterro e grau de compactação dos resíduos (Renou *et al.*, 2008). Portanto, diferentes técnicas (revestimentos, camadas de impermeabilização e camadas de cobertura) são aplicadas a fim de controlar a entrada de água no aterro e, conseqüentemente, diminuir o volume de lixiviado gerado (Dajić *et al.*, 2016).

Atualmente, várias tecnologias estão disponíveis para o tratamento de lixiviados de aterros, visando atingir os padrões estabelecidos pela legislação. O tratamento do lixiviado pode ser realizado através de processos biológicos (lodo ativado, aeróbio e anaeróbio, lagoas de estabilização e filtros biológicos); processos físico-químicos (flotação, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química, ajuste de pH, oxidação química, troca iônica, eletroquímica, air stripping, filtração por membrana; processos oxidativos avançados e sistemas naturais (Webler; Mahler; Dezotti, 2018; Kamaruddin *et al.*, 2015; Raghab *et al.*, 2013; Renou *et al.*, 2008).

Entre os processos convencionais, os processos biológicos do lodo ativado são amplamente utilizados para a remoção eficiente de nutrientes e compostos orgânicos. No entanto, altas concentrações de nitrogênio e a presença de compostos refratários, caracterizados por alto peso molecular e estruturas complexas, afetam negativamente a eficácia deste tratamento (Ren *et al.*, 2017; Klein *et al.*, 2017).

Para um lixiviado de aterros jovens ou acetogênicos (< 5 anos) com pH em torno de 6,5, DBO₅/DQO > 0,3 e 80% dos compostos orgânicos representados por ácidos graxos voláteis a abordagem mais apropriada é um tratamento biológico. No entanto, para lixiviados com alta concentração de nitrogênio amoniacal e baixa biodegradabilidade (aterros antigos >10 anos), já na fase metanogênica com pH > 7,5, DBO₅/DQO < 0,10 e predominância de substâncias húmicas e fúlvicas, o processo físico-químico, possivelmente em combinação com tratamento biológico, é a abordagem mais adequada (Wijekoon *et al.*, 2022; Bhalla *et al.*, 2013; Renou *et al.*, 2008).

A busca por tecnologias eficientes para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários mais antigos vem se intensificando no intuito de obter efluentes finais que estejam em consonância com os padrões ambientais atuais (Costa *et al.*, 2019).

Contudo, tecnologias mais avançadas de tratamento de lixiviados tornam-se, muitas vezes, inviáveis em alguns países, devido por exemplo, ao alto custo de implantação e manutenção assim como os volumes de lixiviados a serem tratados (Souza Junior, 2022; Sprovieri, 2019; Orlando, 2014; Vital *et al.*, 2014). Desta maneira, faz-se necessário investigar tratamentos avançados alternativos que associem eficiência, custos e minimização de impactos ao meio ambiente.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nesse sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo aplicado como uma estratégia alternativa às tecnologias convencionais para tratamento de lixiviados (Oliveira *et al.*, 2019; Rocha *et al.*, 2013). Os POAs são caracterizados pela produção *in situ* de radicais hidroxila (OH[•]), um dos mais poderosos oxidantes, que podem degradar as moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou até mesmo a mineralização completa em gás carbônico (CO₂), H₂O e íons inorgânicos (Costa *et al.*, 2018).

O radical hidroxila (OH[•]) é uma espécie muito reativa e não seletiva, que possui um elevado potencial de redução ($E^0 = 2,80$), ou seja, alta capacidade oxidativa quando comparado

aos demais oxidantes, o que faz com que ele atue na degradação de diversas moléculas orgânicas (Oliveira *et al.*, 2019).

Para Berberidou *et al.* (2017) os POAs ocorrem frequentemente sob condições operacionais controladas e são considerados promissores por associar a contribuição de fontes de energias renováveis (energia solar) em um processo que proporcionará a proteção ambiental. As principais vantagens no uso de POAs no tratamento de efluentes são (Metcalf; Eddy, 2016)

- Transformação química do composto alvo e não apenas transferência de fase;
- Geralmente a mineralização completa do composto alvo é obtida;
- Permitem transformar compostos refratários em produtos tratáveis por métodos mais econômicos, como por exemplo, tratamento biológico;
- Tratam compostos em baixas concentrações (na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água;
- Em muitos casos consomem menos energia que outros métodos (como a incineração).

Os POAs podem ser divididos, quanto ao mecanismo de gerar radicais hidroxilas, em químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos. Além disso, os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não irradiados. Nos sistemas heterogêneos existe a presença de catalisadores semicondutores (substâncias que catalisam a reação sem sofrerem alteração química), enquanto nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores na forma sólida. Contudo, como todo e qualquer processo os POAs apresentam algumas desvantagens conforme descrito por Ameta, 2018; Ribeiro *et al.*, 2015; Babuponnusami; Muthukumar, 2014 e Teixeira; Jardim, 2004, estando essas descritas abaixo:

- Em muitos casos, a mineralização do composto alvo não ocorre de forma completa, e produtos de degradação podem ser formados, estando em sua forma ativa e apresentando toxicidade maior que o composto alvo;
- Necessidade de separação do catalisador da fase líquida após o tratamento;
- A taxa de oxidação química do composto alvo é limitada pela taxa de geração de $\text{OH}^\bullet$;
- Em efluentes contendo matéria orgânica, carbonatos, e bicarbonatos, por exemplo, os radicais $\text{OH}^\bullet$ podem ser sequestrados por essas substâncias, diminuindo a eficiência do processo.

Ademais, a aplicação de POAs no tratamento de efluentes é bastante ampla e abrange o tratamento de efluentes industriais (têxtil, galvanoplastia, agroquímicos), efluente hospitalar, remoção de agentes patógenos e persistentes, desreguladores endócrinos, resíduos de medicamentos e microcontaminantes orgânicos, como pesticidas, e metais potencialmente tóxicos (Chagas, 2022; Comninellis *et al.*, 2008).

2.3.1 Processo foto-Fenton

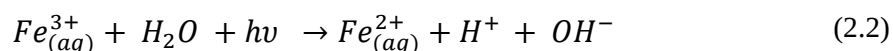
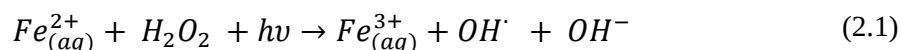
Conforme já mencionado as águas residuárias industriais contêm frequentemente substâncias tóxicas ou compostos de difícil degradação que permanecem inalterados nos sistemas de tratamento convencionais. Nesse contexto, os POAs têm o potencial de remover esses tipos de poluentes operando à temperatura e pressão ambiente sobre a ação dos radicais hidroxila (Mohedano *et al.*, 2014). Entre estes processos, destaca-se o Fenton adequado para tratar uma ampla variedade de efluentes industriais (químicos, farmacêuticos, papel e celulose, têxtil, alimentícia, e lixiviados de aterros sanitários) (Pawar; Gawande, 2015).

2.3.1.1 Química do processo

Esse processo implica na geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por meio de sais de ferro (Fe^{+2}) na solução em pH ácido. O processo Fenton torna-se atraente uma vez que o ferro é um elemento abundante na litosfera e o peróxido de hidrogênio, quando decomposto, não causa danos ao meio ambiente, além disso, requer condições operacionais e equipamentos relativamente simples (Costa *et al.*, 2018).

Dias *et al.* (2014) destacam que é importante que o pH desse sistema seja ácido (≈ 3) e mantido como tal, uma vez que os sais ferrosos se precipitam em condições próximas à neutralidade podendo assim, comprometer a eficiência do tratamento. Para o sucesso das reações de Fenton, os seguintes parâmetros devem ser estudados: concentração de peróxido de hidrogênio, sais ferrosos e o pH do sistema.

Starling (2016) relata que nos sistemas foto-Fenton é adicionada uma fonte de luz sob os sistemas Fenton, seja ela artificial ou natural, a fim de aumentar a taxa de degradação dos poluentes. A partir dessa irradiação é alcançada uma regeneração do íon ferroso por meio da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}), devido às reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação com substratos orgânicos e, ainda, a fotólise primária do H_2O_2 , conforme observado nas Equações 2.1 e 2.2.



Ribeiro *et al.* (2015) afirmam ainda que a grande importância da radiação (solar ou artificial) está na promoção da fotólise do Fe^{3+} ou dos seus complexos pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo os íons férricos ao número de oxidação inicial (Fe^{+2}), os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (Chong *et al.*, 2010). Com isso, o foto-Fenton apresenta uma taxa de degradação de compostos orgânicos superior ao Fenton, visto que quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo.

O sistema foto-Fenton pode ser homogêneo ou heterogêneo de acordo com a fonte de ferro adicionada. No sistema heterogêneo, o Fe^0 , sólido e imobilizado em uma superfície-suporte, é utilizado no sistema. A reação de oxidação da matéria orgânica ocorre nos sítios-ativos presentes na superfície-suporte. Ao final da reação, os produtos formados desprendem-se dos sítios-ativos e esses são utilizados sucessivamente na degradação de outras moléculas presentes no sistema (Dalrymple *et al.*, 2010). Logo, as propriedades dessa superfície sólida interferem na interação poluente-reagente (Soon; Hameed, 2011). Já no sistema homogêneo, sais ferrosos se dissociam no meio gerando espécies de ferro hidroxiladas e a interação depende apenas da reação entre o radical oxidante e os compostos a serem degradados (Carneiro; Nogueira; Zaroni, 2007).

2.3.1.2 Estudos aplicando o processo foto-Fenton em lixiviados de aterros sanitários

Silva *et al.* (2017) propuseram uma metodologia para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários composta por uma pré-oxidação biológica por meio de lagoas aeróbias seguida de uma fotooxidação através da reação foto-Fenton combinando luz solar e artificial, tudo isso ajustado em escala de piloto bem como avaliado os custos inerentes do processo. Os autores relataram que o H_2O_2 foi o reagente que mais contribuiu ao custo final do tratamento (~ 42%), enquanto o ácido sulfúrico e ferro ferroso foram os produtos químicos com menos contribuição (~ 1%). Ademais, a combinação da energia solar com a radiação artificial, considerando as necessidades energéticas do ano, mostrou-se a melhor alternativa para tratar 100 m³/dia de lixiviado visando um valor de DQO menor que 150mg/L.

Lucena *et al.* (2019) visaram otimizar o processo foto-Fenton solar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar) no pós-tratamento de lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário metropolitano de João Pessoa/PB, Brasil. Neste estudo a autora alcançou porcentagens de remoção de 80,99%, 97,10% e 97,25% referentes aos indicadores de DQO, cor e turbidez, respectivamente.

Colombo *et al.* (2019a) investigaram o desempenho da redução de poluentes em lixiviados de aterros sanitários combinando processos foto-Fenton e biológicos. Eles relataram que após a aplicação do processo biológico convencional, foram obtidas remoções de $87 \pm 2\%$ e $84 \pm 2\%$ para DQO e DBO_5 , respectivamente. Os referidos autores indicaram ainda que, para o processo foto-Fenton com o efluente em questão as condições otimizadas de tratamento foram (3400 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, 80 mg Fe^{2+}/L , $\text{pH} = 2,40$ e 120 min de exposição à radiação solar), alcançando remoções de $89 \pm 3\%$ de DQO e $75 \pm 1\%$ de DBO_5 , contudo, ambos os processos de forma isolada ainda não atingiam os padrões de lançamento. Assim, o processo foto-Fenton otimizado foi então combinado com o processo biológico, alcançando uma remoção de 98% de DQO e DBO_5 , atendendo assim aos padrões restritivos de lançamento de efluentes em corpos d'água receptores.

Colombo *et al.* (2019b) avaliaram a toxicidade de amostras de lixiviado de aterro brutas e após tratamento por foto-Fenton e verificaram que além de reduzir os parâmetros DQO e DBO_5 até níveis de descarte, reduziu de forma eficiente a fitotoxicidade e a ecotoxicidade, sendo o processo ambientalmente recomendado para o tratamento de lixiviado de aterro.

Napoleão *et al.* (2018) relatam que os processos oxidativos avançados têm sido utilizados no tratamento de efluentes para degradar compostos persistentes no ambiente, mesmo após passarem pelo tratamento convencional.

Batista (2016) avaliou a eficiência do processo foto-Fenton solar na qualidade físico-química e toxicológica final do lixiviado proveniente do sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP) usando um fotorreator em escala piloto. Tal estudo revelou elevadas eficiências de remoção de cor (87,5%), DQO (81,7%) e recalcitrância, em termos de DBO_5/DQO (que aumentou de 0,12 para 0,32) e redução de compostos aromáticos (A_{254} : 87,1% e A_{280} : 87,74%). Além disso, reduziu em 76% a elevada fitotoxicidade do lixiviado sobre a espécie *Lactuca sativa* (alface), em termos de concentração efetiva mediana (CE_{50}). O autor concluiu que o processo Foto-Fenton solar foi eficiente quando aplicado em escala piloto, sendo este uma alternativa interessante de pós-tratamento na redução de DQO, cor, recalcitrância e toxicidade do lixiviado.

2.4 LODO FÉRRICO

Apesar das vantagens e excelentes respostas relacionadas a eficiência do tratamento de efluentes recalcitrantes, a aplicação da reação Fenton em escala industrial ainda é encarada com certo receio, devido, sobretudo, ao grande potencial para geração de lodo decorrente da precipitação de íons Fe^{3+} como hidróxido e que requer especial atenção na sua disposição. Essa formação de lodo é oriunda do excesso de ferro dissolvido na solução (Gao *et al.*, 2022; Ghernaout *et al.*, 2020; Bello; Raman; Asghar, 2019; Jain *et al.*, 2018).

Sob o ponto de vista ambiental e econômico, a geração de lodo na indústria é um inconveniente, uma vez que é necessário buscar fins adequados a esse resíduo para que não se converta em passivo ambiental e assim onerar mais custos ao processo (Mahtab *et al.*, 2021; Araujo, 2008). Por estas razões, o desenvolvimento de uma tecnologia de disposição de lodo ou iniciativas de reutilizá-lo de forma sustentável faz-se necessária.

De acordo com a literatura, são produzidos aproximadamente 40 –180 mL de lodo de Fenton por cada litro de água residuária tratada que equivale a um custo de tratamento de aproximadamente 1 – 2 €/m³ de água residuária (Di Iaconi *et al.*, 2010).

A geração de lodo aumenta o risco iminente de poluição, que pode ser resolvida pela remediação e reciclagem do lodo. No entanto, essa remediação de lodo aumenta o custo em até 30% - 35% do custo total de trabalho no tratamento de águas residuárias (Neyens; Baeyens, 2003). Embora alguns estudos relatem que o lodo gerado é facilmente decantável, pode ser desaguado devido à sua alta densidade, e tem uma velocidade de sedimentação eficiente que não requer condicionamento adicional (Bolobajev *et al.*, 2014; Kattel *et al.*, 2016; Klein *et al.*, 2017), ainda a caracterização físico-química do lodo de Fenton e pesquisas relacionadas são limitadas.

A disposição final do resíduo do lodo demanda cuidados específicos de modo a garantir a proteção ao meio ambiente e à saúde pública (Zhang *et al.*, 2017). Entre as principais opções de disposição de lodo no ambiente encontram-se: disposição no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação); disposição em aterro e conversão termoquímica (Cao, Pawłowski; 2012; Folgueras *et al.*, 2013).

Contudo, elevadas concentrações de contaminantes presentes como por exemplo, metais e patógenos, podem contribuir para a contaminação do solo e da produção agrícola inviabilizando assim a disposição no solo. Há uma tendência mundial no sentido de proibir a disposição do lodo em aterros sanitários, devido à vários problemas como a poluição das águas subterrâneas, lixiviação, emissão de metano e contaminação dos solos. Além disso, competem

com os resíduos sólidos, acarretam em mais custos de manutenção e necessitam de locais adequados para sua disposição (Rocha *et al.*, 2016; Batistella, 2015).

A conversão termoquímica do lodo tem por objetivo sua utilização na forma de energia (Fonts *et al.*, 2012). Fornece uma abordagem alternativa para a reutilização do lodo e compreende processos como pirólise, torrefação, liquefação, gaseificação e carbonização hidrotérmica (HTC) (Bien; Wystalska, 2015), no entanto, apresenta problemas relativos à grande quantidade de energia necessária para alcançar altas temperaturas, altos custos com as instalações e a necessidade de equipamentos para o controle das emissões de material particulado e de gases (Khiari *et al.*, 2004). Portanto, a iniciativa de reutilizar o lodo é certamente necessária tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico.

É oportuno destacar que foi observado na literatura recomendações de estudos sobre a caracterização bem como possibilidades de aproveitamento do lodo gerado a partir das reações de Fenton, conforme verificado em trabalhos de Pereira (2018), Leifeld *et al.* (2018), Lucena *et al.* (2019), Starling (2016) e Diniz (2015).

2.4.1 Alternativas de reutilização

Gao *et al.* (2022) realizaram um levantamento detalhado das abordagens sustentáveis relacionadas aos sistemas de reutilização de lodo Fenton, totalizando 06 (seis) alternativas, reduzindo simultaneamente o custo geral do processo e a geração de poluição secundária, estando essas descritas na Figura 2.

Quanto a reutilização como coagulante, os íons férricos e sulfato férrico polimérico são floclulantes comumente usados no tratamento de efluentes (Zhang *et al.*, 2010; Ge *et al.*, 2020), dessa forma, como a composição do lodo de Fenton é principalmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e pode ser dissolvida como Fe^{3+} em um ambiente ácido, logo, alguns pesquisadores tentam converter o resíduo sólido de lodo de Fenton em floclulante para realizar a redução e a utilização de recursos do lodo de Fenton. Yoo, Cho e Ko (2001) afirmaram que o lodo férrico pode ser reutilizado como aditivo para melhorar a pré-coagulação de águas residuais antes do tratamento via Fenton.

Figura 2 - Alternativas de reutilização do lodo férrico



Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2022).

No que concerne a reutilização do lodo de Fenton como fonte de ferro foram verificados os estudos de Bolobajev *et al.* (2014), Kattel *et al.* (2016) e Klein *et al.* (2017), evidenciando que o sistema de lodo reutilizado podem ser classificados em duas categorias: sistema lodo/H₂O₂ e sistema Fe²⁺/lodo/H₂O₂. No sistema lodo/H₂O₂, o ambiente ácido geralmente leva à dissolução do ferro na superfície do lodo de Fenton e o mecanismo de dissolução pode ser atribuído principalmente aos três tipos seguintes: protonação, complexação e redução.

O mecanismo de protonação é provável que o H⁺ na solução aquosa reaja com a ligação OH na superfície do lodo para quebrar a ligação O-Fe e o Fe³⁺ se dissolva. A dissolução do ferro por complexação envolve a fixação de um ligante complexante na superfície do oxihidróxido férrico, resultando assim na dissolução do ferro (Kattel *et al.*, 2016).

Em relação a reutilização como catalisador heterogêneo sintético/adsorvente Gao *et al.* (2022) destacaram que, em geral, todos os processos Fenton-like seguem a adsorção e depois a oxidação catalítica, exigindo assim a otimização do desempenho da adsorção e a aplicação de adsorvente à base de lodo de Fenton para determinar os diferentes oxidantes ativadores nos processos Fenton-like.

É válido mencionar que a remoção de poluentes orgânicos e metais pesados geralmente é alcançada por adsorção devido à sua operação simples, boa seletividade e devido à vasta disponibilidade de adsorventes renováveis, como materiais carbonosos, materiais minerais e materiais metálicos (Ighalo; Adeniyi, 2020; Zhu, Shen; Luo, 2020). A boa estrutura de poros,

alta área de superfície especial e ricos grupos funcionais de biocarvão sugerem sua aplicabilidade como adsorventes para remoção de contaminantes (Yi *et al.*, 2020). Todavia, destaca-se que o posterior destino desse material pode ser considerado um interveniente, uma vez que, neste processo ocorre apenas transferência de fase.

Baseados nos efeitos notáveis do lodo tradicional no tratamento de águas residuárias para remoção de poluentes orgânicos e de metais pesados por adsorção (Fan *et al.*, 2016; Yoon *et al.*, 2017), os pesquisadores desde então começaram a converter o lodo de Fenton em adsorventes, particularmente aplicando tratamentos térmicos para transformar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e substâncias orgânicas em óxido de ferro e material de carbono para remoção de poluentes (Tong *et al.*, 2021). Contudo, deve-se atentar ao consumo energético requerido para esta conversão, haja vista que, pode ser um impasse em escala industrial.

Em virtude do teor relativamente alto de matéria orgânica e ferro, o lodo de Fenton foi selecionado para sintetizar catalisador/biocarvão heterogêneo via pirólise ou carbonização hidrotérmica (Zhang *et al.*, 2017; Shen *et al.*, 2020a; Shen *et al.*, 2020b; Belete *et al.*, 2021). Sheu e Weng (2001) verificaram que o lodo férrico mostrou-se eficaz para a degradação de fenol em solução aquosa pelo processo à base de Fenton ao longo de nove ciclos de reutilização.

Para Gao *et al.* (2022) além de participar da reação de Fenton e do catalisador sintético heterogêneo, alguns pesquisadores descobriram que o lodo férrico também pode ser usado como agente condicionador de lodo, acceptor de elétrons durante a digestão anaeróbica, e potencial fertilizante de fósforo. Xu *et al.* (2019) combinou o lodo de ferro Fenton e $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para produzir um material, que melhorou a desidratação do lodo de esgoto por meio de tratamento hidrotérmico.

Wang, Zhao e Zhang (2018, 2019) introduziram o lodo contendo ferro em um processo de digestão anaeróbica (DA) para aumentar a eficiência da digestão, bem como reduzir o poluente orgânico no lodo de Fenton e os resultados sugeriram que o desempenho do DA foi significativamente aprimorado, e mais de 70% da matéria orgânica foi removida do lodo de Fenton. Enquanto isso, quase metade do íon férrico foi reduzido a Fe^{2+} através do processo de digestão, o que sugere uma reciclagem de Fe entre o processo de oxidação DA e Fenton.

Wang *et al.* (2020) usaram biocarvão rico em ferro pirolisado do lodo de Fenton para adsorver fósforo da fase líquida do processo digestão anaeróbica, então o fósforo recuperado com biocarvão foi reutilizado como fertilizante em solo de jardim.

Frente ao exposto, observa-se que existem diversas possibilidades de reutilização de lodo férrico, no entanto, os estudos voltados a temática ainda são incipientes sendo necessário

aprimoramentos no que tange, especialmente, aos ciclos de reuso do catalisador heterogêneo advindo do lodo férrico.

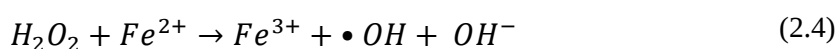
2.5 TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) atuam na degradação de compostos resistentes e tóxicos presentes na água, através da aplicação de uma corrente elétrica que por sua vez auxilia na eletrogeração *in situ* dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Essa tecnologia desponta como viável pelo emprego de um reagente limpo, o elétron, de fácil manuseio em relação aos equipamentos utilizados, seguro por operar em condições brandas (temperatura e pressão ambiente) e com alta eficiência energética (Oturán; Aaron, 2014).

O principal benefício da adoção dos métodos eletroquímicos consiste na dispensa de utilização de grandes quantidades de produtos químicos, em vez disso, a decomposição dos orgânicos é iniciada por transferências de elétrons na superfície do eletrodo (Seibert *et al.*, 2020).

Dentre os parâmetros operacionais dos processos eletroquímicos está o material anódico, concentração e natureza de contaminantes, densidade de corrente, condições fluidodinâmicas do reator, eletrólito suporte e condutividade, pH, temperatura, concentração de oxigênio, produção de espécies oxidantes. E quando se trata dos processos baseados na reação de Fenton, faz-se necessário também considerar o material catódico para geração de peróxido de hidrogênio *in situ* (Crispim *et al.*, 2023).

No processo eletro-Fenton, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é gerado pelo oxigênio reduzido na superfície do cátodo conforme explicitado na Equação 2.3. Este é então convertido em $\bullet\text{OH}$ através de sua reação com Fe^{2+} (Equação 2.4). Contaminantes orgânicos podem então ser decompostos através de uma reação com $\bullet\text{OH}$, levando à mineralização e degradação (Equação 2.5). Simultaneamente, Fe^{2+} é regenerado pela redução direta de Fe^{3+} no cátodo, conforme Equação 2.6 (Cao *et al.*, 2020).



Nos últimos anos, tem-se observado um crescente número de estudos voltados a avaliação de catalisadores heterogêneos com aplicação à tecnologia eletro-Fenton (EF). Esse aumento é decorrente dos satisfatórios resultados desta aplicação frente as desvantagens do processo convencional (Ganiyu; Zhou; Martínez-Huitle, 2018; Poza-Nogueiras *et al.*, 2018). Este material eletrocatalítico apresenta benefício duplo haja vista que o material modificado pode ser utilizado como um cátodo e como um catalisador durante o processo de tratamento eletroquímico (Ganiyu *et al.*, 2017; Popescu *et al.*, 2018).

Minerais contendo ferro como a magnetita, pirita, goethita, entre outros, foram os catalisadores heterogêneos precursores comumente usados no processo EF devido à fácil acessibilidade e baixo custo (Barhoumi *et al.*, 2016; Labiadh *et al.*, 2015; Pouran *et al.*, 2014, Sun; Sun, Guo, 2021). A liberação de Fe^{2+} em solução e superfície de Fe (II) desses minerais propiciam à reação de Fenton. Partículas metálicas suportadas por nanopartículas de óxido de ferro (M), como $\text{M/Fe}_2\text{O}_3$, provaram ser um catalisador eficiente devido à interação entre partículas metálicas (Chen *et al.*, 2023).

Nos processos eletro-Fenton heterogêneos, espécies de Fe são ancoradas em catalisadores de ferro heterogêneos, o que minimiza a lixiviação de Fe^{2+} livre, reduzindo significativamente a geração de lodo férrico. Eles também podem trabalhar em condições de pH mais amplas quando comparado aos processos homogêneos e ainda possuem a capacidade de reutilizar os catalisadores. Além disso, processos eletro-Fenton heterogêneos geralmente consomem menos H_2O_2 por mol de contaminante degradado, contudo, sua taxa de reação é geralmente muito mais lenta do que processos eletro-Fenton homogêneos (Yao *et al.*, 2022).

Na Tabela 1 estão reunidas informações gerais de trabalhos que utilizaram materiais à base de ferro (minerais de ferro ou óxidos de ferro, ferro de valência zero, materiais multimetálicos à base de ferro e materiais à base de ferro suportados) em sistemas Fenton/eletro-Fenton heterogêneo para tratamento de distintas matrizes aquosas. Nela, podem ser observados os catalisadores utilizados, o processo empregado, a matriz aquosa a ser tratada assim como a eficiência do processo de tratamento.

Tabela 1 – Trabalhos científicos que utilizaram materiais à base de ferro em sistemas Fenton/eletro-Fenton heterogêneo no tratamento de distintas matrizes aquosas

Autores	Processos	Catalisadores	Matriz aquosa	Eficiência do Tratamento
Muzenda <i>et al.</i> (2023)	Eletro Fenton heterogêneo	Nanopartículas de magnetita revestidas com polietilenoglicol	Sulfametoxazol	80% de degradação em 60'
Ye <i>et al.</i> (2022)	Fenton heterogêneo	Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃	Azul de metileno	98,3% de degradação em 3'
Hajiahmadi <i>et al.</i> (2022)	Eletro Fenton heterogêneo	Magnetite Hematita	Paclitaxel	85% de degradação em 60' 35% de degradação em 60'
Wang <i>et al.</i> (2022)	Fenton heterogêneo	Magnetita	Corante azo RY3	99,6% de degradação em 40'
Ghanbari <i>et al.</i> (2021)	Eletro-Fenton heterogêneo assistido por ultrassom (US)	Hematita	Paracetamol	98,9% de degradação em 60'
Zhang <i>et al.</i> (2019)	Fenton heterogêneo	Magnetita	Efluente de indústria têxtil	53,6% de remoção de DQO em 180'
Ben Hafaiedh <i>et al.</i> (2018)	Eletro Fenton heterogêneo	Magnetita	Acid Red 18	81% de remoção de COT em 180'
Guo <i>et al.</i> (2018)	Fenton heterogêneo	Lodo de fenton seco hematita	Rhodamina B (RhB)	10% de degradação em 100' 99% de degradação em 100'
Tony <i>et al.</i> (2018)	Fenton-like	Hematita	Fenol	98% de degradação em 20'
Nidheesh <i>et al.</i> (2014)	Eletro Fenton heterogêneo	Magnetita	Rhodamine B (RhB)	97,3% de degradação em 180'

Fonte: Autora (2024).

2.5.1 Processos eletroquímicos com formação de produtos de alto valor agregado

A oxidação de diversos compostos orgânicos leva principalmente à formação de diversos subprodutos, que podem ser aromáticos ou não, sendo os ácidos carboxílicos os últimos (Santos *et al.*, 2023). Por exemplo, a reação de alcoxilação ocorre quando radicais superóxido e hidroxila atacam o centro de carbono deficiente em elétrons formado na região do ânodo. Esse processo leva à hidroxilação e formação de uma variedade de compostos orgânicos, como álcoois, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos, entre outros (Ganiyu *et al.*, 2022).

Nessa perspectiva, a interação do radical $\bullet\text{OH}$ com a matéria orgânica gera intermediários, que são subsequentemente oxidados, resultando na abertura de anéis aromáticos e na formação de uma série de ácidos carboxílicos. Ao longo do tempo, vários ácidos carboxílicos de cadeia curta, como oxálico, málico, fórmico, pirúvico, acético, entre outros, podem ser produzidos no eletrodo de BDD. Esses compostos geralmente requerem tempos de destruição mais longos devido à sua menor reatividade com o radical $\bullet\text{OH}$, o que demanda tratamentos mais prolongados. Nesse contexto, o controle eficiente das variáveis do processo é fundamental para o sucesso da eletro-conversão utilizando BDD (Boye; Dieng; Brillas, 2002; Liu; Kim; Korshin, 2022; Quiroz *et al.*, 2014).

Esses ácidos carboxílicos são considerados produtos químicos de alto valor agregado, abrindo caminho para o novo paradigma de "do resíduo ao recurso" na gestão de resíduos orgânicos e tratamento de águas residuais, em substituição ao conceito tradicional de "reduzir e eliminar resíduos e subprodutos" (DI MARINO *et al.*, 2019; Medeiros *et al.*, 2022).

Outra vertente promissora é a produção do gás hidrogênio através da eletrólise. O gás hidrogênio ganhou um interesse notável nos últimos anos devido à sua capacidade de ser produzido a partir de fontes limpas e de funcionar como um transportador de energia. É uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis, por não emitir gases do efeito estufa durante o processo de combustão. Pode ser utilizado em células de combustível para gerar calor e eletricidade (Lin *et al.*, 2012). Além disso, o hidrogênio molecular contém o maior valor calorífico entre os combustíveis gasosos conhecidos por unidade de massa de 143 GJ/ton, enquanto o gás natural é de apenas 44,2 GJ/ton (Show *et al.*, 2011; Barghash *et al.*, 2022).

Existem muitos métodos para produzir hidrogênio, que diferem a depender da fonte de energia. Os métodos termoquímicos liberam hidrogênio de combustíveis orgânicos como gás natural e carvão por meio de aquecimento e reações químicas. Os métodos eletroquímicos como a eletrólise usam eletricidade para dividir a molécula de água (H_2O) em hidrogênio e oxigênio. Quando esse processo é alimentado por fontes de energia renovável, como solar ou

eólica, o hidrogênio gerado é classificado como hidrogênio verde. Por fim, os métodos biológicos dependem dos processos biológicos de fotólise e fermentação dos microrganismos para produzir biohidrogênio (Hu, 2021).

Abordando especificamente os métodos eletroquímicos tem-se que uma maneira de produzir H_2 com menor consumo de energia e maior benefício econômico é aliar o emprego de fontes renováveis e de molécula orgânica no compartimento anódico em vez de água limpa (como em dispositivos convencionais de separação eletrolítica de água). Esta abordagem híbrida foi descrita por Guenot *et al.* (2015): o uso de compostos orgânicos modelo com uma estrutura simples como analitos de sacrifício provou ser uma boa maneira de dividir a água de forma mais eficiente, usando menos energia. Complementarmente, esta solução se torna ainda mais atrativa, do ponto de vista ambiental, quando são utilizadas águas residuais, efluentes reais ou matrizes ambientais mais complexas (Cardozo *et al.*, 2022).

Essa estratégia híbrida de substituição da reação de evolução de oxigênio por um processo de oxidação eletroquímica orgânica utilizando efluentes reais (Santos *et al.*, 2023; Martínez-Huitle *et al.*, 2023; Martínez-Huitle; Panizza, 2018) representa um conceito emergente para a produção e recuperação de produtos de valor agregado e fontes de energia a partir de águas residuais (Santos *et al.*, 2020; Cardozo *et al.*, 2022) além de contribuir para o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, notadamente ODS 6 (Água Potável e Saneamento), ODS 7 (Energia Acessível e Limpa) e ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima).

Nesse contexto, o emprego de soluções com álcoois, amina, aldeído e uréia vem chamando atenção na produção de hidrogênio, por exigir um menor potencial, alcançando uma redução no consumo energético de aproximadamente 30% se comparado a eletrólise da água (Sun; Ding, 2020).

Segundo Oliveira *et al.* (2023) o uso de células eletroquímicas divididas para produzir hidrogênio simultaneamente e converter águas residuais em produtos de maior valor agregado ainda apresentam estudos incipientes.

2.6 ECONOMIA CIRCULAR

A essência da abordagem da pesquisa representa uma excelente alternativa para impulsionar a economia circular, na qual os resíduos são tratados e transformados em recursos que podem ser reintegrados à economia como produtos de valor agregado ou matérias-primas

(Stahel, 2016). Associado a isto, à possibilidade de conversão do efluente, a partir de processo eletroquímico, em compostos de valor agregado, como combustíveis, produtos químicos ou outros materiais de interesse industrial emerge como uma estratégia promissora para a valorização desses materiais.

Importa esclarecer que o conceito de economia circular emerge como uma oposição ao tradicional sistema linear, no qual, da extração de matérias primas virgens à disposição de resíduos, impactos ambientais são ignorados ao longo de toda cadeia e o potencial energético é desperdiçado na forma de poluição, dessa maneira, a economia circular trabalha para que os processos industrializados internalizem soluções efetiva buscando um processo produtivo sustentável em circuito fechado, de modo a otimizar o uso dos recursos e possibilitar ciclos contínuos de reconversão (Sauvé; Bernard; Sloan, 2016; Oliveira; França; Rangel, 2019).

Este conceito baseia-se em três princípios fundamentais: A eliminação do conceito de resíduo, o uso de energias com fontes renováveis e a gestão do uso da água que promova ecossistemas saudáveis e respeite os impactos locais (Macarthur, 2013).

A economia circular visa, portanto, possibilitar um ideal aproveitamento e reaproveitamento sistemático de produtos industrializados, bens duráveis e não-duráveis, desde a etapa de concepção de projeto, até mesmo após a sua reutilização. Pretende ainda oferecer alternativas significativas, minimizando a demanda pela extração de recursos naturais destinados a matéria-prima utilizada nos mais variados processos produtivos de fabricação (Abdalla; Sampaio, 2018).

Nessa perspectiva, propõe processos “saudáveis e circulares”, onde “resíduos são reintroduzidos como nutrientes”, desde o início da concepção de produtos ou de sistemas (Gejer; Tennenbaum, 2017).

Mediante o contexto, verifica-se que a implantação de uma economia circular é uma estratégia eficaz para alcançar alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), podendo-se citar a ODS 6 – Água Potável e Saneamento; ODS 7 – Energia Acessível e Limpa; ODS 12 – Consumo e Produção Sustentáveis; ODS 13 – Ação Contra a Mudança Global do Clima e ODS 15 – Vida Terrestre, haja vista que, alinha inovação, desenvolvimento econômico e sustentabilidade ambiental.

Além disso, ao adotar práticas de economia circular que, por sua vez, promove o uso eficiente de recursos, prolonga o ciclo de vida dos produtos reduzindo substancialmente a necessidade de extração de novas matérias-primas, além de diminuir o consumo de energia no processo produtivo e minimizar a geração de resíduos, tem-se um impacto positivo direto na

redução da pegada de carbono, que é uma medida da quantidade total de gases do efeito estufa (GEE) emitidos diretamente ou indiretamente por uma atividade, produto ou serviço.

Isto posto, restou evidente que a economia circular, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e a pegada de carbono estão intrinsicamente conectados, visto que, a transição para um modelo econômico mais sustentável e eficiente pode reduzir drasticamente a emissão de GEE, contribuindo para o combate às mudanças climáticas e para o alcance de diversos ODS.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, F. A.; FREIRE SAMPAIO, A. C. Os novos princípios e conceitos inovadores da Economia Circular. **Entorno Geográfico**, n. 15, p. 82, 13 jul. 2018.
- AMETA, S. C. Introduction. In. AMETA, S. C; AMETA, R. (orgs.). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press, p. 1-12, 2018.
- ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 183 f. Tese (Doutorado em Ciências), Curso de Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS E MEIO AMBIENTE (ABREMA). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - Ano base 2022**. São Paulo, São Paulo, 2023.
- 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.
- BARGHASH, H. *et al.* Cost benefit analysis for green hydrogen production from treated effluent: The case study of Oman. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 10, 25 nov. 2022.
- BARHOUMI, N. *et al.* Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment. **Water research**, v. 94, p. 52–61, 1 maio 2016.
- BATISTA, M. M. **Eficiência do processo foto-Fenton solar em um fotorreator piloto no pós-tratamento do lixiviado do aterro sanitário metropolitano de João Pessoa**. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- BATISTELA, L. **Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel**. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- BELETE, Y. Z. *et al.* Facile activation of sludge-based hydrochar by Fenton oxidation for ammonium adsorption in aqueous media. **Chemosphere**, 273: 128526, 2021.
- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119-140, 2019.

- BEN HAFAIEDH, N. *et al.* Iron oxide nanoparticles as heterogeneous electro-Fenton catalysts for the removal of AR18 azo dye. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 16, p. 2146–2153, 15 jul. 2018.
- BERBERIDOU, C. *et al.* Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic oxidation and constructed wetlands. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 133-139, 2017.
- 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.
- BIEN, J. B., WYSTALSKA, K. Energy use of sewage sludge. **Przemysl Chemiczny**, v. 94(9), 1496-1499. 2015.
- BOLOBAJEV, J. *et al.* Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton based process in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, 255: 8–13, 2014.
- BRASIL. Lei Federal nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 03 de agosto de 2010.
- BRASIL. Lei Federal nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 13 de fevereiro de 1998.
- CAO, P. *et al.* Selective electrochemical H₂O₂ generation and activation on a bifunctional catalyst for heterogeneous electro-Fenton catalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, p. 121102, 15 jan. 2020.
- CAO, Y.; PAWŁOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657-1665, 2012.
- CARDOZO, J. C. *et al.* Photovoltaic Electrochemically Driven Degradation of Calcon Dye with Simultaneous Green Hydrogen Production. **Materials**, v. 15, n. 21, p. 7445, 1 nov. 2022.
- CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.
- CHAGAS, C. C. **Processos oxidativos avançado: revisão dos POA's aplicados ao tratamento de efluentes**. Trabalho De Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.
- CHEN, W. *et al.* Recent advances in application of heterogeneous electro-Fenton catalysts for degrading organic contaminants in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 14, p. 39431–39450, 1 mar. 2023.

CHRISTENSEN, T. H. *et al.* Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 119–202, jun. 1994.

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

CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

COLOMBO, A. *et al.* Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes. **Journal of cleaner production**, 214, 145–153. 2019a.

COLOMBO, A. *et al.* 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**, v. 54, n. 4, p. 269–276, 21 mar. 2019b.

COMNINELLIS, C. *et al.* Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769–776, jun. 2008.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. de S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 110–116, 2019.

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

CRISPIM, A. C. *et al.* Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. **Environmental Research**, v. 213, 1 out. 2022.

DAJIĆ, A. *et al.* Landfill design: need for improvement of water and soil protection requirements in EU Landfill Directive. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.1, 753–764. 2016.

DALRYMPLE, O. K. *et al.* A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 27–38, 2010.

DANTAS, E. R. B. *et al.* Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. **Environmental Technology**, v. 41, n. 20, p. 2637–2647, 2019.

DIAS, I. N. *et al.* P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, n. 0, p. 302–313, 2014.

DI IACONI, C. *et al.* A chemically enhanced biological process for lowering operative costs and solid residues of industrial recalcitrant wastewater treatment. **Water Research**, 44(12): 3635–3644, 2010.

DINIZ, L. M. **Avaliação do reagente de Fenton e foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar**. 82p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

FAN, S. *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, 220: 432–441, 2016.

FERRAZ, F. M., POVINELLI, J. Avaliação preliminar sobre a tratabilidade do lixiviado de aterros sanitários com baixa biodegradabilidade – ênfase no tratamento consorciado aeróbio com esgoto sanitário. **Limpeza Pública**, São Paulo, n. 89, p. 18-22, 2015.

FERREIRA, S. S. **Tratamento fotocatalítico de água de lavagem, sintética e real, de solo contaminado com ácido etilenodiamino-N, N'-dissuccínico (EDDS), cobre e zinco**. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FOLGUERAS, M.B.; ALONSO, M.; DÍAZ, R.M. Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge. **Energy**, v. 55, p. 426–435, 2013.

FONTS, I. *et al.* Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 781-2805, 2012.

GANIYU, S. O. *et al.* A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 7, p. 3655–3666, 14 fev. 2017.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 103–129, 5 nov. 2018.

GAO, L. *et al.* A review on sustainable reuse applications of Fenton sludge during wastewater treatment. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 16, n. 6, p. 1–12, 1 jun. 2022.

GE, J. *et al.* Challenges of arsenic removal from municipal wastewater by coagulation with ferric chloride and alum. **Science of the Total Environment**, 725: 138351, 2020.

GEJER, L., TENNENBAUM, C. Os 3 princípios da inovação circular do berço ao berço: ideia circular. São Paulo, 2017.

GHANBARI, F. *et al.* Insights into paracetamol degradation in aqueous solutions by ultrasound-assisted heterogeneous electro-Fenton process: Key operating parameters, mineralization and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118533, 1 jul. 2021.

GHERNAOUT, D.; ELBOUGHDIRI; N., GHAREBA, S. Fenton technology for wastewater treatment: dares and trends. **Open Access Library Journal**, v. 7, n. 1, p. 1-26, 2020.

GUENOT, B.; CRETIN, M.; LAMY, C. Clean hydrogen generation from the electrocatalytic oxidation of methanol inside a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of methanol concentration and working temperature. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 9, p. 973–981, 14 set. 2015.

GUO, S. *et al.* Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 441–448, 2018.

HAJIAHMADI, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A. An effective natural mineral-catalyzed heterogeneous electro-Fenton method for degradation of an antineoplastic drug: Modeling by a neural network. **Chemosphere**, v. 291, 1 mar. 2022.

HU, J. Comparisons of biohydrogen production technologies and processes. **Waste to Renewable Biohydrogen: Volume 1: Advances in Theory and Experiments**, p. 71–107, 1 jan. 2021.

IGHALO J O, ADENIYI A G. Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review. **Journal of Water Process Engineering**, 35: 101228, 2020.

INTERNATIONAL SOLID WASTE ASSOCIATION. **Global Waste Management Outlook 2024 – Beyond and Age of Waste, Turning Rubbish into a Resource – Key Messages**. IFAT Munich, 2024.

JAIN, B. *et al.* Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 3, p. 947-967, 2018.

KAMARUDDIN, M. A. *et al.* Sustainable treatment of landfill leachate. **Applied Water Science**, v. 5, n. 2, p. 113-126, 2015.

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 646–654, 2016.

KHIARI, B. *et al.* Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. **Desalination**, v. 167, p. 39-47, 2004.

KLEIN, K. *et al.* A pilot study of three-stage biological–chemical treatment of landfill leachate applying continuous ferric sludge reuse in Fenton-like process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 2, p. 541–551, 2017.

KULIKOWSKA, D., KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, 5981–5985. 2008.

LABIADH, L. *et al.* Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 34–41, 30 out. 2015.

LEIFELD, V. *et al.* Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. **Journal of environmental management**, v. 222, p. 284-292, 2018.

LIN, C. Y. *et al.* Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 20, p. 15632–15642, 1 out. 2012.

LIPPI, M. *et al.* State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. **Ciência e Natura**, v. 40, p. e78–e78, 27 mar. 2018.

LUCENA, L. G. *et al.* Multi-response optimisation of the solar photo-Fenton process for landfill leachate post-treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 151, p. 106-116, 2019.

MACARTHUR, F. E. Towards the Circular Economy Vol. 1: an economic and business rationale for an accelerated transition. **Ellen McArthur Foundation**, 2013.

MAHTAB, M. S., FAROOQI, I. H., KHURSHEED, A. Zero Fenton sludge discharge: A review on reuse approach during wastewater treatment by the advanced oxidation process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-14, 2021.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 328, p. 122430, 5 jul. 2023.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 62–71, 1 out. 2018.

MARTINS, C. L.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; COSTA, R. H. R. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, p. 401-410, 2010.

MAZIVILA, S. J. *et al.* A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two-and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, p. e00072, 2019.

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.

MOHEDANO, A. F. *et al.* Highly stable iron catalysts from sewage sludge for CWPO. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2359-2364, 2014.

MORAVIA, W. G. *et al.* Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–

1377, 2011.

MUZENDA, C. *et al.* Heterogenous electro-Fenton degradation of sulfamethoxazole on a polyethylene glycol-coated magnetite nanoparticles catalyst. **Chemosphere**, v. 339, 1 out. 2023.

NAPOLEÃO, D. C. *et al.* Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v. 75(581), p. 19-27, 2018.

NASCIMENTO, R. F. do (org.) *et al.* **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em 24/10/2019.

NEYENS E, BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, 98(1-3): 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V. *et al.* Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 4, n. 11, p. 5698-5708, 2014.

OLIVEIRA, F. R de; FRANÇA, S. L. B.; RANGEL, L. A. D. Princípios de economia circular para o desenvolvimento de produtos em arranjos produtivos locais. **Interações (Campo Grande)**, v. 20, p. 1179-1193, 2019.

OLIVEIRA, H. L. *et al.* Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: Green hydrogen and carboxylic acids. **Electrochemistry Communications**, v. 154, p. 107553, 1 set. 2023.

OLIVEIRA, L. G. *et al.* Uma revisão do uso de processos oxidativos avançados para descoloração de águas residuais de efluentes. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 26, p. 105-112, 2019.

ORLANDO, L. M. **Avaliação de desempenho da estação de tratamento de lixiviado da central de tratamento de resíduos da zona da mata – Juiz de Fora/MG**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

OTURAN, M., A., AARON, J.J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Review in Environmental Science and Technology**, 44:23, 2577-2641, 2014.

PAGANINI, W. Alternativas para a disposição final de lodos de estações de tratamento de água e estações de tratamento de esgotos. **Revista Saneas**, n. 32, p. 13-19, 2009.

PAWAR, Vrushali; GAWANDE, Sagar. An overview of the Fenton process for industrial wastewater. **IOSR-JMCE**, 2015.

PEREIRA, S. T. **Investigação de processos oxidativos avançados isolados e conjugados no tratamento de lixiviado bruto e antigo visando reuso.** 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

PEREIRA, S. T. *et al.* **Lixiviado bruto de aterro sanitário: análise da caracterização físico-química e proposição de um pré tratamento avançado.** In: 31º Congresso ABES 2021 - Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2021, Curitiba. Anais Eletrônicos 31º Congresso ABES 2021, 2021.

POPESCU, M. *et al.* Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 455–463, 1 jan. 2018.

POURAN, S. R. *et al.* Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

POZA-NOGUEIRAS, V. *et al.* Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts - A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 1 jun. 2018.

RAGHAB, S.M. *et al.* Treatment of leachate from municipal solid waste landfill. **HBRC Journal**, v.9, 187–192. 2013.

REN, Y. *et al.* Comparing young landfill leachate treatment efficiency and process stability using aerobic granular sludge and suspended growth activated sludge. **Journal of Water Process Engineering**, v.17, 161 - 167. 2017.

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

RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, fev. 2015.

ROCHA, M. C. V. *et al.* Quantification of viable helminth eggs in samples of sewage sludge. **Water Research**, 103, 245 – 255. 2016.

ROCHA, E. M. R. *et al.* Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, 5994–6006. 2013.

ROUDI, A. M. *et al.* Response Surface Methodology (RSM)-Based Prediction and Optimization of the Fenton Process in Landfill Leachate Decolorization. **Processes**, v. 9, n. 12, p. 2284, 2021.

RUIZ-DELGADO, A. *et al.* Advanced evaluation of landfill leachate treatments by low and high-resolution mass spectrometry focusing on microcontaminant removal. **Journal of hazardous materials**, v. 384, p. 121372, 2020.

SANTOS, E. V. DOS; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. The electro-refinery in organics: A new arising concept for valorization of wastes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 39, p. 101267, 1 jun. 2023.

SANTOS, J. E. L. *et al.* Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4-dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO₂, Sb-doped SnO₂ and Si/BDD anodes. Part 2: hydrogen production. **RSC Advances**, v. 10, n. 62, p. 37947–37955, 12 out. 2020.

SAUVÉ, S., BERNARD, S.; SLOAN, P. Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. **Environmental Development**, v.17, p. 48-56, 2016.

SEIBERT, D. *et al.* Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of The Total Environment**, v. 748, p. 141527, 15 dez. 2020.

SHEN, M. *et al.* Activation of persulfate for tetracycline degradation using the catalyst regenerated from Fenton sludge containing heavy metal: Synergistic effect of Cu for catalysis. **Chemical Engineering Journal**, 396: 125238, 2020a.

SHEN, M. *et al.* Recycling of Fenton sludge containing Ni as an efficient catalyst for tetracycline degradation through peroxymonosulfate activation. **Journal of Cleaner Production**, 268: 122174, 2020b.

SHEU, S.H.; WENG, H.S. Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction. **Water research**, v. 35, n. 8, p. 2017-2021, 2001.

SHOW, K. Y. *et al.* Production of Biohydrogen: Current Perspectives and Future Prospects. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**, p. 467–479, 1 jan. 2011.

SILVA, T. F. *et al.* An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. **Science of the Total Environment**, 576, 99-117. 2017.

SOUZA JUNIOR, L. **Tecnologias otimizadas para o tratamento de lixiviados com altas concentrações inorgânicas: estudo de caso do aterro sanitário de Bénac, França**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

SPROVIERI, J. A. S. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários por processo termomecânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

STAHEL, W. R. Circular economy - A new relationship with our goods and materials would save resources and energy and create local jobs. **Nature**, v. 531, p. 435–438, 2016.

STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e

Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1-16, 2011.

SUN, Y.; SUN, P.; GUO, W. Fluorescent probes for iron, heme, and related enzymes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, p. 213645, 15 fev. 2021.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**: caderno temático. Campinas, 2004. 83 p.

TONG, S. *et al.* Recycle of Fenton sludge through one-step synthesis of aminated magnetic hydrochar for Pb²⁺ removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, 406: 124581, 2021.

TONY, M. A. *et al.* Use of a Fenton-Like Process Based on Nano-Haematite to Treat Synthetic Wastewater Contaminated by Phenol: Process Investigation and Statistical Optimization. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 5, p. 2227–2235, 1 maio 2018.

VITAL, M.H.F. *et al.* Estimate of investments in landfills to meet targets established by the National Solid Waste Policy between 2015 and 2019. **BNDES Set.** 40, 43–92. 2014.

WANG, W. M. *et al.* A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation. **Water Cycle**, v. 3, p. 100–105, 1 jan. 2022.

WANG, H. *et al.* Phosphorus recovery from the liquid phase of anaerobic digestate using biochar derived from iron-rich sludge: A potential phosphorus fertilizer. **Water Research**, 174: 115629, 2020.

WANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y. Disposal of Fenton sludge with anaerobic digestion and the roles of humic acids involved in Fenton sludge. **Water Research**, v. 163, 2019.

WANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y. Sustainable Strategy for Enhancing Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Driving Dissimilatory Iron Reduction with Fenton Sludge. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2220–2230, 2018.

WEBLER, A. D.; MAHLER, C. F.; DEZOTTI, M. Tratamento de lixiviado por processos combinados: coagulação/floculação, air stripping, ozonização e lodo ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, p. 901-911, 2018.

WIJEKOON, P. *et al.* Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: risk, pollution potential, treatment and challenges. **Journal of Hazardous Materials**, 421: 126627, 2022.

XU, Z. X. *et al.* Dewatering of sewage sludge via thermal hydrolysis with amm.onia-treated Fenton iron sludge as skeleton material. **Journal of Hazardous Materials**, 379: 120810, 2019.

YAO, Y. *et al.* Bifunctional catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: a review. **Environmental Chemistry Letters**. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 dez. 2022.

YE, Z. *et al.* Effect of a solar photo-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, 51 - 60. 2016.

YE, G. *et al.* Magnetic sludge-based biochar derived from Fenton sludge as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degrading Methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 1 abr. 2022.

YI, Y. *et al.* Magnetic biochar for environmental remediation: A review. **Bioresource Technology**, 298: 122468, 2020.

YOO, H. C.; CHO, S. H.; KO, S. O. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 36, n. 1, p. 39-48, 2001.

YOON, K. *et al.* Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water. **Bioresource technology**, v. 246, p. 69-75, 2017.

ZHANG, H. *et al.* Hydrothermal synthesizing sludge-based magnetite catalyst from ferric sludge and biosolids: Formation mechanism and catalytic performance. **Science of the Total Environment**, v. 697, 2019.

ZHANG, Y. *et al.* Flue gas desulfurization by FeSO_4 solutions and coagulation performance of the polymeric ferric sulfate by-product. **Chemical Engineering and Processing**, 49 (8): 859–865, 2010.

ZHANG, H. *et al.* Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 1–8, 2017.

ZHU, L., SHEN, D., LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, 389: 122102, 2020.

CAPÍTULO 3

REVISÃO SISTEMÁTICA

CAPÍTULO 3 – REVISÃO SISTEMÁTICA

O presente capítulo é majoritariamente pautado no seguinte artigo de revisão: Vidal, I. C. de A.; Rocha, E. M. R.; Cahino, A. M.; Pereira, S. T.; Quirino, A. G. C.; Nascimento, R. C. do. From wasted ferric sludge to valuable waste: a systematic review using the knowledge development process-constructivist method. **Environment, Development and Sustainability**, v. 26, n. 6, p. 13665-13684, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03219-8>.

RESUMO

O presente artigo objetiva realizar de forma estruturada uma revisão sistemática, no período de 2015 a 2019, acerca das alternativas adotadas para transformar o lodo férrico em um recurso atrativo e viável. Para auxiliar nesse processo de construção do conhecimento foi utilizado o instrumento de intervenção Knowledge Development Process – Constructivist (*ProKnow-C*) no intuito de selecionar artigos relevantes, identificar as características dessas publicações e analisá-las criticamente. O portfólio bibliográfico final (PBF) obtido para o tema pesquisa ficou constituído por 15 artigos. O periódico de maior destaque dentro do PBF e das referências é o Chemical Engineering Journal enquanto que os artigos mais relevantes para o tema são os de: S. Guo *et al.* (2017) e H. Zhang *et al.* (2018). A alternativa mais frequente examinada nos artigos foi a transformação do lodo férrico em catalisador a ser utilizado na reação fenton heterogênea. Outra alternativa promissora foi o emprego do lodo férrico na digestão biológica anaeróbia como forma de enriquecer as bactérias redutoras de ferro e também utilização de catalisadores obtidos a partir da associação de biomassa pirolisada com lodo férrico. Verificou-se, em todos os artigos, ausência de utilização de radiação artificial UV ou aproveitamento de fontes renováveis de energia (energia solar) nos processos catalíticos, que caracterizam uma linha potencial de investigação de estudos futuros.

Palavras-Chave: Fenton, lodo férrico, reuso, *Proknow-C*

3.1 KNOWLEDGE DEVELOPMENT PROCESS – CONSTRUCTIVIST (PROKNOW-C)

O *ProKnow-C* foi criado em 2005 pelos pesquisadores do LabMCDA (Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão da Universidade Federal de Santa Catarina) diante da constatação da ausência de uma abordagem que orientasse o pesquisador na seleção de artigos relevantes e alinhados ao assunto de investigação, frente à diversidade de materiais disponíveis (Ensslin *et al.*, 2014).

É um método de revisão sistemática, que parte do interesse do pesquisador sobre um determinado tema, delimitando e definindo restrições intrínsecas ao contexto acadêmico (bases, palavras-chave, corte temporal, filtragens e critérios para inclusão ou exclusão de estudos), em

busca da construção do conhecimento com amplitude e rigor científico elevado (Ensslin; Ensslin; Pinto, 2013).

Nesse contexto, o *ProKnow-C*, por meio de um processo estruturado e por sua abordagem construtivista, é capaz de gerar no pesquisador o conhecimento necessário para, na sequência, orientá-lo em investigações do tema em foco que ofereçam contribuições científicas à comunidade (Ensslin *et al.*, 2015). Através desse processo o pesquisador constrói um portfólio bibliográfico, a partir da sua área de interesse, no qual, posteriormente são extraídas características dessas publicações (bibliometria), realizada análise sistêmica assim como indagações que podem ser investigadas constituindo-se como contribuições científicas à academia.

A bibliometria permite situar um país em relação ao mundo, uma instituição em relação a um país e cientistas individuais em relação às próprias comunidades científicas. Auxilia na identificação de tendências de crescimento do conhecimento em determinada área, dispersão e obsolescências de campos científicos, autores e instituições mais produtivos, e periódicos mais utilizados na publicação de pesquisas de determinada área do conhecimento (Soares *et al.*, 2016).

A análise sistêmica é um processo científico utilizado para proceder à análise crítica dos artigos do portfólio bibliográfico final a partir de pressupostos (lentes) que auxiliam na definição da questão principal da pesquisa, e assim, demonstrar as lacunas da literatura, e as ferramentas adotadas para atender aos anseios dos pesquisadores (Linhares *et al.*, 2019).

Quanto aos campos de pesquisa, os artigos que citam o *Proknow-C* abrangem áreas referentes a economia empresarial (Carvalho *et al.*, 2020; Marafon *et al.*, 2015), gestão pública (Caldatto; Bortoluzzi; Lima, 2020; Valmorbida *et al.*, 2011) engenharia (Loos; Merino; Rodriguez, 2016; Michelin; Lunkes; Bornia, 2020), ciências ambientais (Rosa *et al.*, 2012; Vian; Setti; Lima, 2020), educação (Valmorbida; Ensslin, 2017), ciência da computação (Perez *et al.*, 2019), entre outros.

Nesse sentido o artigo supracitado teve por objetivo realizar um levantamento das alternativas adotadas para transformar o lodo férrico resultante de processos oxidativos avançados, altamente poluentes, em um recurso valioso, utilizando uma ferramenta estruturada de revisão sistemática denominada *Knowledge Development Process – Constructivist (ProKnow-C)*.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Elaboração do Portfólio Bibliográfico

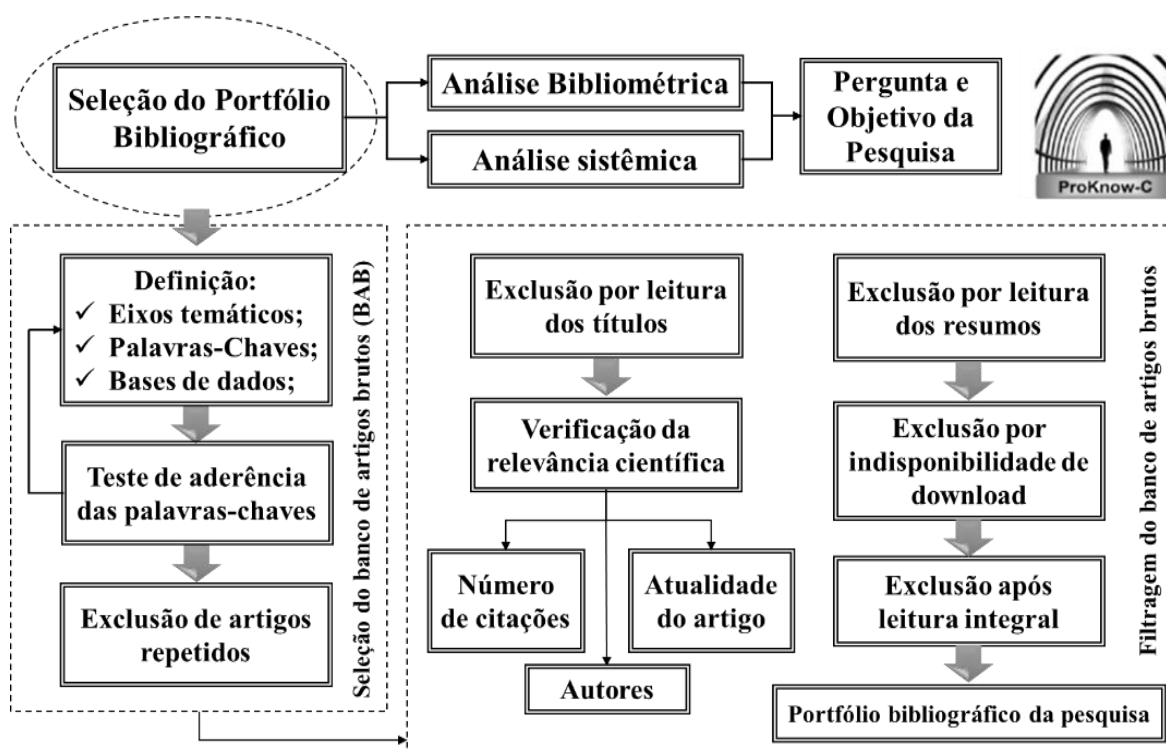
A fim de realizar um levantamento bibliográfico estruturado, capaz de mapear informações científicas de cunho comprovadamente relevantes acerca da temática referente a utilização do lodo férrico como recurso, foi utilizado como instrumento de intervenção o método *Knowledge Development Process-Constructivist (ProKnow-C)*.

Segundo Ensslin, Ensslin e Pinto (2013) o *ProKnow-C* é um método difundido no meio científico e é composto por quatro etapas: (1ª) seleção do portfólio de artigos sobre o tema da pesquisa, (2ª) análise bibliométrica, (3ª) análise sistêmica e (4ª) definição da pergunta e objetivo pesquisa.

3.2.2 Seleção e filtragem do banco de artigos bruto

A Figura 3 apresenta, de maneira sintética, o processo construtivo de seleção e filtragem do banco de artigos bruto até a obtenção do portfólio bibliográfico final.

Figura 3 - Etapas do *Proknow-C* com representação esquemática do processo de seleção e filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final



Fonte: Adaptado de Tasca *et al.* (2010).

Na primeira etapa, a fim de obter, inicialmente, um banco de artigos brutos foram definidos os eixos da pesquisa de acordo com os objetivos almejados, sendo estes: resíduo investigado e origem do mesmo. Para cada eixo foram selecionadas palavras-chaves: lodo férrico e lodo de Fenton para o 1º eixo e processos oxidativos avançados e Fenton para o 2º eixo. Combinando-as, utilizando operadores lógicos booleanos e fixando a busca das palavras-chaves nos campos título, resumo ou palavra-chave dos artigos foi possível formar uma *string* de busca ("iron sludge" OR "ferric sludge" OR "Fenton sludge") AND ("advanced oxidation processes" OR Fenton) empregada nas bases de dados escolhidas.

Para esta pesquisa foram utilizados a Scopus, haja vista, ser o maior banco de dados de resumos e citações da literatura com revisão por pares; a Web of Science, por indexar publicações científicas de todo o mundo em todas as áreas do conhecimento e a ScienceDirect, visto ser a plataforma mais importante da Elsevier de literatura acadêmica com revisão por pares.

Faz-se necessário destacar que houve uma delimitação temporal nas buscas nas bases de dados, sendo filtrados apenas os artigos publicados no período de 2015 a 2019. Ressalta-se que essa revisão sistemática iniciou-se em 2020 e foi adotado o recorte dos 5 últimos anos.

Foi realizado um teste de aderência das palavras-chaves no intuito de verificar se as mesmas são realmente as que melhor se adequam na busca de artigos relacionados com o tema. Para tanto, teve-se o auxílio da ferramenta stArt que disponibiliza um recurso de análise de palavras-chaves facilitando a execução do referido teste.

No estudo em questão verificou-se que não seria necessário a inclusão e/ou remoção de novas palavras-chave, indicando alinhamento destas e dos artigos com o tema da pesquisa.

Como o mesmo artigo pode estar indexado em várias bases de dados é de suma importância examinar as duplicações depois de unir os resultados das buscas nas bases. Nesse sentido, utilizou-se o software livre Mendeley que, a posteriori, também atuou como gerenciador bibliográfico.

Posteriormente a esse processo realizou-se a filtragem dos artigos brutos que consiste na seleção dos artigos disponíveis, de maior relação com o tema de pesquisa e de relevância significativa, seguindo critérios pré-estabelecidos. O primeiro critério refere-se a leitura do título do artigo a fim de verificar seu alinhamento, ou não, com a pesquisa.

Em seguida foi avaliada a relevância científica dos artigos por meio do número de citações no Google Acadêmico. Fixou-se que os artigos incluídos em um grupo com representatividade de 95% das citações têm relevância científica confirmada.

Para o grupo de artigos em que a relevância científica ainda não foi confirmada considerou-se dois fatores, o primeiro referiu-se ao ano de publicação: artigos publicados em, no máximo, dois anos, passaram para a próxima etapa, em caso contrário, avaliou-se então o segundo fator que diz respeito aos autores: examinou-se se algum dos autores dos artigos remanescentes faziam parte do banco de autores formado entre os artigos com relevância científica já confirmada, se sim, procedia-se para a próxima etapa, se não, era descartado.

Verificada a relevância científica dos artigos realizou-se a leitura dos resumos dos mesmos no intuito de verificar alinhamento com a pesquisa. Depois foi averiguado se os artigos estavam disponíveis para download e por fim realizado a leitura integral do texto para obtenção do portfólio bibliográfico final (PBF).

3.2.3 Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico final

A segunda etapa, representada pela análise bibliométrica, objetiva evidenciar informações sobre o portfólio bibliográfico final (PBF) por meio da avaliação e quantificação de suas características em termos de evolução temporal do tema, número de citações, autores mais prolíficos, periódicos mais delineados ao tema e de lugares que concentram mais pesquisas referentes ao objeto desse artigo.

Realizou-se também uma análise bibliométrica combinada dos artigos do PBF com suas referências sob duas óticas: relevância dos periódicos e reconhecimento científico dos artigos no meio acadêmico. Para isso foram construídas duas matrizes, a primeira relacionando o número de artigos por periódico tanto no portfólio quanto nas suas referências e a segunda matriz relacionando o número de citações, no Google Acadêmico, dos artigos do portfólio com o número de vezes que o autor mais citado do artigo apareceu nas referências do portfólio. Para ambas, o ponto de corte revela-se para aqueles que contribuem com 80% nas duas dimensões de cada análise (Marafon *et al.*, 2012).

3.2.4 Análise sistêmica do portfólio bibliográfico final

Já a terceira etapa, constituiu-se de uma análise sistêmica, por meio da qual se fez uma análise do conteúdo dos artigos do PBF a partir de lentes que auxiliaram na construção do conhecimento. No total foram desenvolvidas quatro lentes para nortear a análise, sendo elas:

1. Qual a destinação atribuída ao resíduo do lodo férreo?

2. Qual tratamento utilizado na transformação do resíduo em recurso?
3. Qual a origem do lodo férrico?
4. Quais os tipos de efluentes comumente tratados e poluentes investigados?

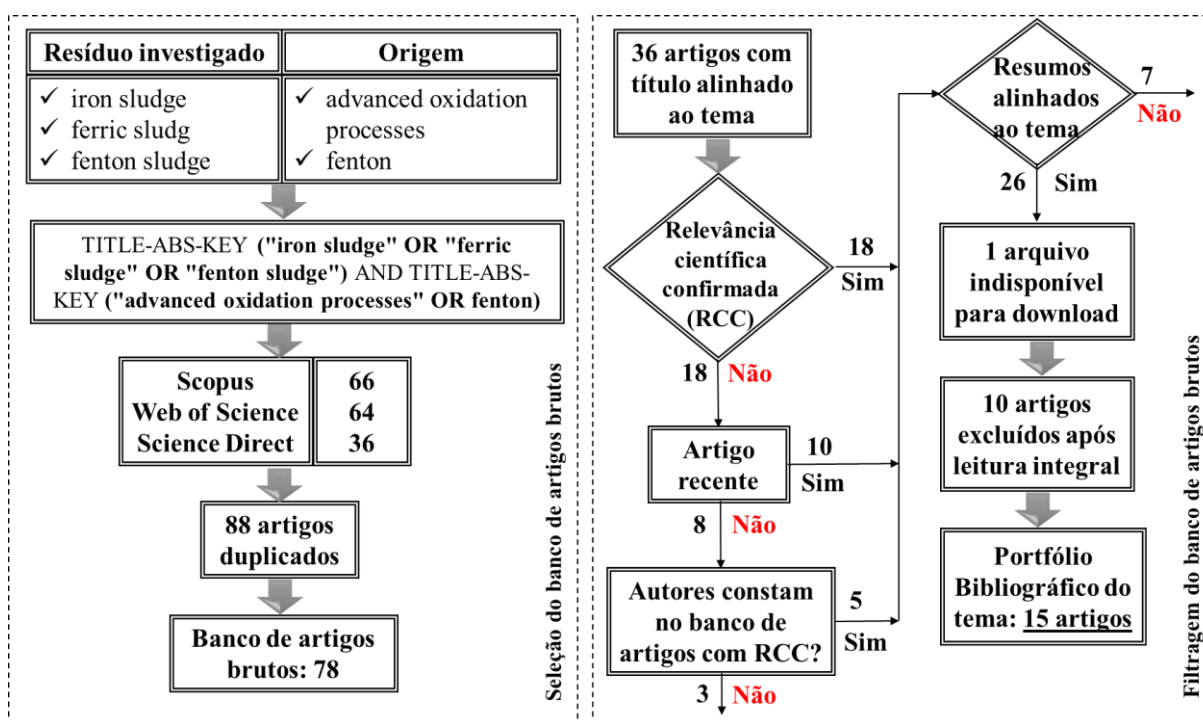
Por último, como conclusão das etapas anteriores, com o conhecimento já consolidado, emergem possíveis perguntas de pesquisas, advindas das lacunas encontradas nas publicações selecionadas que constituem um caminho promissor e embasado cientificamente para desenvolvimento de pesquisas futuras.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Obtenção do portfólio bibliográfico final (PBF)

O fluxograma apresentado na Figura 4 detalha de forma qualitativa e quantitativa todas as etapas percorridas até o alcance do Portfólio Bibliográfico Final, sendo estas discutidas posteriormente.

Figura 4 - Fluxograma geral para obtenção do Portfólio Bibliográfico Final (PBF)



Fonte: Autora (2020).

Inicialmente são apresentados os eixos temáticos da pesquisa com suas respectivas palavras-chaves. A partir dessas definições formulou-se a *string* de busca para pesquisa nas três

bases de dados elencadas para o estudo. Ao reunir os resultados das três bases obteve-se um total de 166 artigos, contudo, 88 destes eram duplicados culminando em um banco com 78 artigos brutos.

Prosseguindo a seleção do portfólio foi executada a filtragem do banco de artigos brutos iniciando com a leitura dos títulos do artigo. Nesse processo verificou-se que dos 78 artigos apenas 36 estavam alinhados com o tema da pesquisa. Posteriormente foi avaliada a relevância científica dos artigos e, de imediato dos 36 artigos resultantes da etapa anterior, 18 tiveram sua relevância científica confirmada. Dos 18 restantes, examinou-se que 10 artigos foram publicados recentemente e assim sua relevância científica também foi confirmada. Dos 8 artigos que ainda não tinham sua relevância científica confirmada constatou-se que os autores de 5 deles constavam no banco de autores formado entre os artigos com relevância científica já confirmada e assim também ficaram aptos para a próxima etapa. De forma geral, dos 36 artigos apenas 3 não obtiveram confirmação de relevância científica.

Em seguida foi realizada a leitura dos resumos dos artigos com relevância científica confirmada a fim de verificar alinhamento com a pesquisa, sendo nesta etapa descartados 7 artigos dos 33 resultantes da etapa anterior. Depois foi verificado se os artigos estavam disponíveis para download e dos 26 artigos apenas 1 não estava. Por fim realizou-se a leitura integral do texto, sendo excluídos 10 artigos dos 25 restantes, logo, o portfólio bibliográfico final resultou em um total de 15 artigos. Tais artigos estão detalhados na Tabela 2 e dispostos por ordem decrescente do número de citações no google acadêmico.

Tabela 2 - Portfólio Bibliográfico Final acerca da utilização do lodo férrico como recurso no período de 2015-2019

Autores	Título	Periódico	Ano
Guo, S.; Yuan, N.; Zhang, G.; Yu, J.C	Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants	Microporous and Mesoporous Materials	2017
Zhang, H.; Xue, G.; Chen, H.; Li, X	Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment.	Chemosphere	2018
Klein, K; Kivi, A; Dulova, N; Zekker, I; Moelder, E; Tenno, T; Trapido, M; Tenno, T	A pilot study of three-stage biological–chemical treatment of landfill leachate applying continuous ferric sludge reuse in Fenton-like process	Clean Technologies and Environmental Policy	2017
Zhou, Y.; Fang, X.; Wang, T.; Hu, Y.; Lu, J.	Chelating agents enhanced CaO ₂ oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe ³⁺ and reuse of ferric sludge as a source of catalyst	Chemical Engineering Journal	2017

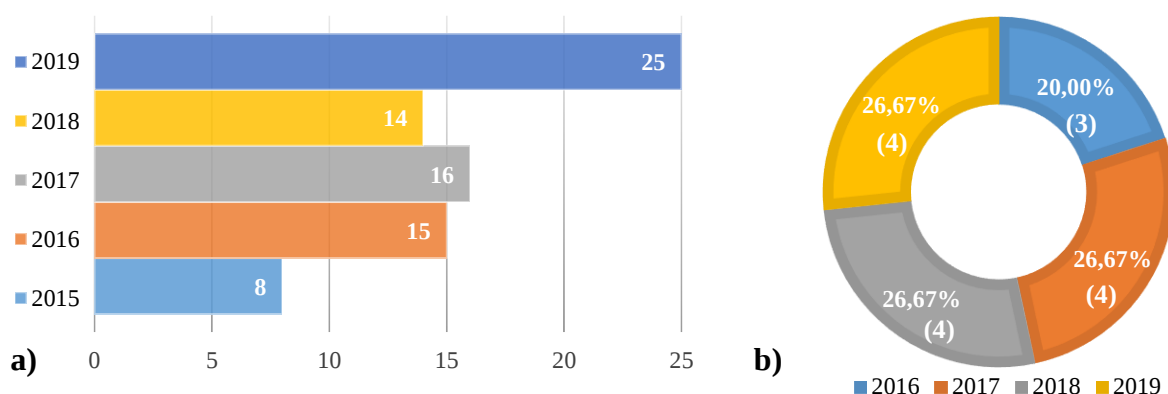
Guo, S.; Yang, Z.; Wen, Z.; Fida, H.; Zhang, G.; Chen, J.	Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure	Journal of Colloid and Interface Science	2018
Zhang, H.; Liu, J.; Ou, C.; Faheem, M.; Shen, J.; Yu, H.; Jiao, Z.; Han, W.; Sun, X.; Li, J.; Wang, L.	Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe ₂ O ₄ synthesis and its application in the Fenton-based process	Journal of Environmental Sciences	2017
Biglarijoo, N.; Mirbagheri, S.A.; Ehteshami, M.; Ghaznavi, S.M.	Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment	Process Safety and Environmental Protection	2016
Kattel, E; Trapido, M; Dulova, N	Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide	Chemical Engineering Journal	2016
Tao, S., Yang, J., Hou, H., Liang, S., Xiao, K., Qiu, J., Hu, J., Liu, B., Yu, W., Deng, H	Enhanced sludge dewatering via homogeneous and heterogeneous Fenton reactions initiated by Fe-rich biochar derived from sludge	Chemical Engineering Journal	2019
Faheem, M., Jiang, X., Wang, L., Shen, J	Synthesis of Cu ₂ O-CuFe ₂ O ₄ microparticles from Fenton sludge and its application in the Fenton process: The key role of Cu ₂ O in the catalytic degradation of phenol.	RSC Advances	2018
Wang, M., Zhao, Z., Zhang, Y	Sustainable Strategy for Enhancing Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Driving Dissimilatory Iron Reduction with Fenton Sludge	ACS Sustainable Chemistry and Engineering	2018
Wang, M., Zhao, Z., Zhang, Y	Disposal of Fenton sludge with anaerobic digestion and the roles of humic acids involved in Fenton sludge	Water Research	2019
Su, X., Li, X., Ma, L., Fan, J	Formation and transformation of schwertmannite in the classic Fenton process.	Journal of Environmental Sciences	2019
Zhang, H., Xue, G., Chen, H., Li, X	Hydrothermal synthesizing sludge-based magnetite catalyst from ferric sludge and biosolids: Formation mechanism and catalytic performance	Science of the Total Environment	2019
Zhang, J.	Reusability of Iron sludge as an Iron source for Fenton-type process	Advances in Engineering Research	2016

Fonte: Autora (2020).

3.3.2 Análise Bibliométrica

Iniciando pelo ano de publicação dos artigos tem-se apresentado na Figura 5a o número de artigos oriundos do banco de artigos brutos publicados em cada ano. Verificou-se uma tendência de crescimento de publicações acerca do tema da pesquisa entre os anos 2015 e 2016, seguida de uma estabilização até 2018 com posterior crescimento em 2019. Na Figura 5b encontra-se ilustrado o panorama percentual anual dos artigos resultantes no portfólio bibliográfico final. Observou-se uma homogeneidade no quantitativo anual dos artigos ao final da seleção do portfólio.

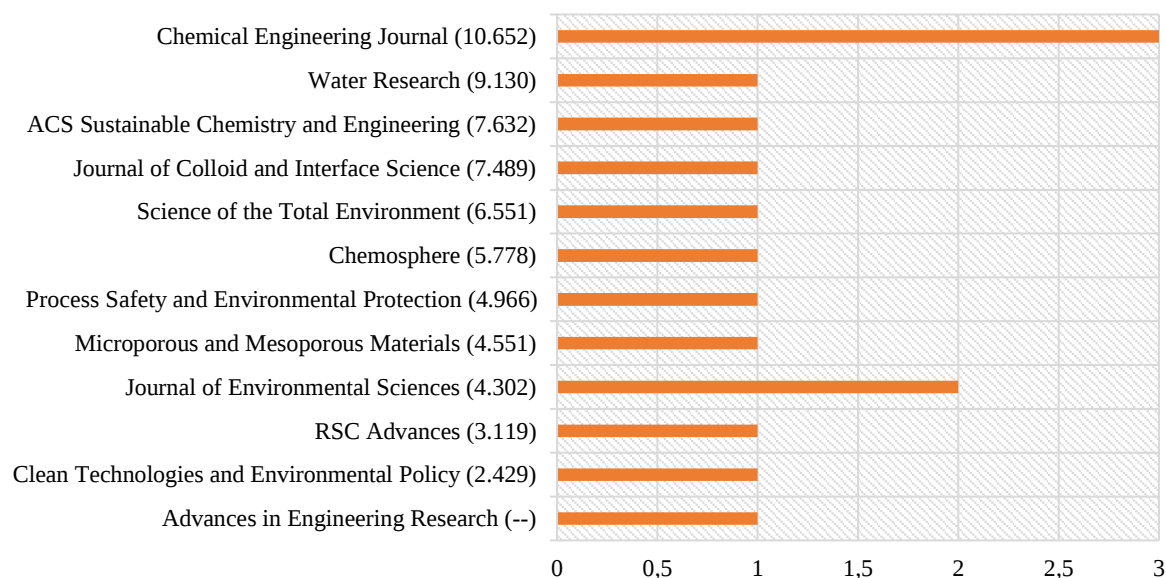
Figura 5 - Quantitativo de artigos por ano: Banco de artigos brutos (a) e PBF (b)



Fonte: Autora (2020).

Ao avaliar os periódicos nos quais os artigos foram publicados examinou-se que não há periódicos que concentrem grande parte do portfólio bibliográfico, pelo contrário, verificou-se que estes encontram-se distribuídos em 12 periódicos distintos, conforme evidenciado na Figura 6. Contudo, constatou-se que o periódico Chemical Engineering Journal se destaca frente aos demais por englobar 3 artigos do portfólio e também por ser o que apresenta o maior fator de impacto - valores apresentados no interior dos parênteses - dentre os periódicos do portfólio, sugerindo significativa relevância do periódico no meio acadêmico.

Figura 6 - Quantitativo de artigos por periódico (com respectivo fator de impacto) no PBF



Fonte: Autora (2020).

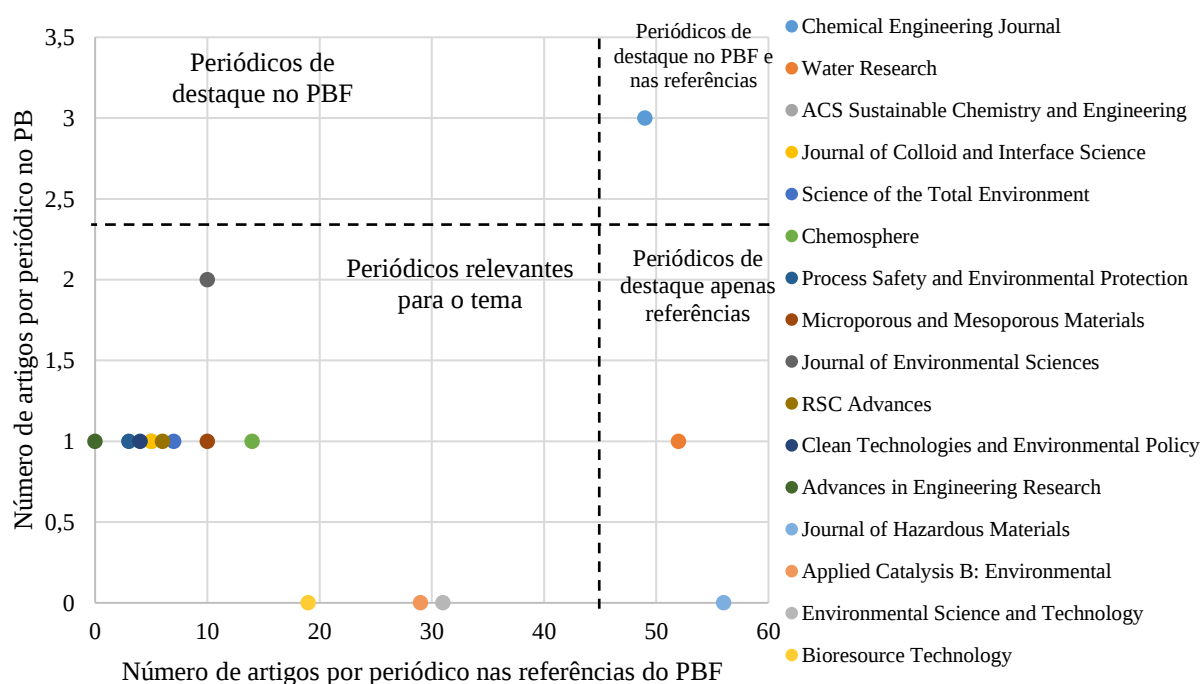
Ao examinar os locais os quais estão sendo desenvolvidas pesquisas sobre o tema verificou-se expressivo predomínio da China (Figura 7a), responsável por 80% das publicações do portfólio. Em relação aos autores, os resultados obtidos demonstram dispersão dos mesmos,

Nesta fase da bibliometria foi realizada uma análise combinada dos artigos do PBF com as suas referências.

A Figura 9 expõe a matriz de relevância dos periódicos no meio acadêmico. Percebe-se que os periódicos Journal of Hazardous Materials, Water Research e Chemical Engineering Journal destacam-se frente aos demais, uma vez que apresentam quantidade de artigos significativa nas referências do PBF quando comparado aos outros periódicos, na ordem de 56, 52 e 49 vezes, respectivamente.

Vale salientar que dos 3 periódicos supracitados, 2 estão inclusos no PBF da pesquisa, logo, a partir das análises realizadas foi possível inferir que o periódico de maior destaque tanto no PBF quanto nas referências sobre o tema da pesquisa é o Chemical Engineering Journal, o que se evidencia pela linha editorial do periódico em relação ao tema e ao nicho de mercado do estudo.

Figura 9 - Matriz de relevância dos periódicos no meio acadêmico

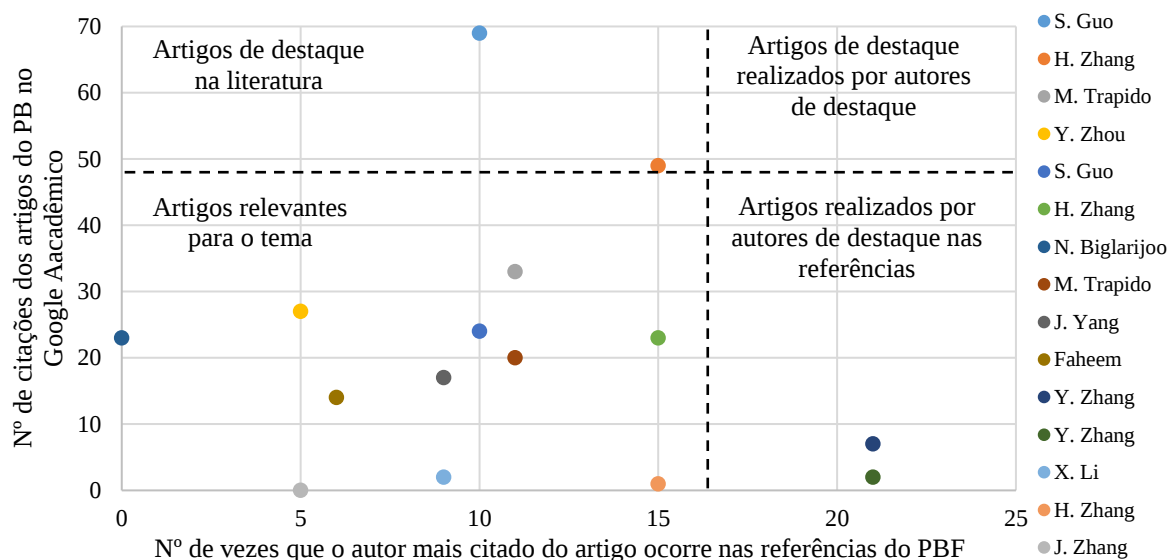


Fonte: Autora (2020).

Na Figura 10 tem-se a representação da matriz de artigos de maior destaque do PBF. Examinou-se a existência de 2 artigos de destaque no PBF: S. Guo e H. Zhang *et al.*, que se destacam pela quantidade de citações acima da faixa padrão, e os artigos de Y. Zhang *et al.*, onde o fator de destaque foi o autor, que possui a maior quantidade de artigos nas referências do PBF. Não foram evidenciados artigos que se destacassem em ambos os critérios. Ressalta-se que as referências de cada artigo já foram detalhadas na Tabela 1, no tópico referente a

seleção do PBF, e que também estão dispostos por ordem decrescente do número de citações no google acadêmico.

Figura 10 - Matriz de relevância dos artigos do PBF



Fonte: Autora (2020).

3.3.3 Análise Sistêmica

Em relação a 1ª lente, citada na metodologia desse artigo, verificou-se um predomínio significativo dos artigos do portfólio bibliográfico final (cerca de 73%) em transformarem o lodo férrico em catalisador a ser utilizado na reação Fenton heterogênea. Outra alternativa de destinação que mostrou-se bastante promissora foi o emprego do lodo férrico na digestão biológica anaeróbia como forma de enriquecer as bactérias redutoras de ferro que utilizam Fe (III) como aceptor de elétrons para posterior oxidação da matéria orgânica, conforme detalhado nos estudos de Wang *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2019).

Su *et al.* (2019) descreveram uma abordagem distinta dos demais artigos investigando e transformando termicamente o lodo férrico em minerais de ferro como a schwertmannite, a goethite e a hematita. Nessa perspectiva de pesquisa tem-se destaque os estudos de Zhang *et al.* (2017a) e Faheem *et al.* (2018) que realizaram a síntese de um catalisador (ferrita de níquel e ferrita de cobre, respectivamente) utilizando o lodo de Fenton com vistas a ser empregado na reação Fenton heterogênea.

Uma vertente verificada no âmbito dos catalisadores que merece maiores investigações diz respeito a utilização de catalisadores obtidos a partir da associação de biomassa pirolisada

(biochar ou biocarvão) com lodo férrico e que segundo os estudos de Zhang *et al.* (2018) e Zhang *et al.* (2019b) apresentam boa atividade catalítica. Tao *et al.* (2019a) afirma em seu estudo que o biochar gerado a partir do lodo de estação de tratamento de esgoto pode ser reutilizado como materiais funcionais para diversas aplicações, por exemplo, adsorvente para tratamento de águas residuais, corretivo de solo para remediação de terras e também como fonte de ferro em um processo Fenton.

Um fato observado em todos os artigos do PBF são os altos tempos de oxidação na reação Fenton, seja ela homogênea ou heterogênea, e que poderia ser minimizado com a utilização da radiação artificial UV ou aproveitamento da contribuição de fontes de energias renováveis (energia solar), haja vista, ocorrer a promoção da fotólise do Fe^{3+} ou dos seus complexos, reduzindo os íons férricos ao número de oxidação inicial (Fe^{+2}), os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila. Logo, países abundantes na geração de energia solar, como Brasil, são candidatos potenciais para utilização dos catalisadores formados a partir do lodo férrico e que por ventura serão aplicados no tratamento de efluentes recalcitrantes via processo foto-Fenton solar heterogêneo. Fato esse que potencializa a presente pesquisa considerando que a Paraíba é um dos estados com elevado potencial solar.

Outra alternativa que não foi abordada profundamente, mas que merece investigações relaciona-se a combinação do lodo biológico com o lodo férrico no intuito de obter um produto que possa ser empregado na composição do substrato para produção vegetal de culturas nativas. Uma linha de pesquisa promissora e que, inicialmente seria investigada, porém, devido a intervenientes com o Instituto Nacional do Semiárido (INSA) não foi possível proceder com a referida linha.

O estudo de El-Gohary *et al.* (2009), corrobora a alternativa supracitada uma vez que foi verificado que o lodo produzido na reação Fenton estava repleto de substâncias orgânicas e a concentração total de compostos polifenólicos atingiu 120,859 mg/kg. Ressalta-se ainda que testes preliminares foram realizados a fim de utilizar esse lodo como fertilizante, além disso, foi proposto também a produção de carbono ativo a partir do lodo resultante do tratamento do efluente do moinho de azeite, configurando um resíduo valioso com excelente potencial de utilização em diversas finalidades.

No que diz respeito a 2ª lente da análise sistêmica constatou-se distintos tipos de tratamento empregado na transformação do lodo férrico em recurso, sendo eles: secagem (Guo *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017), carbonização hidrotérmica (Zhang *et al.*, 2018, 2019b), calcinação (Biglarijoo *et al.*, 2016; Faheem *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2018b; Su *et al.*, 2019;

Zhang, 2017), pirólise (Tao *et al.*, 2019) e também lodos reutilizados sem qualquer processamento ou regeneração (Kattel; Trapido; Dulova, 2016; Klein *et al.*, 2017; Wang; Zhao; Zhang, 2018, 2019; Zhang, 2016, 2017).

Os destaques são referentes ao tratamento via calcinação, o que já era esperado, uma vez que a estabilização de grande parte dos catalisadores somente é alcançada sob altas temperaturas. Uma vertente bastante positiva foram os estudos supracitados com reutilização contínua do lodo sem qualquer tipo de tratamento atraindo forte interesse no que concerne à fatores econômicos.

Nesse cenário, para a linha da presente pesquisa relacionada a utilização do lodo férrico como agente catalisador no processo eletro-Fenton heterogêneo será avaliada o desempenho do tratamento térmico supracitado no âmbito da remoção dos compostos voláteis, oxidação da matéria orgânica, melhorias da condutividade elétrica, alteração da estrutura cristalina de determinadas substâncias, produção de óxidos bem como remoção impurezas indesejadas, com possibilidade de nos estudos do reuso do catalisador dispensar o emprego do tratamento térmico conforme mencionado nos estudos acima.

No que se refere a 3ª lente, observou-se que o lodo férrico oriundo do processo Fenton se sobressaiu frente as demais origens (87% dos artigos do PBF). Vale destacar o estudo de Zhou *et al.* (2017) em que o lodo férrico teve uma origem diferente, o mesmo foi proveniente de um processo para tratamento de contaminantes emergentes que envolveu a mistura de ferro com óxido de cálcio (CaO) e o estudo de Tao *et al.* (2019a) que utilizou apenas lodo de estação de tratamento de esgoto como fonte de ferro para diversas aplicações como por exemplo, adsorvente no tratamento de águas residuárias e remediação de solos.

Assim como na 1ª lente, constatou-se ausência de utilização de fonte de luz seja ela solar ou artificial nos processos que originaram o lodo férrico, evidenciando uma linha potencial de estudos que devem ser explorados, uma vez que, processos que empregam radiação UV(solar ou artificial) apresentam taxa de degradação de compostos orgânicos superior aos processos onde a fonte de luz é ausente, e consequentemente, há menor geração de lodo pois a quantidade requerida de ferro para reação será menor.

Por fim, ao avaliar a 4ª lente da análise sistêmica examina-se diferentes efluentes aos quais foram empregados tratamentos, em sua maioria oxidativos avançados, utilizando, principalmente, os catalisadores advindos da transformação do lodo férrico.

Os efluentes têxteis, que se tornaram uma preocupação atormentadora devido à elevada toxicidade e não biodegradabilidade, foram os que apresentaram maior frequência nos artigos. Os catalisadores advindos do lodo férrico também foram eficientes na degradação de

cerca de 99% de rodamina B (Guo *et al.*, 2018); 98,5% de ácido vermelho G e 91,8% de metronidazol (Guo *et al.*, 2017); 95,1% de bisfenol A (Zhou *et al.*, 2017); completa degradação do azul de metileno (Guo *et al.*, 2018) e remoção de cerca de 60% da demanda química de oxigênio de lixiviados de aterros sanitários (Klein *et al.*, 2017; Biglarijoo *et al.*, 2016).

3.4 CONCLUSÕES

O presente estudo desponta extrema relevância para comunidade científica, haja vista, apresentar um processo estruturado de construção do conhecimento acerca das alternativas encontradas na literatura para transformar o lodo férrico, rejeito de alto potencial poluidor, em um resíduo valioso, sendo elas: transformação do lodo férrico em catalisador a ser utilizado na reação fenton heterogênea, emprego do lodo férrico na digestão biológica anaeróbia, transformação térmica do lodo férrico em minerais de ferro e associação de biomassa pirolisada (biochar ou biocarvão) com lodo férrico com vistas a ser obter catalisadores.

Nesse contexto, o processo de seleção do portfólio bibliográfico seguindo o método *ProKnow-C* apresentou-se como instrumento efetivo na construção desse conhecimento, conduzindo o pesquisador a seguir uma metodologia clara, objetiva e com rigor científico, gerando informação relevante e minimizando a seleção de conteúdos de forma aleatória ou parcial.

A análise bibliométrica subsequente se mostrou ferramenta de grande validade no entendimento e análise do contexto informacional da área de pesquisa, possibilitando visualizar, de forma clara, as características de produção científica acerca do tema. Já a análise sistêmica possibilitou a construção do conhecimento nos pesquisadores e, assim, identificação das lacunas passíveis de se tornarem futuras pesquisas.

Frisa-se, de forma geral, que as lacunas de maiores destaques, explicitadas em cada lente, são concernentes a: altos tempos de oxidação na reação fenton, seja ela homogênea ou heterogênea, e que poderia ser minimizado com a utilização da radiação artificial UV ou aproveitamento da contribuição de fontes de energias renováveis (energia solar) e a ausência de estudos com combinação do lodo biológico com o lodo férrico no intuito de obter um produto que possa ser empregado na composição do substrato para produção vegetal de culturas nativas.

Por fim, é importante salientar que os resultados obtidos estão limitados à amostra de banco de dados pesquisados e as palavras-chave utilizadas pelos autores e não podem ser extrapolados para todo o conjunto de publicações da área.

3.5 REVISÃO SISTEMÁTICA COMPLEMENTAR: LODO FÉRRICO E TECNOLOGIAS ELETROQUÍMICAS

Mediante o conhecimento do instrumento de intervenção *ProKnow-C* foi realizado um levantamento bibliográfico complementar, com vistas a obter informações específicas relevantes acerca do panorama de estudos relativos à utilização do lodo férrico em processos de tratamento eletroquímicos. Cabe ratificar que o levantamento estruturado seguiu a metodologia já densamente explicada no decorrer deste capítulo.

Nesse contexto, para realização da análise bibliométrica foram avaliados os seguintes aspectos: i) autores mais prolíficos, ii) periódicos mais recorrentes, iii) países de maior destaque e iv) palavras-chave. Nesta oportunidade foi utilizado o software *VOSviewer* para auxílio da análise.

No que tange a análise sistêmica foram elencadas 04 (quatro) lentes para auxílio da construção do conhecimento, tais quais:

1. Qual a origem do lodo férrico e quais matrizes ambientais escolhidas para tratamento?
2. Quais outros tipos de catalisadores férricos verificados?
3. Observou-se tecnologias eletroquímicas distintas do eletro-Fenton heterogêneo?
4. Quais gargalos e potencialidades constatados nos artigos a respeito da temática?

Isto posto, de forma sintetizada, inicialmente definiu-se a seguinte *string* de busca: TITLE-ABS-KEY ("iron sludge" OR "ferric sludge" OR "fenton sludge") AND TITLE-ABS-KEY ("electrochemical advanced oxidation processes" OR "heterogeneous electro-Fenton"). Foi utilizado um recorte temporal de 05 (cinco) anos compreendido entre 2019 à 2023 tendo por bases científicas a Web of Science, Scopus e ScienceDirect.

Ao reunir os resultados das três bases obteve-se um total de 38 artigos. Subsequentemente, foi realizada uma filtragem adicional com base nos critérios: duplicidade, leitura do título, verificação da relevância científica, leitura do resumo, disponibilidade de download e leitura integral.

Nesse cenário, 19 artigos apresentaram duplicidade e 3 artigos foram excluídos pela leitura do título por não estarem alinhados com o tema. Dos 16 artigos restantes, todos obtiveram confirmação de relevância científica. Em seguida foi realizada a leitura dos resumos dos artigos, sendo nesta etapa descartados 7 artigos. Todos os artigos estavam disponíveis para

download e após leitura integral do texto julgou-se coerente a exclusão de 5 artigos por também não estarem alinhados a temática, logo, o portfólio bibliográfico final (PBF) resultou em um total de 4 artigos, conforme detalhado na Tabela 3.

De antemão é válido esclarecer que não foi observado estudo específico que utilizou lodo férrico como catalisador em tecnologias eletroquímicas tampouco que vislumbrasse o tratamento de lixiviado oriundo de aterro sanitário, intenção de estudo da presente tese, entretanto, os artigos elencados no PBF foram considerados pertinentes para construção do conhecimento, haja vista que, utilizam catalisadores a base de ferro (material com estrutura similar ao lodo férrico) em processos eletroquímicos e podem constituir-se como referências oportunas na discussão dos resultados experimentais com o lodo, objeto de estudo desta tese.

Tabela 3 - Portfólio Bibliográfico Final acerca da utilização de catalisadores a base de ferro em tecnologias eletroquímicas

Autores	Título	Periódico	Ano	País
Brillas, E.	Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters. A critical review on the period 2017 a 2021	Science of the Total Environment	2022	Espanha
Yao, Y. ; Pan, Y. ; Yu, Y. ; Yu, Z. ; Lai, L. ; Liu, F. ; Wei, L. ; Chen, Y.	Bifunctional catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: a review	Environmental Chemistry Letters	2022	Austrália
Casado, J.	Minerals as catalysts of heterogeneous Electro-Fenton and derived processes for wastewater treatment: a review	Environmental Science and Pollution Research	2023	Espanha
Chen, W. ; Huang, D. ; Lai, C. ; Fu, Y. ; Chen, W. ; Ye, H. ; Yi, H. ; Li, B. ; Li, L. ; Qin, F. ; Qin, H. ; Qin, L.	Recent advances in application of heterogeneous electro-Fenton catalysts for degrading organic contaminants in water	Environmental Science and Pollution Research	2023	China

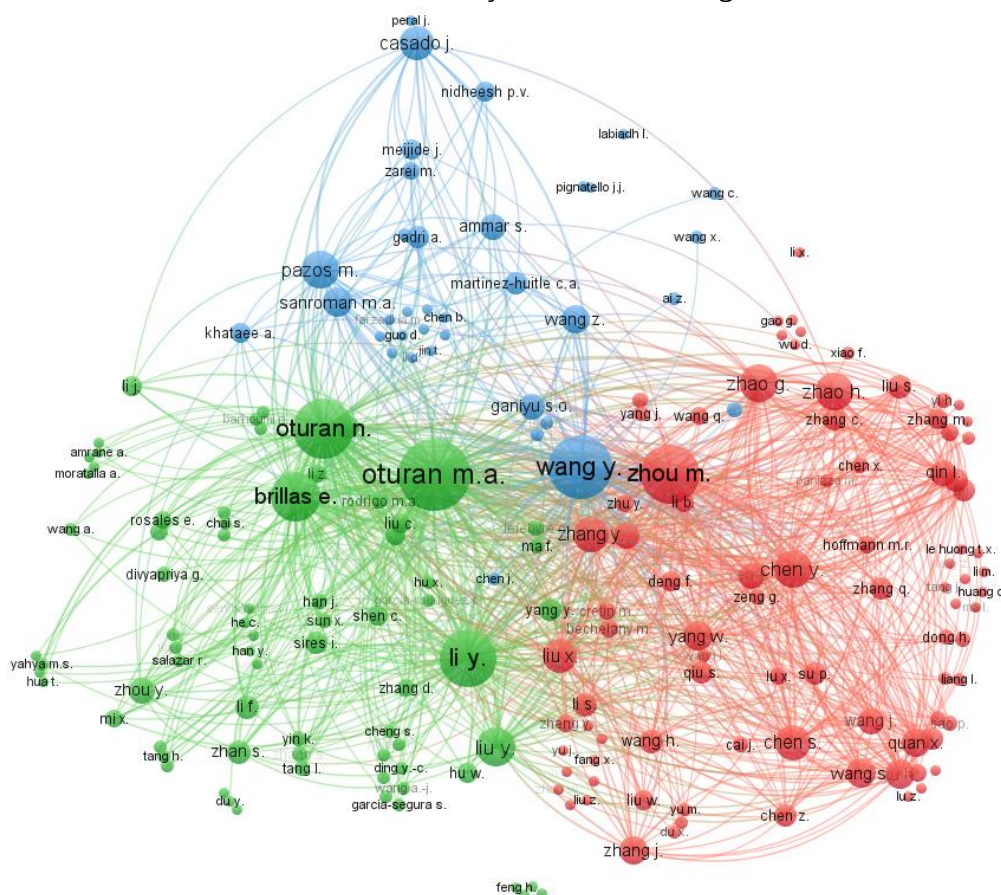
Fonte: Autora (2024).

Considerando o reduzido número de artigos (no recorte temporal investigado) que compõe o portfólio bibliográfico final (PBF), Tabela 03, optou-se por concentrar a análise bibliométrica nas referências dos artigos do PBF.

No tocante a análise dos autores o software *VOSviewer* identificou 1148 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 198 autores. Conforme observa-se na Figura 11, os autores mais

prolíficos foram Oturan, M. A.; Wang, Y.; Oturan, N.; Zhou, M.; Li, Y. e Brillas, E.; todos estes com mais de 20 citações nas referências no PBF. Importa frisar que Brillas, E. é o autor principal do artigo mais citado do portfólio bibliográfico.

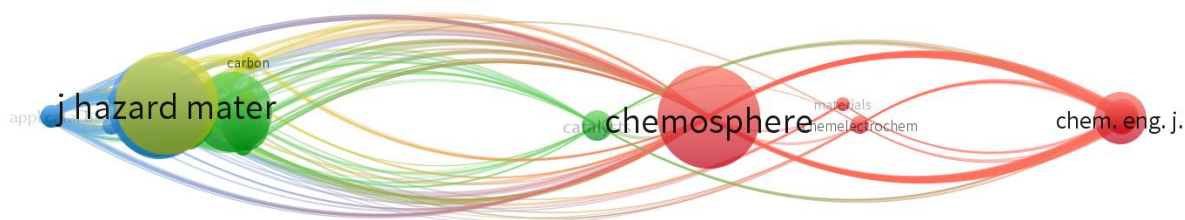
Figura 11 - Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico, considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3.



Fonte: Autora (2024).

Quanto aos periódicos observados nas referências do portfólio final averiguou-se que as 430 referências estão distribuídas em 133 periódicos distintos (Figura 12), sendo os periódicos mais proeminentes: *Chemical Engineering Journal* com 42 citações, *Journal of Hazardous Materials* com 41 e *Chemosphere* com 34. Ressalta-se que os referidos periódicos não foram constatados no grupo de periódicos no PBF certamente pela natureza dos artigos que são de revisão, no qual se publica em periódicos de escopo mais abrangente.

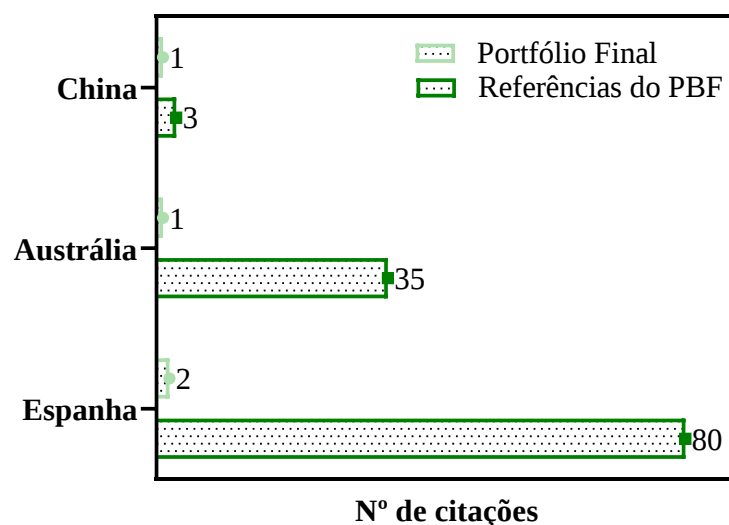
Figura 12 - Periódicos mais proeminentes nas referências no portfólio bibliográfico final



Fonte: Autora (2024).

Em relação à representação dos países dentro do portfólio final, observa-se um destaque para Espanha, responsável por 2 artigos do portfólio final assim como por 80 citações nas referências do portfólio (Figura 13), se sobressaindo frente aos demais, o que denota ser um País com predominância de discussões sobre o tema, que por sua vez, revela-se como um potencial candidato para escolha de aperfeiçoamento sobre a temática.

Figura 13 – Países citados no portfólio bibliográfico final

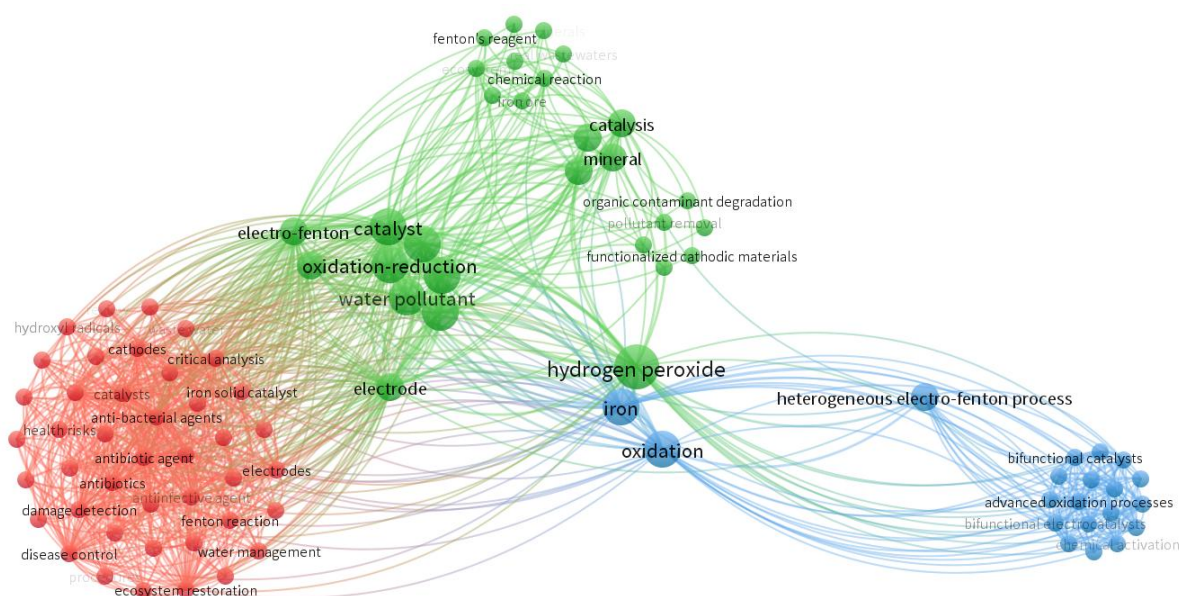


Fonte: Autora (2024).

Ademais, em relação às palavras-chave das referências do portfólio final, constatou-se a ocorrência de 91 palavras-chaves distribuídas em 3 *clusters*, estando essas exibidas na Figura 14, indicando ser um tema que se interliga com diversas áreas o que justifica essa grande variabilidade de palavras. As palavras de maiores destaques foram: *hydrogen peroxide*, *iron*, *oxidation*, *catalyst* e *electro-fenton* e estas convergem com a temática pesquisada bem como

com as palavras definidas originalmente para compor a *string* de busca. Tal fato corrobora a aderência das palavras, em relação ao tema, o que valida a utilização delas no processo de busca.

Figura 14 - Palavras-chave citadas nas referências do portfólio bibliográfico final



Fonte: Autora (2024).

No que diz respeito a análise sistêmica, quanto a 1ª lente é inexequível uma resposta, visto que, conforme previamente adiantado, não foi observado estudo específico que utilizou lodo férrico como catalisador em tecnologias eletroquímicas o que corrobora o ineditismo desta tese e consequente possibilidade de diversas pesquisas nesta área.

Em relação a 2ª lente constatou-se que os artigos (todos estes de revisão) contemplam um compilado de estudos utilizando catalisadores sólidos, incluindo minerais de ferro (magnetita, hematita, pirita, goethita, entre outros), compósitos à base de óxido de ferro, além de diferentes materiais de cátodo à base de Fe, a base de carbono e cátodos dopados com heteroátomos, todos estes subsidiando os processos eletroquímicos empregados no tratamento de águas residuárias de difícil degradação, contendo, em sua grande maioria, contaminantes orgânicos tóxicos.

Acerca da 3ª lente, verificou hegemonia do processo eletro-Fenton heterogêneo. Por fim, a respeito da 4ª lente, um gargalho evidenciado nos artigos versa sobre a tendência de agregação da maioria dos materiais magnéticos com o aumento do tempo catalítico, o que reduz a área de superfície ativa dos catalisadores e consequentemente afeta a eficiência catalítica. Outrossim, uma vertente potencial de aprofundamento de pesquisa que se visualizou nos artigos

dispõe sobre a utilização de eletrodos catódicos funcionalizados com ferro, que podem, inclusive, operar em pH próximo da neutralidade e melhorar o desempenho catalítico dos materiais. Isso é viável porque a eletrogeração de H_2O_2 e a reação de Fenton heterogênea ocorrem simultaneamente na superfície do cátodo, favorecendo a geração de oxidante e por conseguinte a degradação dos poluentes. Em contrapartida, as técnicas complexas de preparação e baixa estabilidade de alguns dos cátodos contendo catalisadores foram reportados como obstáculos a serem superados.

Em suma observou-se consenso dos artigos na perspectiva de que os catalisadores minerais em processos eletro-Fenton heterogêneos se sobressaem frente a outros catalisadores e apresentam desempenho catalítico promissor no tratamento rápido e econômico de águas residuárias.

REFERÊNCIAS

- BIGLARIJOO, N. *et al.* Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 150–160, 2016.
- BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 13, p. 3030-3035, 2002.
- BRILLAS, E. Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters. A critical review on the period 2017–2021. **Science of The Total Environment**, v. 819, p. 153102, 1 maio 2022.
- CALDATTO, F. C.; BORTOLUZZI, S. C.; DE LIMA, E. P. The Role of Public Administration in Sustainable Development. Em: **World Sustainability Series**. [s.l.] Springer, 2020. p. 69–79.
- CASADO, J. Minerals as catalysts of heterogeneous Electro-Fenton and derived processes for wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 31, p. 76405–76420, 1 jul. 2023.
- CHEN, W. *et al.* Recent advances in application of heterogeneous electro-Fenton catalysts for degrading organic contaminants in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 14, p. 39431–39450, 1 mar. 2023.
- CARVALHO, G. D. G. *et al.* Bibliometrics and systematic reviews: A comparison between the Proknow-C and the Methodi Ordinatio. **Journal of Informetrics**, v. 14, n. 3, p. 101043, 1 ago. 2020.
- DI MARINO, D. *et al.* Carboxylic acids production via electrochemical depolymerization of lignin. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 5, p. 1434-1442, 2019.
- EL-GOHARY, F.A. *et al.* Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1536–1541, 2009.
- ENSSLIN, L. *et al.* It Outsourcing Management: The State Of The Art Recognition By A Constructivist Research Process And Bibliometrics. **Journal of Information Systems and Technology Management**, v. 12, n. 2, p. 371–392, 2015.
- ENSSLIN, L.; ENSSLIN, S. R.; PINTO, H. D. M. Processo de Investigação e Análise Bibliométrica: Avaliação da Qualidade dos Serviços Bancários/Research Process and Bibliometric Analysis: Bank Service Quality Assessment. **Revista de Administração Contemporânea**, v. 17, p. 325–349, 2013.
- ENSSLIN, S. R. *et al.* Processo de mapeamento das publicações científicas de um tema: portfólio bibliográfico e análise bibliométrica sobre avaliação de desempenho de cooperativas

de produção agropecuária. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 52, n. 3, p. 587–608, 2014.

FAHEEM, M. *et al.* Synthesis of Cu₂O-CuFe₂O₄ microparticles from Fenton sludge and its application in the Fenton process: The key role of Cu₂O in the catalytic degradation of phenol. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 5740–5748, 2018.

GANIYU, S. O. *et al.* Opportunities and challenges of thin-film boron-doped diamond electrochemistry for valuable resources recovery from waste: Organic, inorganic, and volatile product electrosynthesis. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 32, p. 100903, 2022.

GUO, S. *et al.* Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 238, p. 62–68, 2017.

GUO, S. *et al.* Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 441–448, 2018.

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 646–654, 2016.

KLEIN, K. *et al.* A pilot study of three-stage biological–chemical treatment of landfill leachate applying continuous ferric sludge reuse in Fenton-like process. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 2, p. 541–551, 2017.

LINHARES, J. E. *et al.* Work ability and functional aging: A systemic analysis of the literature using proknow-c (knowledge development process – Constructivist). **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 24, n. 1, p. 53–66, 2019.

LIU, S.; KIM, J.; KORSHIN, G. V. Comparison of the formation of aldehydes and carboxylic acids in ozonated and electrochemically treated surface water. **Chemosphere**, v. 307, p. 135664, 2022.

LOOS, M. J.; MERINO, E.; RODRIGUEZ, C. M. T. Mapping the state of the art of ergonomics within logistics. **Scientometrics**, v. 109, n. 1, p. 85–101, 2016.

MARAFON, A. D. *et al.* Revisão Sistêmica Da Literatura Sobre Avaliação De Desempenho Na Gestão De P&D. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 3, 2012.

MARAFON, A. D. *et al.* The effectiveness of multi-criteria decision aid methodology: A case study of R&D management. **European Journal of Innovation Management**, v. 18, n. 1, p. 86–109, 12 jan. 2015.

MEDEIROS, M. C. *et al.* A proof of concept for the electro-refinery: Selective electroproduction of acetic acid from t-CNSL waste by using DSA electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 141, p. 107356, 2022.

MICHELON, P. DE S.; LUNKES, R. J.; BORNIA, A. C. Capital budgeting: A systematic review of the literature. **Producao**, v. 30, p. 1–13, 2020.

PEREZ, F. *et al.* **The use of Supercapacitors in Microgrids as Hybrid Energy Storage Systems - A review**. 2019 IEEE PES Conference on Innovative Smart Grid Technologies, ISGT Latin America 2019. **Anais...**2019.

QUIROZ, M. A. *et al.* Degradation of 1-hydroxy-2, 4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: role of anodic material. **Journal of hazardous materials**, v. 268, p. 6-13, 2014.

ROSA, F. S. *et al.* Environmental disclosure management: A constructivist case. **Management Decision**, v. 50, n. 6, p. 1117–1136, 2012.

SOARES, P. B. *et al.* Análise bibliométrica da produção científica brasileira sobre Tecnologia de Construção e Edificações na base de dados Web of Science. **Ambiente Construído**, v. 16, n. 1, p. 175–185, 2016.

SU, X. *et al.* Formation and transformation of schwertmannite in the classic Fenton process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 82, p. 145–154, 2019.

TAO, S. *et al.* Enhanced sludge dewatering via homogeneous and heterogeneous Fenton reactions initiated by Fe-rich biochar derived from sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 966–977, 2019.

TASCA, J. E. *et al.* An approach for selecting a theoretical framework for the evaluation of training programs. **Journal of European Industrial Training**, v. 34, n. 7, p. 631–655, 2010.

VALMORBIDA, S. M. I. *et al.* Gestão Pública com Foco em Resultados: Evidenciação de Oportunidades de Pesquisa. **Accounting and Management**, v. 6, n. 5, p. 126–136, 2011.

VALMORBIDA, S. M. I.; ENSSLIN, S. R. Performance evaluation of university rankings: Literature review and guidelines for future research. **International Journal of Business Innovation and Research**, v. 14, n. 4, p. 479–501, 2017.

VIAN, A. Z.; SETTI, D.; LIMA, E. P. Indicators for Assessing Sustainability Performance of Small Rural Properties. Em: **World Sustainability Series**. [s.l.] Springer, 2020. p. 385–402.

WANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y. Sustainable Strategy for Enhancing Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Driving Dissimilatory Iron Reduction with Fenton Sludge. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2220–2230, 2018.

WANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y. Disposal of Fenton sludge with anaerobic digestion and the roles of humic acids involved in Fenton sludge. **Water Research**, v. 163, 2019.

YAO, Y. *et al.* **Bifunctional catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: a review**. **Environmental Chemistry Letters** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 1 dez. 2022.

ZHANG, H. *et al.* Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 1–8, 2017.

ZHANG, H. *et al.* Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 191, p. 64–71, 1 jan. 2018.

ZHANG, H. *et al.* Hydrothermal synthesizing sludge-based magnetite catalyst from ferric sludge and biosolids: Formation mechanism and catalytic performance. **Science of the Total Environment**, v. 697, 2019.

ZHANG, J. Reusability of Iron sludge as an Iron source for Fenton-type process. **2nd Annual International Conference on Energy, Environmental & Sustainable Ecosystem Development**, v. 115, p. 493–497, 2016.

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

CAPÍTULO 4

DESEMPENHO CATALÍTICO DO LODO

CAPÍTULO 4 - DESEMPENHO CATALÍTICO DO LODO

O capítulo em tela baseia-se, essencialmente, na aplicação direta do lodo férrico como catalisador em processos eletroquímicos sob diferentes condições operacionais que culminou na publicação do artigo científico no periódico Waste Management: Vidal, I. C. de A.; Cardozo, J. C.; Barbosa Segundo, I. D.; Martinez-Huitle, C. A.; Rocha, E. M. R. *Reuse of sludge from photo-Fenton process and further application as a catalyst in electrochemical processes for the treatment of landfill leachate*.

Complementarmente ao conteúdo do artigo supracitado foi realizado experimento utilizando lodo férrico como catalisador na oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio verde, além disso, avaliou-se de maneira comparativa todos os processos de tratamento na presença e ausência do lodo férrico e, por fim, estimou-se os custos energéticos decorrentes dos processos eletroquímicos.

RESUMO

Uma estratégia simples e ecologicamente sustentável para a reutilização do lodo proveniente de processo oxidativo avançado Fenton/foto-Fenton consiste na aplicação como catalisador em novos processos de tratamento. Isto posto, o presente estudo buscou avaliar o potencial desse resíduo ser transformado em um catalisador a ser utilizado em processos eletroquímicos. Para tanto foi utilizado o lodo seco a 100°C, e após tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 750 °C, constatando-se que as estruturas multiferróicas mudam de acordo com a temperatura de calcinação. O processo eletro-Fenton heterogêneo e a oxidação eletroquímica foram escolhidos para investigar a aplicabilidade deste lodo. Os resultados mostraram que o tratamento do lixiviado via eletro-Fenton heterogêneo utilizando lodo seco a 100°C e sob condição de pH 3 apresentou melhor desempenho quando comparado ao tratamento sem ajuste de pH, alcançando, respectivamente, nas densidades de corrente avaliadas (30, 60 e 90 mA/cm²), eficiência de remoção de DQO de 47%, 48% e 50% - 15 %, 25% e 36% e eficiência de remoção de COT de 36%, 36% e 42% - 16% , 20% e 30%. Constatou-se que na condição ácida a densidade de corrente não ocasionou influência significativa em termos de degradação e mineralização dos compostos após 240 min de operação. Contudo, ocorreu a formação de produtos de alto valor agregado (ácidos carboxílicos) com possibilidade de eletroconversão seletiva em ácido acético e fórmico. Sob a ótica da descoloração observou-se resultados exitosos em todas as condições avaliadas, especialmente nos tratamentos os quais foram aplicados a densidade de corrente de 90 mA/cm² no qual obteve-se descoloração mínima de 80% e máxima de 94%. A utilização do lodo férrico como catalisador na oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio verde ensejou em 61% de remoção de DQO, 44% de COT, 94% de descoloração, além de uma taxa média de produção de hidrogênio verde de 14,64 mL/min, resultados esses que despontam como promissores quando comparados ao mesmo processo de tratamento, porém, sem utilizar o lodo. O tratamento proposto tem ganhos ambientais e constitui um caminho inovador, eficiente e sustentável para economia circular e alcance das ODS 6 e 12, uma vez que, um rejeito de tratamento foi reinserido em um

novo processo de tratamento de efluentes perigosos possibilitando novas investigações científicas.

Palavras-Chave: lodo férrico, tecnologias eletroquímicas, economia circular

4.1 INTRODUÇÃO

Uma alternativa que vem sendo amplamente reportada na literatura é a utilização do lodo de Fenton como fonte de ferro em novos sistemas de tratamento (Vidal *et al.*, 2024; Gao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2017; Zhang, 2017). 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 (Li *et al.*, 2023; He *et al.*, 2016).

Associado ao exposto, também desponta na literatura o emprego de processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) que atuam na degradação de compostos resistentes e tóxicos presentes na água, através da aplicação de uma corrente elétrica que por sua vez auxilia na eletrogeração *in situ* dos radicais hidroxilas (Martínez-Huitle *et al.*, 2023; Moreira *et al.*, 2017). Essa tecnologia emerge como viável pelo emprego de um reagente limpo, o elétron, de fácil manuseio em relação aos equipamentos utilizados, seguro por operar em condições brandas (temperatura e pressão ambiente) e com alta eficiência energética (Martínez-Huitle; Panizza, 2018; Sirés *et al.*, 2014).

Esta classe de processos inclui o eletro-Fenton (EF) heterogêneo, onde as espécies de Fe estão suportadas em catalisadores heterogêneos, o que minimiza a lixiviação de Fe^{2+} livre, reduzindo substancialmente a geração de lodo férrico. Além disso, podem trabalhar sob condições de pH mais amplas quando comparado aos processos homogêneos (Li *et al.*, 2023; Yao *et al.*, 2022; Tao *et al.*, 2019; Biglarijoo *et al.*, 2016).

Sob essa perspectiva, em estudo realizado por Muzenda *et al.* (2023) utilizando nanopartículas de magnetita como catalisador do processo eletro-Fenton heterogêneo foi possível alcançar 80% de degradação do fármaco sulfametoxazol em 60 minutos de tratamento. Outrossim, Hajiahmadi, Zarei e Khataee (2022) utilizaram magnetita como catalisador do processo eletro-Fenton heterogêneo obtendo-se 85% de degradação do fármaco paclitaxel em 60 minutos de tratamento. Resultados semelhantes também podem ser observados nos estudos de Ghanbari *et al.* (2021), Ben Hafaiedh *et al.* (2018) e Nidheesh *et al.* (2014).

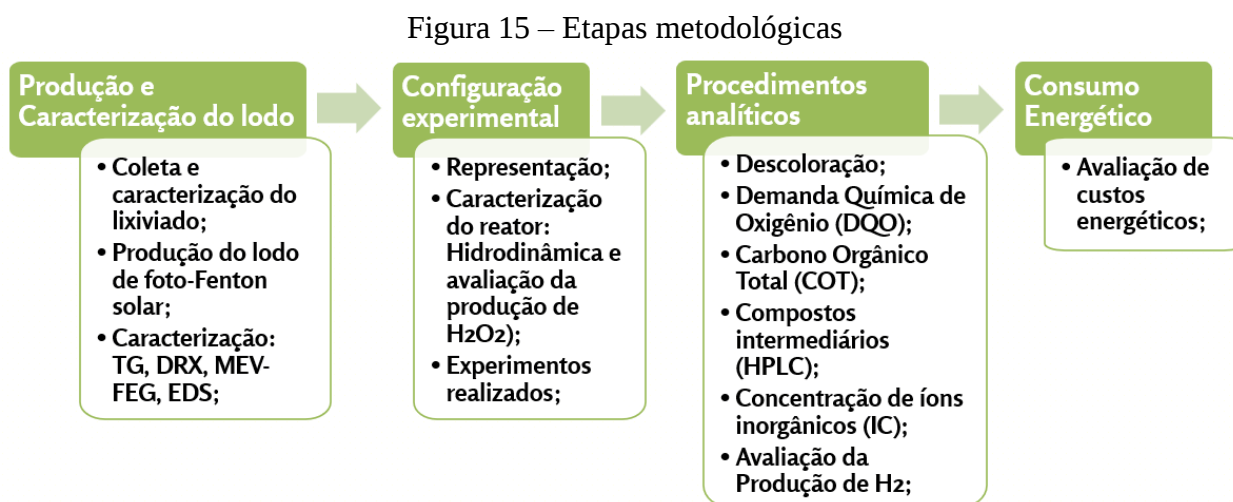
Nesse sentido, pautando-se nos pressupostos da economia circular que incentiva os processos industrializados a internalizarem soluções sustentáveis efetivas em circuito fechado,

de modo a otimizar o uso dos recursos, possibilitar ciclos contínuos de reconversão e/ou reaproveitamento (Sauvé; Bernard; Sloan, 2016; Oliveira; França; Rangel, 2019; Abdalla; Sampaio, 2018) verifica-se que a presente temática coaduna com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), mais especificamente com as metas estabelecidas para as ODS 6 – Água e Saneamento e ODS 12 - Consumo e Produção Sustentáveis, dentre as quais cabe destaque para a redução substancial até 2030 da geração de resíduos por meio da economia circular e suas ações de prevenção, redução, reciclagem e reuso de resíduos (IPEA, 2019).

Com isso, o presente artigo objetiva investigar o potencial de aproveitamento do lodo de foto-Fenton como catalisador heterogêneo em processos eletroquímicos visando o tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário e assim reinseri-lo na cadeia produtiva transformando o que antes era rejeito em recurso.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma ilustrado na Figura 15 sintetiza as etapas metodológicas empregada neste capítulo, sendo este densamente discutido em seguida.



Fonte: Autora (2025).

4.2.1 Coleta e caracterização do lixiviado

O lixiviado, objeto do presente estudo, foi proveniente do Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Natal, localizado no município de Ceará Mirim, estado do Rio Grande do Norte. De acordo com os autos da Licença de Operação N° 2021-173904/TEC/RLO-1289, válida até 24/07/2028, o aterro foi projetado para receber resíduos sólidos urbanos Classe II (A

e B) e tem capacidade operacional para receber até 1.300 toneladas de resíduos por dia. A operação teve início em 2004 e atualmente é previsto funcionamento até 2034.

Ainda segundo os autos, o sistema de tratamento do lixiviado consiste em encaminhá-lo para um sistema formado por 4 (quatro) lagoas de estabilização em série, seguindo a referida sequência: lagoa anaeróbia, lagoa de contenção/decantação, lagoa anaeróbia e lagoa facultativa. Entretanto, devido à baixa eficiência do sistema de tratamento, o efluente não pode ser lançado em corpo hídrico ou infiltrado no solo, sendo assim é recirculado nas células do próprio aterro. Cabe frisar que, dado a problemática, o aterro sanitário contará com um novo sistema de tratamento de lixiviado através de osmose reversa que, atualmente, encontra-se em fase de teste.

A amostra de lixiviado foi coletada da primeira lagoa do sistema e posteriormente realizada a sua caracterização através dos parâmetros físico-químicos detalhados na Tabela 4, sendo as análises realizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 24th (APHA, 2022).

Tabela 4 – Parâmetros e métodos analíticos

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico
Cor (mg Pt-Co/L)	Platina-Cobalto
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	Eletrométrico
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Colorimétrico por Refluxo Fechado utilizando kit comercial
COT (mg L ⁻¹)	Oxidação por Combustão
Ânions (mg L ⁻¹)	Cromatografia Iônica
Cátions (mg L ⁻¹)	Cromatografia Iônica
Metais	Espectrometria de Absorção Atômica
Varredura espectral Abs de 200 a 800 nm	Espectrofotométrico

Fonte: Autora (2024).

4.2.2 Produção do lodo de foto-Fenton solar

Para produção do lodo, resíduo protagonista desta tese, foi utilizado o processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton solar (Fe²⁺/H₂O₂/UV solar) no tratamento do lixiviado pautando-se nas condições otimizadas (fator de H₂O₂: 1, razão de reagentes: 4 e faixa de pH: 3) obtidas no estudo de Lucena *et al.* (2019).

Para aplicação nos processos eletroquímicos, após sedimentado o lodo foi seco em estufa a 100 °C durante 24 h, posteriormente, também foi avaliado o desempenho catalítico do lodo calcinado nas temperaturas de 600 °C e 750 °C durante 1 h, obtendo catalisadores

codificados como LFF100, LFF600 e LFF750, respectivamente, para cada temperatura. Importa frisar que as temperaturas de calcinação foram escolhidas após o resultado da análise termogravimétrica do material.

4.2.3 Caracterização do lodo

Mediante a geração do subproduto (lodo) do processo foto-Fenton solar, foi realizado a caracterização física, química e mineralógica deste material através de análises relacionadas a termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4.2.3.1 *Análise Termogravimétrica*

Na análise termogravimétrica (TGA), o lodo foi colocado em cadinho de alumina e submetido a temperaturas que variaram de 26 a 900 °C, com taxa de aquecimento programada em 10 °C/min, fluxo de nitrogênio de 20 mL/min no equipamento TG 209 F3 Tarsus - NETZSCH com o intuito de avaliar a perda de massa em relação ao aumento da temperatura e ser possível definir a temperatura de estabilidade do catalisador. A análise foi realizada no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.2.3.2 *Difração de Raios-X (DRX)*

Para a identificação das fases cristalinas presentes no lodo foi realizada a difratometria de raios X no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Para tanto utilizou-se um difratômetro de raios X Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA e voltagem de 30kV. As medidas varreram a faixa entre 10° e 80° (2 θ) com fenda divergente: 0,6 mm, fenda central: 1 mm, com passo de 0,02° (2 θ) e tempo de aquisição de 0,6 s.

Para identificação das fases utilizou-se o programa Crystallographica Search-Match (CSM) e acessou o banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

4.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

A análise morfológica do lodo estudado foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo Zeiss Auriga 40, do Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). A tensão utilizada nas micrografias foi de 5 Kv e a distância de trabalho de 3,5 mm.

4.2.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

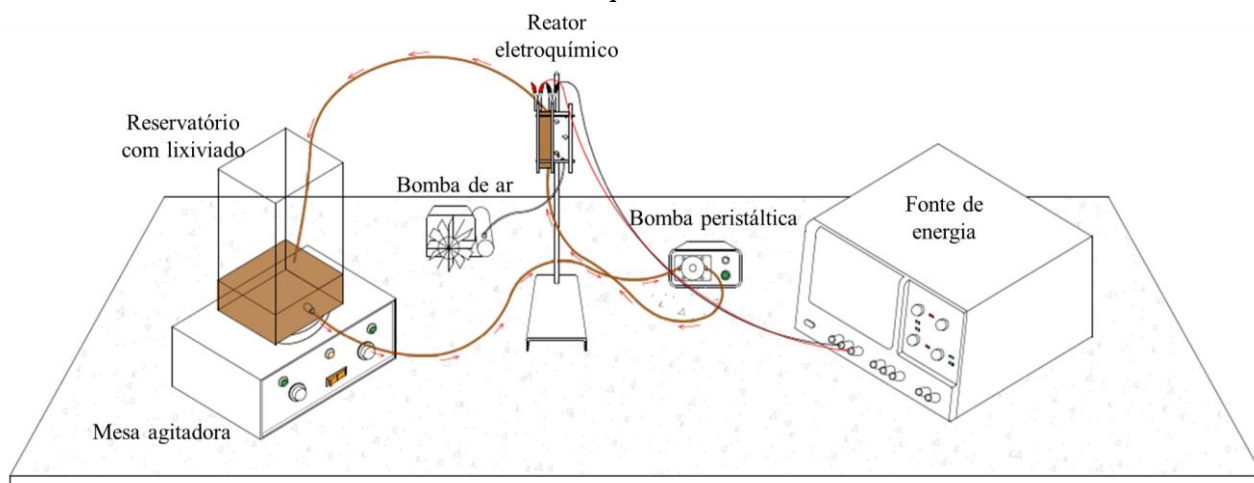
O método EDS foi utilizado para determinação da composição qualitativa e semiquantitativa do lodo, a partir da emissão de raios X característicos. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.2.4 Configuração experimental

Os experimentos foram realizados em um sistema em fluxo (Figura 16), com vazão de $16 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ para circulação de 0,5 L do efluente de lixiviado. O ânodo utilizado foi o Diamante Dopado com Boro suportado em nióbio (Nb/BDD) enquanto o feltro de carbono-politetrafluoretileno (CF-PTFE) como cátodo de difusão de ar (CDA), ambos com área de $20,8 \text{ cm}^2$. O cátodo foi alimentado com uma bomba de ar a $0,85 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, visando produção contínua de H_2O_2 . Ambos os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação MINIPA MPL-3305, durante 240 min e submetidos a diferentes densidades de corrente (30, 60 e 90 mA cm^{-2}).

A escolha das densidades supracitadas pautou-se no estudo de Crispim *et al.* (2022) que avaliaram a aplicação dos processos eletro-Fenton (EF) e foto-eletro-Fenton na degradação de contaminantes de lixiviado de aterro sanitário.

Figura 16 - Representação da configuração experimental do processo de tratamento eletroquímico



Fonte: Autora (2024).

Foram realizados testes preliminares empregando o processo EF-heterogêneo tanto em pH 8,2 (pH natural do lixiviado) quanto em pH 3, com concentração do lodo (LFF100) fixada em 1g/L. A referida concentração baseou-se no estudo de Quirino (2021) que investigou 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.

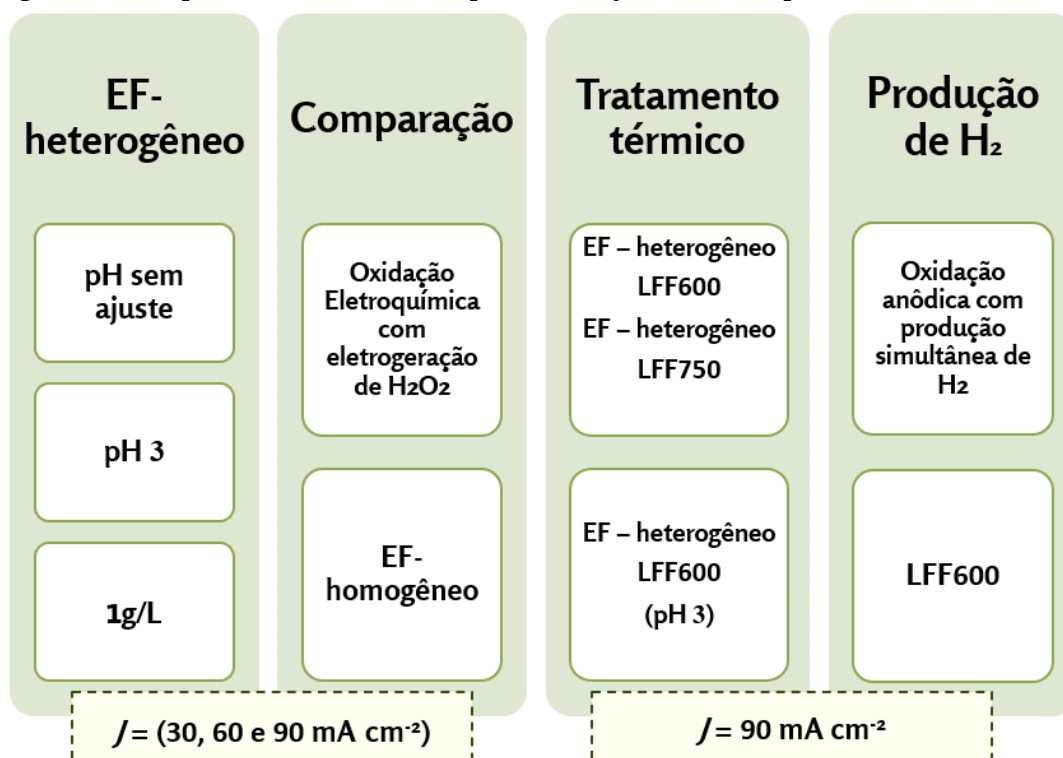
Para efeito de comparação da performance dos catalisadores, ao processo EF-heterogêneo foi aplicado a densidade de corrente 90 mA cm^{-2} e utilizado 1g/L do LFF600 e LFF750.

Cabe ressaltar que antes do tratamento eletroquímico, as amostras de lixiviado foram sujeitas ao processo de filtração para remoção de partículas sólidas em suspensão, sendo este pré-tratamento fundamental para evitar a obstrução do reator eletroquímico, na qual as placas do ânodo e do cátodo são posicionadas paralelamente formando um canal estreito (Oturán *et al.*, 2015). Para o processo com necessidade de ajuste do pH do efluente, foi utilizado H_2SO_4 P.A.

De maneira a avaliar os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) com e sem adição do lodo foram realizados experimentos empregando o processo EF- homogêneo bem como a oxidação eletroquímica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio, seguindo a configuração experimental supracitada. As alíquotas foram retiradas de um ponto de coleta localizado no reservatório do sistema para posterior análise em tempos pré-definidos, sendo estes: 15', 30', 60', 120', 180' e 240'.

Por fim, com o fito de investigar outra vertente potencial de utilização do lodo férrico, foi realizado um experimento teste de tratamento do lixiviado adicionando o LFF600, visto que, apresentou desempenho catalítico mais promissor, no processo de oxidação anódica com produção simultânea de hidrogênio verde, aplicando apenas a densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} . A Figura 17 ilustra uma síntese de todo exposto.

Figura 17 – Experimentos realizados para avaliação do desempenho catalítico do lodo



Fonte: Autora (2025).

Vale destacar que, para o experimento com produção de H₂, o reator em fluxo contínuo formado pelos compartimentos anódico e catódico, foi separado por uma membrana Nafion™ 424. Nesse cenário, através de uma mangueira conectada a bomba peristáltica, o efluente foi transportado do reservatório (com agitação) para o compartimento anódico, retornando ao reservatório por uma mangueira conectada na parte superior do reator. No compartimento catódico foi inserido como eletrólito uma solução de Na₂SO₄ (0.5M) mantida no compartimento sem fluxo. Conectado ao compartimento catódico, uma mangueira captou e transportou o H₂(g) produzido para uma bureta invertida que, por sua vez, quantificou a produção do gás nos tempos pré-definidos ora supracitados, conforme visualizado na Figura 18.

Figura 18 - Configuração experimental do processo de tratamento eletroquímico com produção simultânea de hidrogênio verde



Fonte: Autora (2024).

4.2.5 Caracterização do reator

4.2.5.1 Hidrodinâmica do reator eletroquímico

Na caracterização do reator em fluxo ascendente, foi calculado o coeficiente de transferência de massa experimental do sistema, baseado na técnica de Corrente Limite de Difusão (Quiroz; Martínez-Huitle; Martínez-Huitle, 2005). Dessa forma, para subsidiar o cálculo desse coeficiente foi realizado um estudo eletroquímico da solução aquosa de Ferri/Ferrocianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/NaOH-H_2O$) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações da solução (20, 40, 60, e 80 mM) de maneira que a corrente limite aplicada foi observada de acordo com a variação do potencial (0 a 1,2 V). Através das correntes encontradas foi calculado o coeficiente de transferência de massa para o reator eletroquímico, de acordo com a Equação 4.1.

$$K = \frac{i_L}{z F a C_\infty} \quad (4.1)$$

Onde K corresponde ao coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}); i_L é a corrente limite (A); z representa a transferência de elétrons na reação redox (para essa reação é 1); F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}); a é a área de superfície do eletrodo (m^2) e C_∞ é a concentração de espécies em massa (mol dm^{-3}).

Além disso, foi avaliado a hidrodinâmica do reator em função dos números de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) e Schmidt (Sc) a fim se avaliar o transporte de massa. O número de Reynolds é um parâmetro adimensional empregado na análise do regime de escoamento de um determinado fluido no interior do reator eletroquímico, sendo este calculado a partir das Equações 4.2 e 4.3 e caracterizado conforme Tabela 5.

$$Re = \frac{u d_e}{\nu} \quad (4.2)$$

$$d_e = \frac{4 A B}{2A + B} \quad (4.3)$$

Onde u representa a velocidade de escoamento (m s^{-1}); d_e é o diâmetro equivalente (m) em função das dimensões (A e B) e ν é a viscosidade cinemática do fluido ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Tabela 5 - Regime de escoamento de acordo com o número de Reynolds

Número de Reynolds	Regime de escoamento
$Re < 2000$	Laminar
$2000 \leq Re \leq 2400$	Transição
$Re > 2400$	Turbulento

No que tange ao número de Sherwood (Sh) trata-se da eficácia da convecção de massa na superfície do eletrodo e depende de Reynolds e de Schmidt (Sc). O número adimensional de Schmidt representa a difusão molecular de quantidade de movimento de massa na camada limite hidrodinâmica e de concentração. Os supracitados números foram calculados a partir das Equações 4.4 e 4.5.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4.4)$$

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,4} \quad (4.5)$$

Onde ν é a viscosidade cinemática do fluido ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e D é a constante de difusividade do íon Ferricianeto ($6,631 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Mediante a avaliação hidrodinâmica do reator foi possível calcular o coeficiente de transferência de massa teórico, de acordo com a Equação 4.6.

$$K = \frac{D \times Sh}{d_e} \quad (4.6)$$

Ressalta-se que as variáveis já foram explicitadas nas equações anteriores.

4.2.5.2 Avaliação da produção de peróxido de hidrogênio

Com o fito de avaliar a capacidade do reator em produzir H_2O_2 , utilizando os eletrodos de Nb/BDD e CF-PTFE nas distintas densidades de correntes aplicadas, foi determinado por meio da espectrofotometria a concentração de H_2O_2 gerado durante as eletrólises através do método do oxisulfato de titânio (Eisenberg, 1943). A eficiência da corrente durante a eletrólise foi avaliada de acordo com a Equação 4.7 (Qiang; Chang; Huang, 2002).

$$CE (\%) = \left(\frac{n \times F \times [H_2O_2 \times V_s]}{I \times t} \right) \times 100 \quad (4.7)$$

Onde $[H_2O_2]$ é a concentração (mol L^{-1}) em um tempo t (s); n é o número estequiométrico de elétrons transferidos; F é a constante de Faraday (96486 C mol^{-1}); I é a corrente aplicada (A); e V_s é o volume da solução (L).

4.2.6 Procedimentos Analíticos

Para avaliar a eficiência das tecnologias eletroquímicas pautou-se nos seguintes parâmetros como variáveis respostas: Descoloração através da técnica da espectroscopia ultravioleta-visível, Demanda Química de Oxigênio (DQO) analisada pelo do método colorimétrico por refluxo fechado utilizando kit comercial e Carbono Orgânico Total (COT) analisado no MULTIN/C 3100 da Analytik Jena de acordo com a metodologia padrão ASTM D7573-18.

Adicionalmente, explica-se que o número de cor (NC), utilizado para acompanhamento da descoloração, está definido na Equação 4.8 e baseia-se na medição do *Spectral Absorption Coefficient* (SAC) na faixa do visível em comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm. O SAC, por sua vez, foi determinado pelo valor da absorbância da amostra em uma célula de espessura $l=1$ cm, conforme Equação 4.9 (ISO, 2011; Krull; Döpkens, 2004; Tizaoui *et al.*, 2007). Nesse contexto, a eficiência do processo eletroquímico foi avaliada em termos de descoloração do lixiviado, como detalhado na Equação 4.10.

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad 4.8$$

$$SAC_i = \frac{Abs_i}{l} \quad 4.9$$

$$Ef. (\%) = \left(\frac{NC_i - NC_f}{NC_i} \times 100 \right) \quad 4.10$$

Também foi avaliado a formação de compostos intermediários por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) assim como a concentração de íons inorgânicos (NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- e SO_4^{2-}) por cromatografia de íons.

4.2.6.1 Avaliação da Produção de Hidrogênio

De acordo com Grigoriev e Fateev (2017), a quantidade de gás hidrogênio produzido dependerá do tempo de eletrólise e da corrente aplicada, como mostrado na Equação 4.11. Dessa forma, de acordo com a densidade de corrente elétrica foi calculado o volume de hidrogênio teórico, vislumbrando comparar com o volume do gás experimental produzido no teste eletroquímico.

$$V_{teórico} = \frac{K_e \times i \times t}{\rho} \quad 4.11$$

Onde $V_{teórico}$ é o volume de hidrogênio teórico (m^3); i é a corrente aplicada (A); t é tempo de eletrólise (s); ρ é a densidade do gás H_2 ($kg\ m^{-3}$); K_e é uma constante, expressa pela Equação 4.12:

$$K_e = \frac{M}{n \times F} \quad 4.12$$

Onde M massa molar do H_2 ($Kg \text{ mol}^{-1}$); n é o nº de elétrons e F é a constante de Faraday (96486 C mol^{-1}).

Em virtude da presença de umidade no sistema, foi necessário realizar o cálculo do volume de hidrogênio produzido sem o vapor d'água ($H_{2(s)}$), através das Equações 4.13, 4.14 e 4.15 (Santos *et al.*, 2020).

$$P \times V = n \times R \times T \quad 4.13$$

$$n(H_2)_{seco} = n(H_2)_{úmido} - n(H_2O) \quad 4.14$$

$$V_{seco} = n(H_2)_{seco} \times V_{298,15K} \quad 4.15$$

Onde P é a pressão (atm); V é o volume medido (L); n é o número de mol; R é a constante dos gases ($0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$); T é a temperatura (K); V_{seco} é o volume molar de um gás a 298,15 K a 1 atm (L).

Ademais, foi avaliada a eficiência com que a carga consegue ser transferida no meio, que, por sua vez, está associada a facilidade com que uma reação eletroquímica venha ocorrer. Isto posto, a eficiência faradáica foi calculada a partir da Equação 4.16 (Santos *et al.*, 2020).

$$EF = \frac{V_{H_2} \times \alpha \times F}{V \times i \times t} \quad 4.16$$

Onde V_{H_2} é o volume de hidrogênio produzido (L); α é o número de elétrons transferido; F é a constante de Faraday (96486 C mol^{-1}); V é o volume molar do gás (298,15 K e 1 atm); i é a intensidade de corrente (A); t é o tempo de eletrólise (s).

4.2.6.2 Avaliação do Consumo Energético

A quantidade de energia consumida para degradar um determinado volume de efluente é fator preponderante a ser considerado nos processos eletroquímicos, sendo assim o consumo energético (kWh/m^3) foi calculado conforme a Equação 4.17 (Bugueño-Carrasco *et al.*, 2021).

$$EC_{vol} = \frac{E_{cell} \times I \times t}{V_s} \quad (4.17)$$

Onde E_{cell} é o potencial médio da célula (V); I é a corrente aplicada (A); t é o tempo de eletrólise (h) e V_s é o volume da solução (L).

Ademais, foi analisado a viabilidade econômica do processo eletroquímico sob a ótica do custo energético (US\$/m³) obtido através do produto do consumo energético (kWh/m³) com o custo da energia solar fotovoltaica (0,044 US\$/kWh) fornecido pelo International Renewable Energy Agency (IRENA, 2024).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização do lixiviado

Os resultados da caracterização físico-química do lixiviado bruto do Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Natal estão compilados na Tabela 6. Em linhas gerais, observa-se que esta matriz ambiental é de elevada complexidade em virtude dos diversos elementos ora encontrados.

Cabe destaque para o alto valor da Demanda Química de Oxigênio (4.838 mg O₂ L⁻¹) que mede indiretamente a quantidade necessária de oxigênio para oxidar os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na amostra, e que denota também a presença de compostos recalcitrantes. Associado ao exposto, quando avalia-se o valor do Carbono Orgânico Total (COT) na ordem de 1.288 mg L⁻¹ sendo este referente a fração do carbono tanto biodegradável quanto a não biodegradável, infere-se que a matriz aquosa em estudo apresenta uma baixa razão de biodegradabilidade e que pode ser atribuída à elevada idade do aterro sanitário, visto que, encontra-se em operação acerca de 20 anos.

Importa ressaltar também o elevado teor de cloreto na amostra (5.062,42 mg L⁻¹) que pode estar relacionado a própria composição dos resíduos sólidos urbanos assim como ao respectivo processo de degradação. O resultado obtido para o Ferro (180,72 mg L⁻¹) apresenta-se como promissor, haja vista que, dispensa a necessidade de adição de íons de ferro como catalisador para ocorrência da reação Fenton.

Resultados semelhantes de caracterização do lixiviado bruto do aterro sanitário da região metropolitana de Natal foram verificados no estudo de Crispim *et al.* (2022) que, por sua

vez, obtiveram COT igual a 1220 mg L⁻¹, DQO igual a 2684,7 mg L⁻¹ e cloretos na ordem de 3717, 56 mg L⁻¹.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário da região metropolitana de Natal

Parâmetros	Valores
pH	8,2
Cor aparente (mg Pt-Co.L ⁻¹)	3.395,0
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	26,9
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	63,2
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	4.838
COT (mg L ⁻¹)	1.288
Fe (total) (mg L ⁻¹)	180,72
N-NH ₄ (mg L ⁻¹)	689,71
N - NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	48,82
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	5.062,42
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	55,80
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	67,60
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	2.848,09
K ⁺ (mg L ⁻¹)	1.512,75
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	11,68
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	9,42
Mn ²⁺ (mg L ⁻¹)	6,26
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	39,33
Ni ⁺ (mg L ⁻¹)	8,34
Sr ²⁺ (mg L ⁻¹)	21,47
V (mg L ⁻¹)	21,64
Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	8,05
Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	3,53
Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)	0,44
Mo (mg L ⁻¹)	0,82
Ni (mg L ⁻¹)	8,34
Pb (mg L ⁻¹)	0,34
Sn (mg L ⁻¹)	0,09
Acetato (mg L ⁻¹)	31,34
Formiato (mg L ⁻¹)	0,18

Vale salientar ainda a diversidade de metais encontrados, inclusive metais pesados embora que em pequenas quantidades, que é decorrente da heterogeneidade do resíduo sólido urbano aportado no aterro sanitário em um cenário que a coleta seletiva ainda é deficitária. Portanto, materiais como pilhas, baterias, lâmpadas, entre outros resíduos ainda seguem

direcionados, indevidamente, para os aterros favorecendo a presença desses elementos no efluente resultante da degradação.

Isto posto, restou evidente a complexidade deste efluente e consequentemente do tratamento a ser empregado a fim de se adequar aos parâmetros de lançamento da legislação vigente.

4.3.2 Produção e caracterização do lodo de foto-Fenton solar

O processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton solar aplicado ao tratamento do lixiviado que ensejou a geração do lodo, objeto de estudo desta tese, alcançou eficiências de remoção no tocante a DQO, COT e descoloração de, respectivamente, 84%, 79% e 91%. Além disso, ocasionou uma geração média de 160 mL de lodo para cada litro de lixiviado tratado.

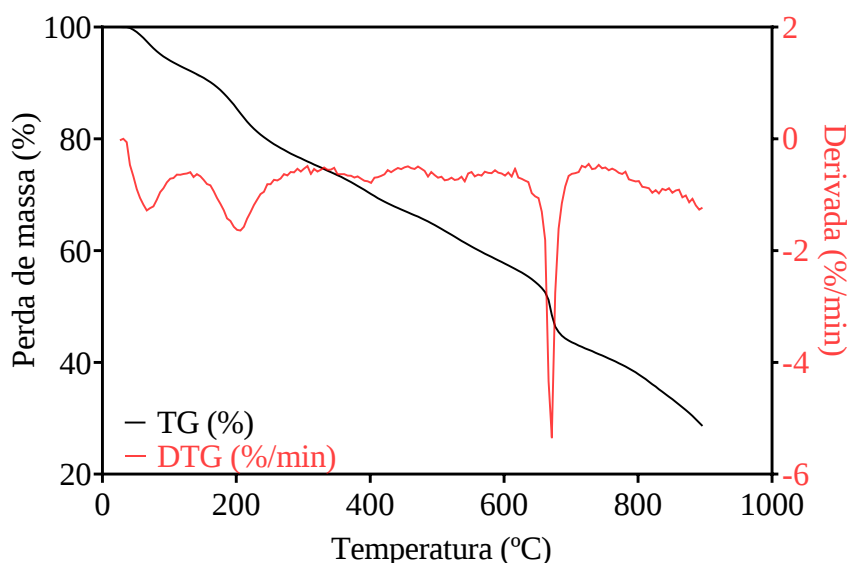
4.3.2.1 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TG) e a derivada termogravimétrica (DTG) do lodo (Figura 19), evidenciam que houve pelo menos 03 (três) eventos de decomposição térmica, tais quais: 66,28 °C; 206,29 °C e 671,28 °C, respectivamente.

A primeira perda de massa de 4,4% entre 56 e 81 °C com pico endotérmico da DTG em 66,28 °C pode ser decorrente da remoção da água adsorvida a superfície do lodo, conforme descrito por Cahino *et al.* (2019). A segunda perda de massa de 14,34% entre 171 e 231 °C com pico endotérmico da DTG em 206,29 °C pode ser um indicativo do início de desidratação da amostra (Souza *et al.*, 2013). A terceira e mais significativa perda de massa de 36,5% entre 646 e 686 °C com novo pico endotérmico da DTG em 671,28°C pode ser atribuída a fusão ou absorção de determinados compostos presentes na amostra.

Esses resultados são comparativos ao obtidos na literatura, no qual, Guo *et al.* (2018) também realizaram a análise térmica em discussão de uma amostra de lodo de Fenton por meio do qual constatou-se uma perda de massa significativa entre 450 e 700 °C e um pico endotérmico de DSC (Differential Scanning Calorimetry) a 643,3 °C que foi atribuído à dessulfuração, bem como à recristalização de Fe_2O_3 . Enquanto no trabalho desenvolvido por Andrade *et al.* (2020) a análise de TG para o lodo químico advindo do tratamento do efluente da indústria cosmética reportou que a decomposição térmica de matéria orgânica volátil e/ou água acontece em 400 °C e em torno de 600 °C verifica-se uma formação de óxidos metálicos, como por exemplo, o Fe_2O_3 .

Figura 19 – TG e DTG do lodo de foto-Fenton solar



O residual de massa apresentado ao fim da análise térmica apresentou aproximadamente 28,62% de material inorgânico em comparação a massa inicial. Cabe frisar que, mediante os eventos de decomposição térmica verificados nesta análise foram escolhidas as temperaturas de calcinação de 600 e 750 °C a fim de avaliar o desempenho catalítico do material sujeito a esse tratamento térmico.

4.3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

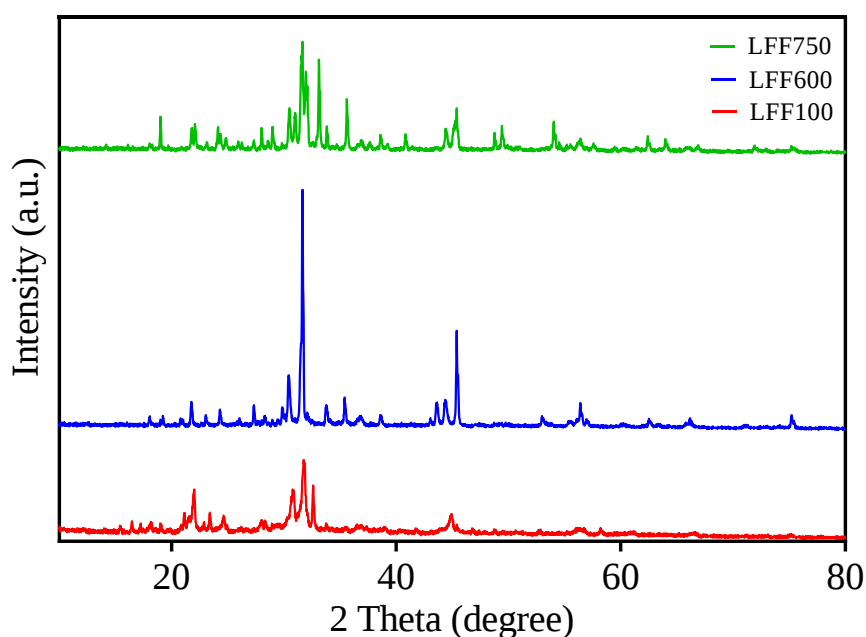
Em termos de estrutura cristalina da amostra de lodo de foto-Fenton, a partir da Figura 20 observa-se no difratograma LFF100 a presença de picos de difração em $2\theta = 22^\circ$, 30.8° , 31.8° , 32.6° e 44.9° que, pautados na base de dados do programa Crystallographica Search-Match inferem se associar a estruturas multiferróicas correspondentes a niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - (JCPDS: 89-8042, 89-8043, 89-8045) e óxido de bário e ferro ($\text{BaFeO}_{2.50}$) – (JCPDS: 20-126 e 20-129).

Eiras *et al.* (2009) para avaliar as características do niobato de ferro e chumbo realizaram uma mistura dos pós calcinados de Fe_2O_3 (hematita), Nb_2O_3 (óxido de nióbio) e PbO (óxido de chumbo) o que reforça a premissa da presença de material ferroso no lodo em estudo. Associado ao exposto de acordo com Babu *et al.* (2014) a capacidade dos niobatos metálicos como fotocatalisadores consiste na sua sensibilidade a luz visível, proveniente das distorções octaédricas na unidade NbO_6 , além disso, as suas propriedades catalíticas demonstram que as

imperfeições na rede cristalina são provenientes das impurezas, morfologia de grãos e heterojunções de metais semicondutores.

Quando realizado o tratamento térmico do lodo, verifica-se uma grande mudança dos espectros de DRX das amostras LFF600 e LFF750 comparados a LFF100. Diferentes picos são observados, demonstrando que houve alteração na estrutura cristalina. Nesse sentido, no tocante ao difratograma LFF600 constata-se pico bem definido em $2\theta = 31.67^\circ$ assim como presença de discretos sinais em $2\theta = 30.40^\circ$, 35.46° , 45.38° e 56.39° que pode corresponder ao indicativo da presença de magnetita (Fe_3O_4) – (JCPDS 75-1372). Ademais, no difratograma LFF750 examina-se picos de menor intensidade em $2\theta = 19.06^\circ$, 31.81° , 33.17° , 35.68° , 45.33° , 54.04° e que podem estar relacionados a presença de hematita (Fe_2O_3) - (JCPDS 85-599).

Figura 20 - Difratogramas do lodo de foto-Fenton solar em diferentes temperaturas



De maneira similar aos resultados obtidos neste estudo Guo *et al.* (2018) ao avaliarem a estrutura cristalina das amostras do lodo de Fenton calcinadas a 600 e 800°C concluíram que os picos são característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Já Dantas *et al.* (2019) verificaram que no difratograma de raios-X o material formado a partir da estabilização do lodo de lixiviado, apresenta uma composição a base de ferritas, mais precisamente o óxido duplo de ferro e potássio ou ferrita de potássio. Também nessa perspectiva Wang; Zhao; Zhang, (2018) relatam que ao caracterizarem o lodo de Fenton proveniente do tratamento do lixiviado de um aterro sanitário

na China por DRX identificaram picos que podem ser facilmente indexado como uma célula romboédrico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita, óxido de ferro de ocorrência frequente em solos e rochas).

4.3.2.3 MEV-FEG e EDS

Quanto a análise morfológica do lodo, pautando-se na Figura 21, verifica-se inicialmente que sob condições próximas da natural (LFF100) as partículas apresentam-se como irregulares com arranjos geométricos não-definidos, no entanto, as lacunas entre as partículas sugerem um nível de porosidade (Figura 21a), cenário esse também revelado por Dantas *et al.* (2019).

Segundo Guo *et al.* (2018) um aumento adicional na temperatura de aquecimento leva à agregação e colapso das partículas, situação essa observada nas amostras com LFF600 (Figura 21c) e LFF750 (Figura 21e), visto que, a partir da superfície texturizada sugere-se que o material pode ser um composto de partículas cristalinas ou amorfas menores que aderiram a uma massa maior. As superfícies apresentam-se mais densa e compacta, contudo, ainda pode haver alguma porosidade em microescala entre as partículas menores.

A partir das imagens de mapeamento químico inseridas nas Figuras 21a, 21c e 21e no qual mostra especificamente como o ferro encontra-se distribuído nesta parcela do material constata-se uma heterogeneidade na composição da amostra com manchas dispersas e aparentemente em diferentes concentrações nas amostras avaliadas. Consubstanciado ao exposto o mapeamento da composição elementar (Figuras 21b, 21d e 21f) revelou uma gama de compostos químicos que, de forma geral, mantiveram-se nas três condições avaliadas, com alterações relativas apenas a porcentagem de massa, conforme verificado na respectiva análise quantitativa, via EDS, descrita na Tabela 7.

Cabe destaque para a variação, embora que discreta, do FeO que pode ser atribuída a eliminação de matéria orgânica, umidade e compostos voláteis, que reduz a massa total do material e, conseqüentemente, concentra os óxidos metálicos remanescentes, como o FeO. Além disso, a elevação da temperatura favorece reações de oxidação, decomposição ou transformação mineralógica, podendo modificar a forma química e a detectabilidade de determinados elementos. Essas mudanças demonstram o impacto direto da calcinação na composição e, potencialmente, na atividade catalítica do material.

Nesse contexto, o lodo de Fenton, novo tipo de lodo heterogêneo complexo, é uma mistura de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, matéria orgânica, metais pesados, microrganismos, impurezas

sedimentares e umidade. As propriedades do lodo de Fenton são amplamente dependentes da origem das águas residuárias, bem como do volume e proporção dos reagentes adicionados (Gao *et al.*, 2022).

Figura 21 – Morfologia e mapeamento químico do:
(a, b) LFF100; (c, d) LFF600; (e, f) LFF750

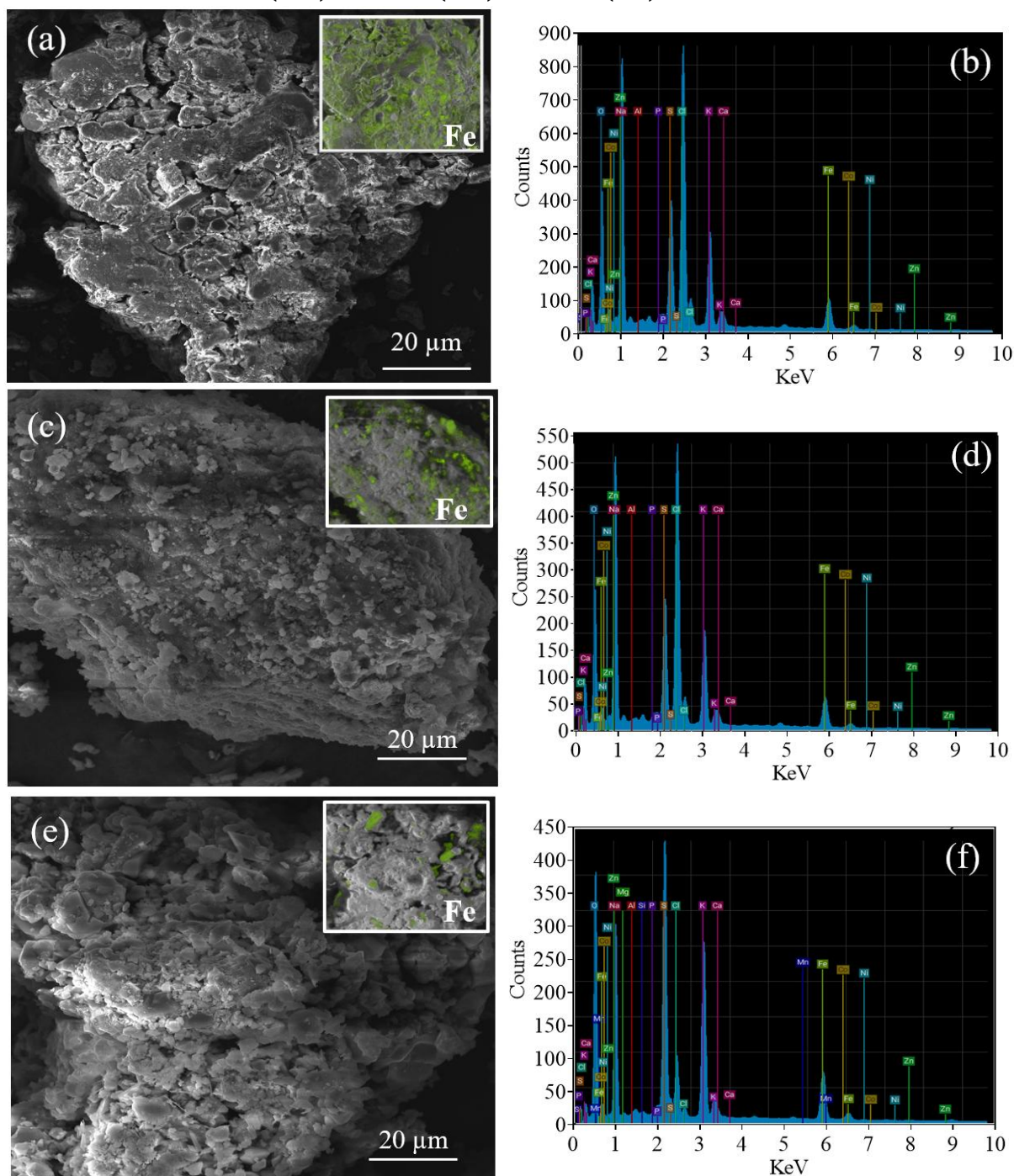


Tabela 7 - Composição do lodo de foto-Fenton seco a 100 °C, calcinado a 600 °C e 750 °C

LFF100		LFF600		LFF750	
Composto químico	Massa %	Composto químico	Massa %	Composto químico	Massa %
Cl	28,02%	Cl	22,7%	SO ₃	42,2%
Na ₂ O	16,54%	Na ₂ O	28,6%	K ₂ O	18,6%
SO ₃	27,46%	K ₂ O	12,5%	Na ₂ O	19,19%
FeO	10,52%	SO ₃	22,42%	FeO	12,71%
K ₂ O	5,47%	FeO	9,66%	Cl	4,84%
MgO	4,6%	CaO	1,54%	MnO	1,08%
P ₂ O ₅	1,7%	Al ₂ O ₃	1,64%	ZnO	0,94%
SiO ₂	1,47%	P ₂ O ₅	1,45%	CaO	0,99%
CaO	0,83%	Co ₂ O ₃	0,46%	Co ₂ O ₃	0,51%
Al ₂ O ₃	0,94%	NiO	0,26%	MgO	0,58%
NiO	0,63%	ZnO	0,01%	NiO	0,41%
Co ₂ O ₃	0,45%			Al ₂ O ₃	0,34%
ZnO	0,01%			P ₂ O ₅	0,36%
				SiO ₂	0,33%

Dantas *et al.* (2019) caracterizaram o lodo gerado após o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Puxinanã via processo Fenton por meio da análise de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo (ICP-OES-MS) sendo verificado presença majoritária de ferro (19,51%) e dos metais alcalinos sódio (12,81%) e potássio (7,33%). Além destes, em face da natureza heterogênea do resíduo do aterro sanitário, também foram revelados a presença de metais pesados, sendo os mais expressivos, o zinco (902 mg/Kg) e níquel (123 mg/Kg), provavelmente oriundos de pilhas e baterias descartadas.

Wang *et al.* (2018) ao caracterizarem o lodo de Fenton proveniente do tratamento do lixiviado de um aterro sanitário na China observaram, inicialmente, coloração marrom avermelhada, em consonância com o alto teor de ferro verificado que foi de 26,8 %. Vale ressaltar os demais valores obtidos através do espectrômetro de dispersão de energia, tendo os maiores destaques: 36,28 % para oxigênio, 20,80 % para carbono e 9,03 % para sódio.

4.3.3 Caracterização do reator

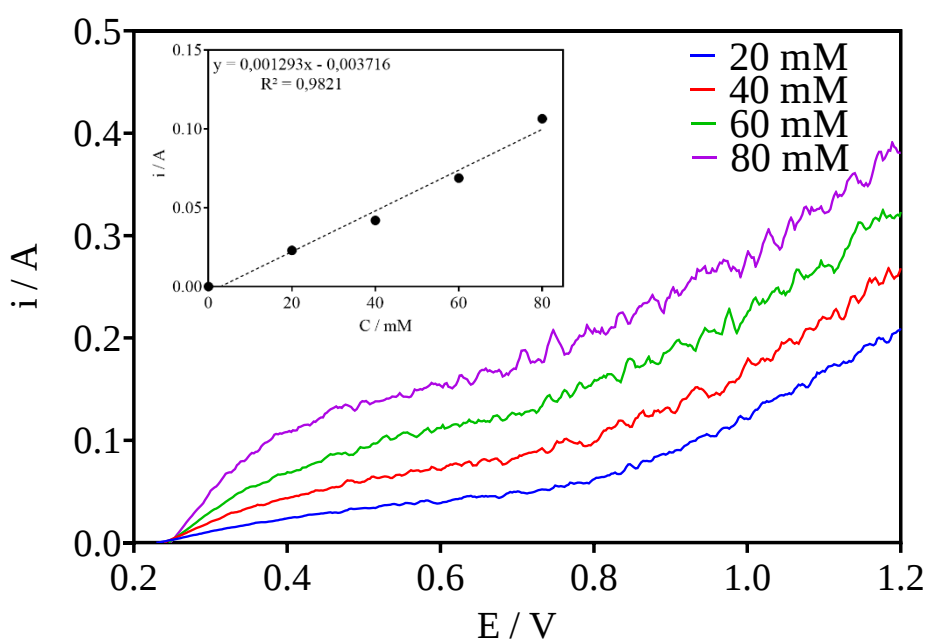
4.3.3.1 Hidrodinâmica do reator eletroquímico

A partir do estudo eletroquímico de soluções aquosas de Ferri/Ferrocianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/NaOH-H_2O$) em diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80 mM) foram

plotadas as curvas de polarização para cada concentração estudada a fim de encontrar a corrente limite de difusão e posteriormente obter a curva de calibração, sendo possível observar uma dependência linear ($R^2 = 0,9821$) entre as concentrações estudadas e a corrente limite correspondente, conforme ilustrado na Figura 22.

Mediante o coeficiente angular da reta formada (corrente limite versus concentração), foi calculado o coeficiente de transferência de massa experimental obtendo o valor experimental de $6,44 \times 10^{-6}$ m/s, bem próximo do valor teórico calculado de $7,85 \times 10^{-6}$ m/s. A relevância desta análise consiste em auxiliar na compreensão dos fenômenos difusivos presentes no sistema e, a partir desta, minimizar as resistências físicas e consequentemente alcançar uma elevada eficiência de difusão, visto que o transporte de massa está diretamente relacionado a taxa de conversão do reagente em produto.

Figura 22 - Curvas de polarização utilizando o par redox ferro/ferricianeto. Gráfico inserido: curva de calibração da corrente limite em função das concentrações do par redox



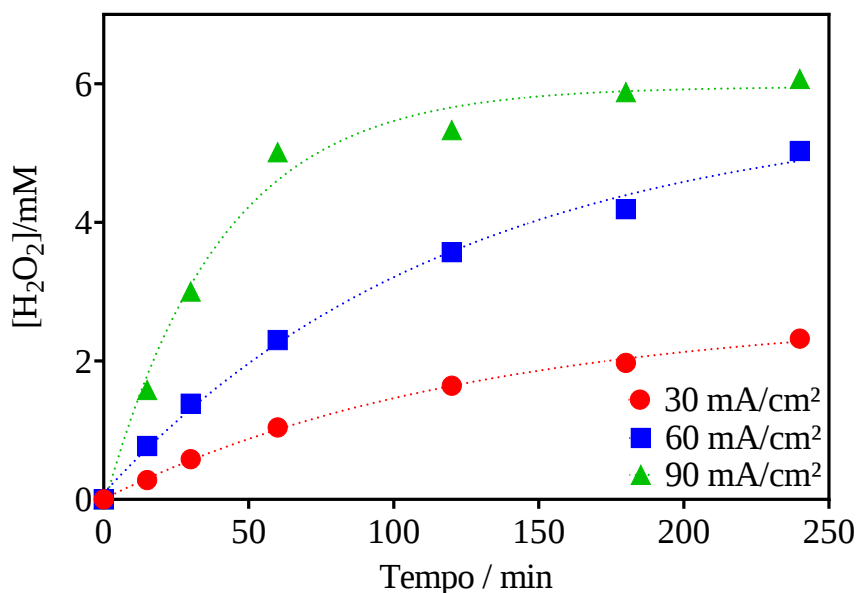
No que concerne ao número de Reynolds calculado experimentalmente ($Re = 103,72$), em função da sua velocidade ($0,00216$ m/s) e da configuração do reator, o tipo de escoamento encontrado foi laminar. Em relação ao número de Schmidt e Sherwood, foram encontrados os valores de 1633,24 e 615,86, respectivamente. Segundo Cengel e Ghajar (2015) tais valores sugerem que no sistema em questão o transporte de massa por convecção (movimento do fluido) é muito mais eficiente do que por difusão molecular.

4.3.3.2 Avaliação da produção de peróxido de hidrogênio

Para explorar a produção de espécies ativas de oxigênio, as concentrações de H_2O_2 , foram monitoradas. A Figura 23 mostra a capacidade do sistema na eletrogeração do H_2O_2 através da redução dos elétrons do O_2 dissolvido no CF-PTFE na interface do material catódico em contato com a solução Na_2SO_4 , devido à sua alta capacidade catalítica (Thiam *et al.*, 2014).

Nesta observa-se um aumento constante da concentração de H_2O_2 na solução durante a eletrólise, quando aplicado as densidades de corrente de 30 e 60 mA cm^{-2} , alcançando uma concentração de 2,32 e 5,03 mM, respectivamente. Com o aumento da densidade de corrente para 90 mA cm^{-2} observa-se uma produção seguindo o modelo exponencial com aumento expressivo nos primeiros 60 min de eletrólise, posteriormente, se manteve a uma concentração praticamente estável de 6,07 mM. Esses resultados mostram claramente que o CF-PTFE contribui eficientemente para a eletroprodução de H_2O_2 quando o O_2 injetado é eletroquimicamente convertido em H_2O_2 , e o aumento da densidade de corrente contribui para incremento do H_2O_2 , porém, já na densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} verifica-se que o sistema atinge um platô e não contribui com a melhora na produção deste oxidante.

Figura 23 - Produção de peróxido de hidrogênio utilizando o eletrólito Na_2SO_4 (0,05 M)



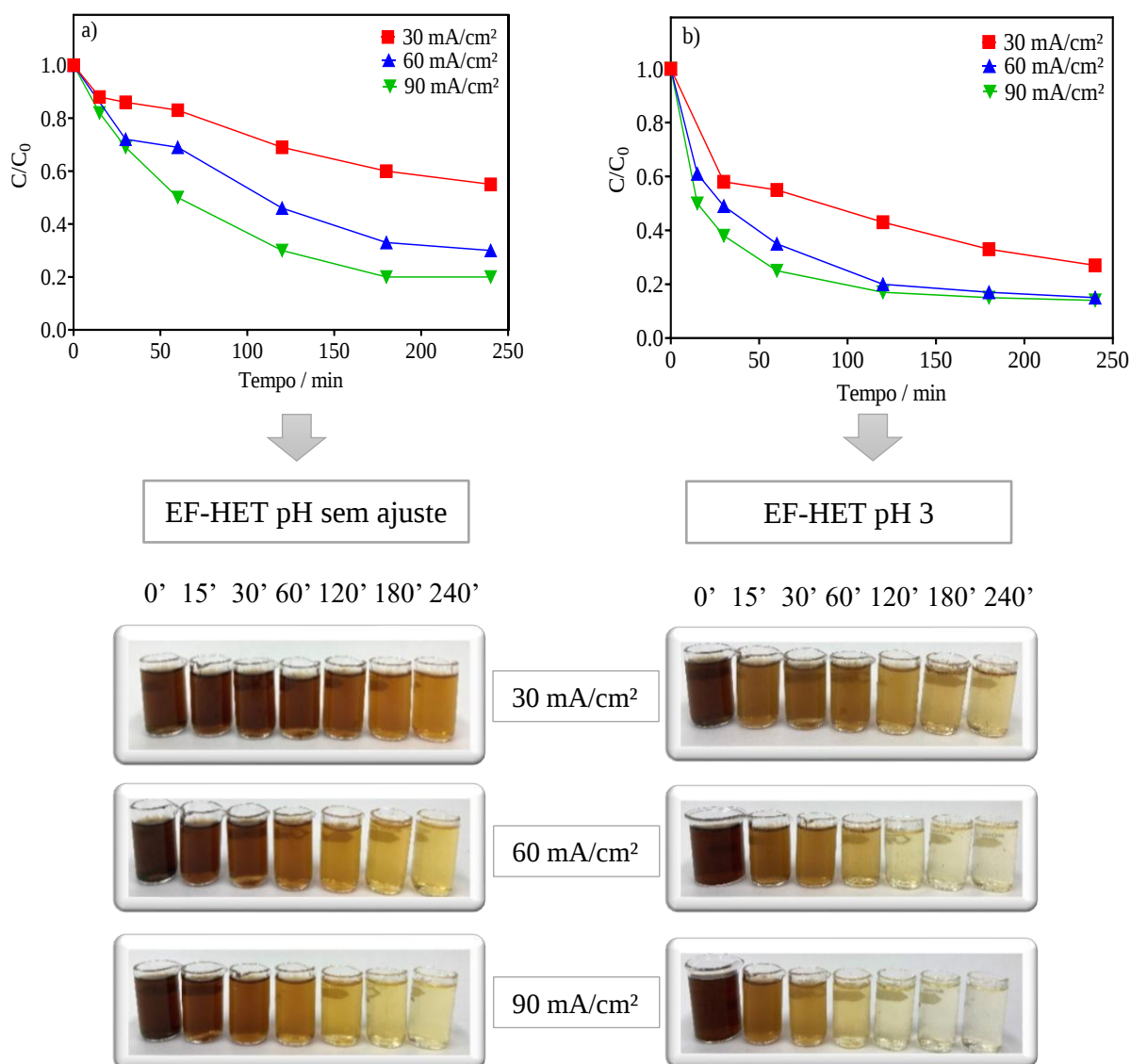
4.3.4 Desempenho catalítico do lodo

Ao avaliar os resultados relativos à descoloração, expressos na Figura 24, evidencia-se um decaimento bastante satisfatório, alcançando remoções de cor na ordem de 45%, 70% e

80% (Figura 22a) sob a condição de pH do lixiviado sem ajuste ($\text{pH} = 8,2$), assim como remoções de 73%, 85% e 86% sob a condição de pH 3 (Figura 22b), ambas com lodo LFF100 e aplicando as densidades de correntes de 30, 60 e 90 mA/cm^2 , respectivamente.

De forma complementar foi inserido imagens ilustrativas do decaimento da cor no decorrer das eletrólises, mais especificamente, nos tempos de 15', 30', 60', 120', 180' e 240', estando essas alocadas de acordo com a ordem de densidade de corrente aplicada, a saber: 30, 60 e 90 mA/cm^2 , respectivamente.

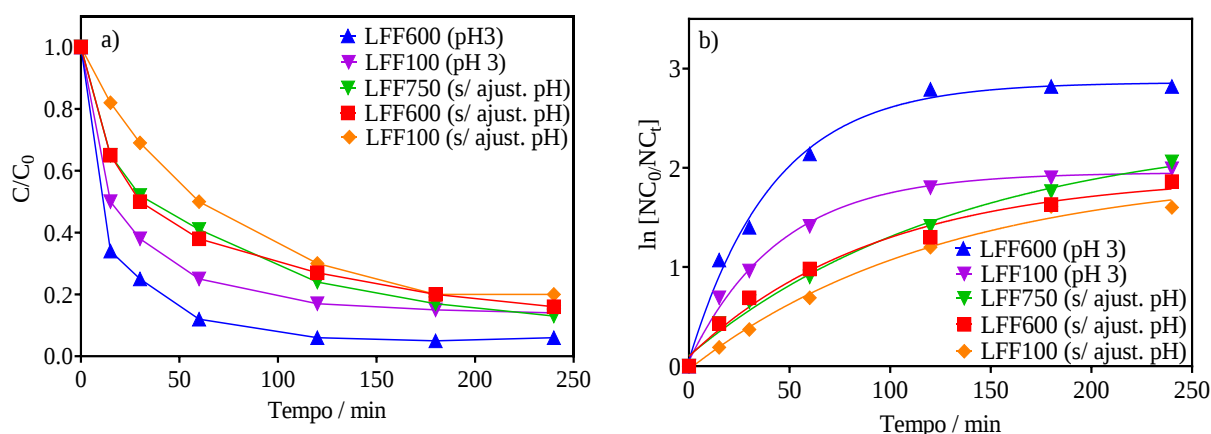
Figura 24- Descoloração de efluente real advindo de aterro sanitário durante eletrólises utilizando LFF100 em **a)** pH sem ajuste ($\text{pH} = 8,2$) e **b)** pH 3



Importa frisar que, ao comparar as eficiências supracitadas com as obtidas nas eletrólises realizadas com o lodo LFF600 e LFF750 (Figura 25a) averigua-se valores similares, sendo válido destacar a remoção de 94% para o experimento com LFF600 sob a condição de pH 3, bem como a remoção de 84% e 87% para os experimentos com LFF600 e LFF750 sem ajuste pH, respectivamente.

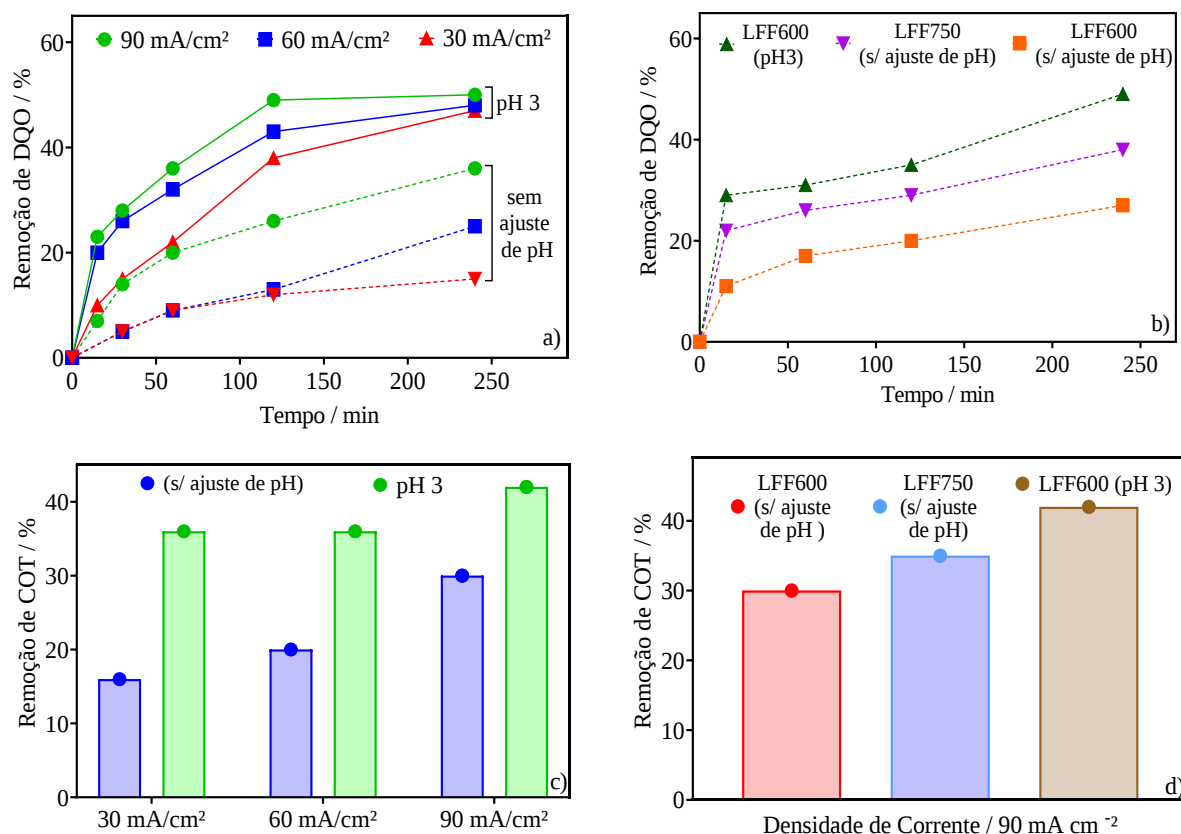
No que concerne a cinética de decaimento da descoloração (Figura 25b) nas eletrólises observa-se correspondência a um modelo de regressão não linear exponencial de uma fase com as seguintes constantes de reação (K): EFHET/LFF600 – $0,01064 \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,98$); EFHET/LFF600/pH3 – $0,02404 \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,99$); EFHET/LFF750 – $0,007343 \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,99$); EFHET/LFF100/pH3 – $0,02222 \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,99$); EFHET/LFF100 – $0,007964 \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,99$). Os valores apresentados corroboram a premissa de que eletrólises realizadas sob condições ácidas possuem taxas de reações maiores quando comparada as sob condições neutras ou alcalinas, em virtude da menor disponibilidade de Fe^{2+} livre (Yao *et al.*, 2022).

Figura 25 – **a)** Descoloração de efluente real advindo de aterro sanitário durante eletrólises utilizando distintos lodos (LFF100, LFF600 e LFF750) e apenas na densidade de corrente de 90 mA/cm^2 ; **b)** cinética de decaimento da reação



A Figura 26 apresenta a eficiência de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) bem como Carbono Orgânico Total (COT) ora obtidas no tratamento do lixiviado proveniente de aterro sanitário através do processo EF-heterogêneo. A partir desta, pode-se observar, inicialmente, que no processo EF-heterogêneo utilizando o LFF100 e na condição sem ajuste do pH alcançou-se degradação de 36% e mineralização de 30% em termos de DQO e COT, respectivamente, ambas na densidade de corrente de 90 mA/cm^2 .

Figura 26 - Remoções de DQO e COT durante eletrólises de efluente real advindo de aterro sanitário. **a)** e **c)** processo EF- heterogêneo utilizando LFF100; **b)** e **d)** processo EF- heterogêneo utilizando LFF600 e LFF750 apenas na densidade de corrente de 90 mA/cm² (DQO_{inicial} = 4838 mg O₂ L⁻¹, COT_{inicial} = 1287 mg L⁻¹ e pH natural = 8,2)



Destaca-se que, quando avaliado o comportamento das eletrólises por este mesmo processo nas densidades de corrente de 30 e 60 mA/cm² examina-se remoções de DQO análogas nas duas primeiras horas de tratamento (13%), associado ao exposto também observou-se remoções de COT com valores próximos (16% e 20%) ao final do tratamento, denotando que em baixas densidades de corrente, considerando este tipo específico e complexo de efluente, o tratamento ainda é incipiente. Entretanto, considerando a particularidade do efluente assim como os valores iniciais elevados de DQO (4838 mg O₂ L⁻¹) e COT (1287 mg L⁻¹), esses resultados despontam como promissores quando comparados com a literatura.

Guo *et al.* (2018) ao reutilizarem o lodo férrico (seco a 100°C) no processo Fenton heterogêneo obtiveram apenas 10% de degradação da rhodamine B, resultado atribuído ao tamanho da partícula que dificulta a entrada das moléculas de RhB nos microporos do material.

Embora o processo supracitado tenha sido considerado preliminarmente como o “ideal” por não requerer acidificação do meio tampouco adesão de custos energéticos (advindo

de um tratamento térmico) e com reagentes ao processo, o que se verificou foi valores discretos de remoção de DQO e COT. Tal fato pode ser decorrente do pH operacional do processo pois afeta diretamente na solubilidade e disponibilidade do catalisador, além disso, também há influência no processo de eletrogeração de H_2O_2 através da redução do O_2 no cátodo, conforme Equação 4.18 (Muzenda *et al.*, 2023).



Desta maneira, foram realizados testes ajustando o pH do efluente em pH=3, esse valor foi escolhido seguindo as condições ótimas, para a reação de Fenton, já consolidadas na literatura (Batista *et al.*, 2022; Lucena *et al.*, 2019; Colombo *et al.*, 2019; Dantas *et al.*, 2019). Constatou-se valores mais satisfatórios, alcançando remoções de DQO de 47%, 48% e 50% assim como remoções de COT de 36%, 36% e 42%, ambas nas densidades de correntes de 30, 60 e 90 mA/cm², respectivamente (Figuras 26a e 26c). O incremento da remoção de DQO e COT em pH ácido é devido a reação do H^+ com a ligação OH na superfície do lodo, quebrando a ligação O-Fe e permitindo que o Fe^{3+} se dissolva, sendo os compostos húmicos os responsáveis por converter o Fe^{3+} em Fe^{2+} no ciclo redox do ferro, além disso, os efeitos sinérgicos de oxidação, coagulação e adsorção contribuem para o tratamento geral do lixiviado (Mahtab *et al.*, 2024).

Como forma de ampliar a investigação acerca do desempenho catalítico do lodo, o mesmo foi calcinado nas temperaturas de 600 e 750 °C vislumbrando concentrar o ferro bem como eliminar substâncias indesejadas, tais quais, matéria orgânica residual, compostos voláteis, sais solúveis, que podem interferir em sua atividade catalítica. Nesse cenário, em linhas gerais, examina-se que o tratamento térmico empregado não potencializou a atividade catalítica do lodo, haja vista, a similaridade dos resultados encontrados no tocante a eficiência de remoção de DQO (27% - LFF600/sem ajuste de pH; 49% - LFF600/pH3; 38% - LFF750/sem ajuste de pH) e COT (30% - LFF600/sem ajuste de pH; 42% - LFF600/pH3; 35% - LFF750/sem ajuste de pH), ilustrados nas Figuras 24b e 24d, respectivamente, quando comparado aos resultados obtidos nos tratamentos os quais utilizou-se o lodo sem calcinar.

Zhang *et al.* (2019) produziram um catalisador a base de magnetita a partir de biossólidos e lodo férrico por via hidrotérmica e utilizaram no processo Fenton heterogêneo (condições: dosagem do catalisador 1 g/L, pH 3 e dosagem de H_2O_2 60 mM) para tratamento de efluente de indústria têxtil e obtiveram 53,6% de remoção de DQO em 180' de reação,

resultado esse semelhante ao encontrado neste estudo, e que ainda tem por diferencial a geração *in situ* do H_2O_2 .

Hajiahmadi *et al.* (2022) utilizaram a magnetita no processo eletro-Fenton heterogêneo para degradação do fármaco paclitaxel e alcançaram eficiência de remoção de 86,03 % e 55% com pH inicial 3 e 7, respectivamente, após 60 min de reação. Enquanto que, ao empregar a hematita, apenas em pH 3, os autores obtiveram 35% de eficiência de remoção.

Guo *et al.* (2018) calcinaram o lodo de Fenton a 600 °C para utilização como catalisador no Fenton heterogêneo com fins de degradação da rhodamine B e observaram um excelente desempenho catalítico do material, visto que, alcançaram 99% de degradação em 100 min de reação. Os autores relataram que a estrutura mesoporosa do Fe-600 possivelmente facilitou a adsorção e imobilização de RhB, além da autodopagem do enxofre no Fe_2O_3 através da calcinação, visto que os orbitais moleculares híbridos do íon de ferro ligado ao enxofre têm espaço mais extenso do que os íons de ferro ligados ao oxigênio, resultando em mais sobreposição orbital e favorecendo a interação orbital entre os íons de ferro e as espécies de peróxido de superfície através da regra de seleção.

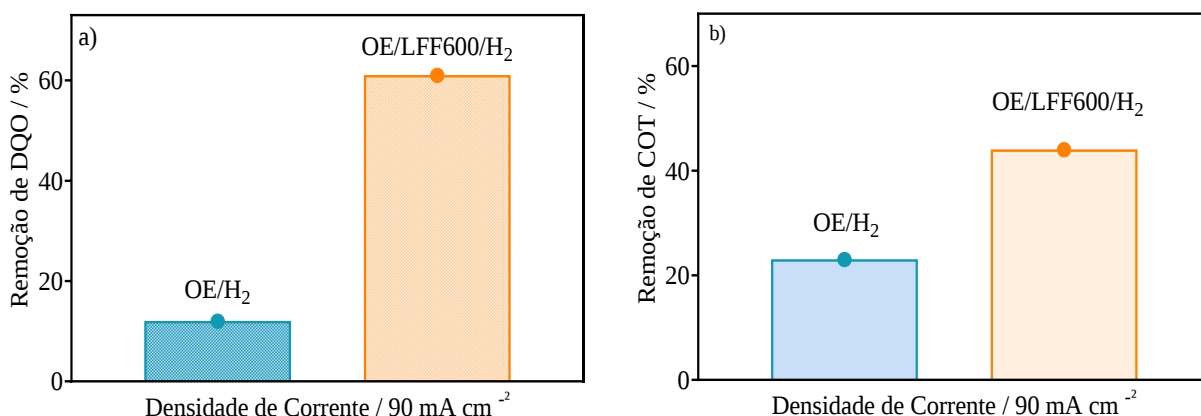
Nesse ínterim, apesar de não constituir-se como foco principal desta tese visualizou-se a possibilidade de utilizar o lodo do foto-Fenton como catalisador na oxidação eletroquímica (OE) empregada no tratamento do lixiviado com produção simultânea de hidrogênio verde. Nessa perspectiva, considerando a disponibilidade de material, foi adicionado o LFF600 na concentração de 1g/L na matriz aquosa do lixiviado e acompanhado a eletrólise durante 240 min na densidade de corrente de 90 mA/cm² bem como avaliado a produção de hidrogênio.

A Figura 27 expressa os resultados obtidos quanto a eficiência do tratamento do lixiviado na remoção de DQO e COT. De antemão, ao comparar os resultados da oxidação eletroquímica na ausência e na presença do LFF600 constata-se ampla diferença nas eficiências de remoção, uma vez que, no tratamento denominado OE/LFF600/H₂ alcançou-se 61% de remoção de DQO frente a apenas 12% do tratamento na ausência do lodo. No tocante ao parâmetro COT foi verificado a mesma tendência na disparidade, visto que, no tratamento OE/LFF600/H₂ obteve-se 44% de remoção de COT frente a apenas 23% do tratamento na ausência do lodo.

Tal cenário pode ser atribuído aos compostos presentes no lodo que podem atuar como doadores de elétrons e facilitar a transferência de elétrons em reações redox (Leichtweis, 2023), além disso, o material pode favorecer uma interação com o eletrodo em um reator eletroquímico, aumentando a área de superfície ativa e facilitando as reações eletroquímicas

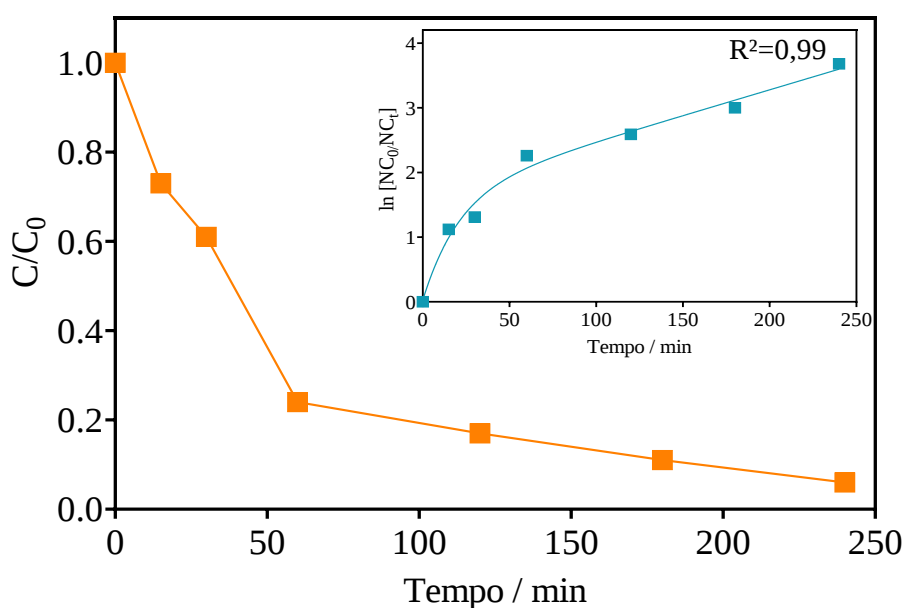
(Santana, 2021). Nesse sentido, tais fatores pode aumentar a eficiência da oxidação de substâncias como contaminantes orgânicos e nutrientes.

Figura 27 - Remoções de DQO **(a)** e COT **(b)** durante a oxidação eletroquímica do lixiviado com produção simultânea de hidrogênio verde



No tocante a descoloração do lixiviado, conforme apresentado na Figura 28, foi possível alcançar 94% de eficiência de remoção de cor associada a uma cinética de decaimento correspondente a um modelo de regressão não linear exponencial de duas fases com a seguinte constante de reação (K): OE/LFF600/H₂ – 0,04813 min⁻¹ (R²=0,99).

Figura 28 -Descoloração do lixiviado durante oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio. Gráfico Inserido: cinética de decaimento da reação

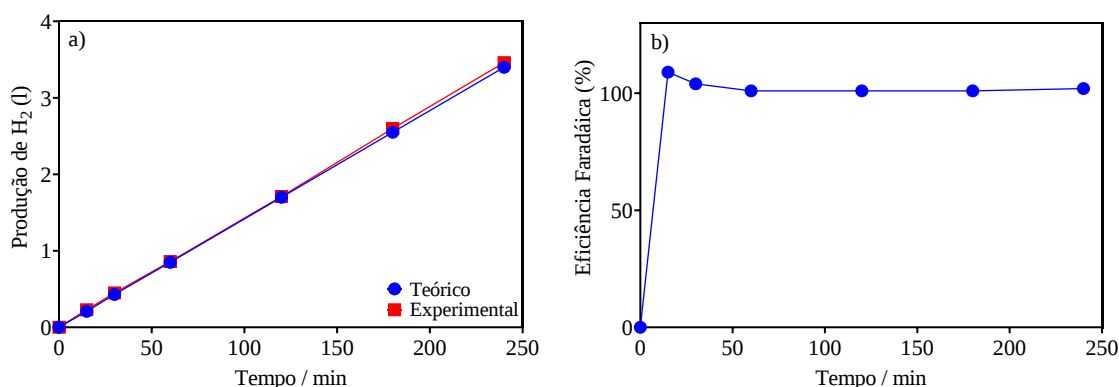


Ressalta-se que o referido modelo é utilizado para descrever processos que apresentam duas dinâmicas distintas ao longo do tempo, muitas vezes com uma fase inicial de rápido decaimento seguida por uma fase mais lenta de decaimento, circunstância essa que retrata a dinâmica do processo em questão.

No que tange a produção de hidrogênio verde, uma vez que, a energia utilizada no experimento foi proveniente de fonte renovável (solar), conforme apresentado na Figura 29a verifica-se que o volume experimental do gás foi aproximadamente igual ao volume teórico, sendo factível calcular uma taxa média de produção de 14,64 mL/min.

Quanto a eficiência faradáica (Figura 29b) foi observado um aumento imediato logo nos primeiros 15min de reação, elevando para um valor no patamar de 100% tornando-se constante até o final da oxidação eletroquímica, denotando que toda corrente elétrica fornecida ao sistema está sendo utilizada de forma efetiva na realização das reações químicas.

Figura 29 - **(a)** Volume de hidrogênio verde produzido **(b)** Eficiência faradáica do sistema



Mediante os resultados preliminares apresentados que despontam como promissores ficou evidente mais uma vertente de utilização do lodo como recurso em uma tecnologia eletroquímica e com o diferencial da produção simultânea no hidrogênio verde.

Para efeito de comparação dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) foram realizados experimentos sem adição do lodo, sendo estes o processo eletro-Fenton homogêneo (EFHOM) e a oxidação eletroquímica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OE/H₂O₂), sob as mesmas condições dos processos eletroquímicos com adição do lodo.

Nessa perspectiva, importa esclarecer que os processos EF-heterogêneo utilizando o LFF100, LFF600 e LFF750 na condição sem ajuste do pH do lixiviado compara-se ao processo da oxidação eletroquímica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OE/H₂O₂), uma vez

que a única diferença entre os referidos processos é a presença e ausência do lodo, respectivamente, enquanto os processos EF-heterogêneo utilizando o LFF100/pH3 e LFF600/pH3 compara-se com o processo EF-homogêneo. Ademais, por caso fortuito só foi possível realizar a comparação do processo de oxidação eletroquímica do lixiviado com produção simultânea de hidrogênio verde com (OE/LFF600/H₂) e sem lodo (OE/H₂) na análise de COT.

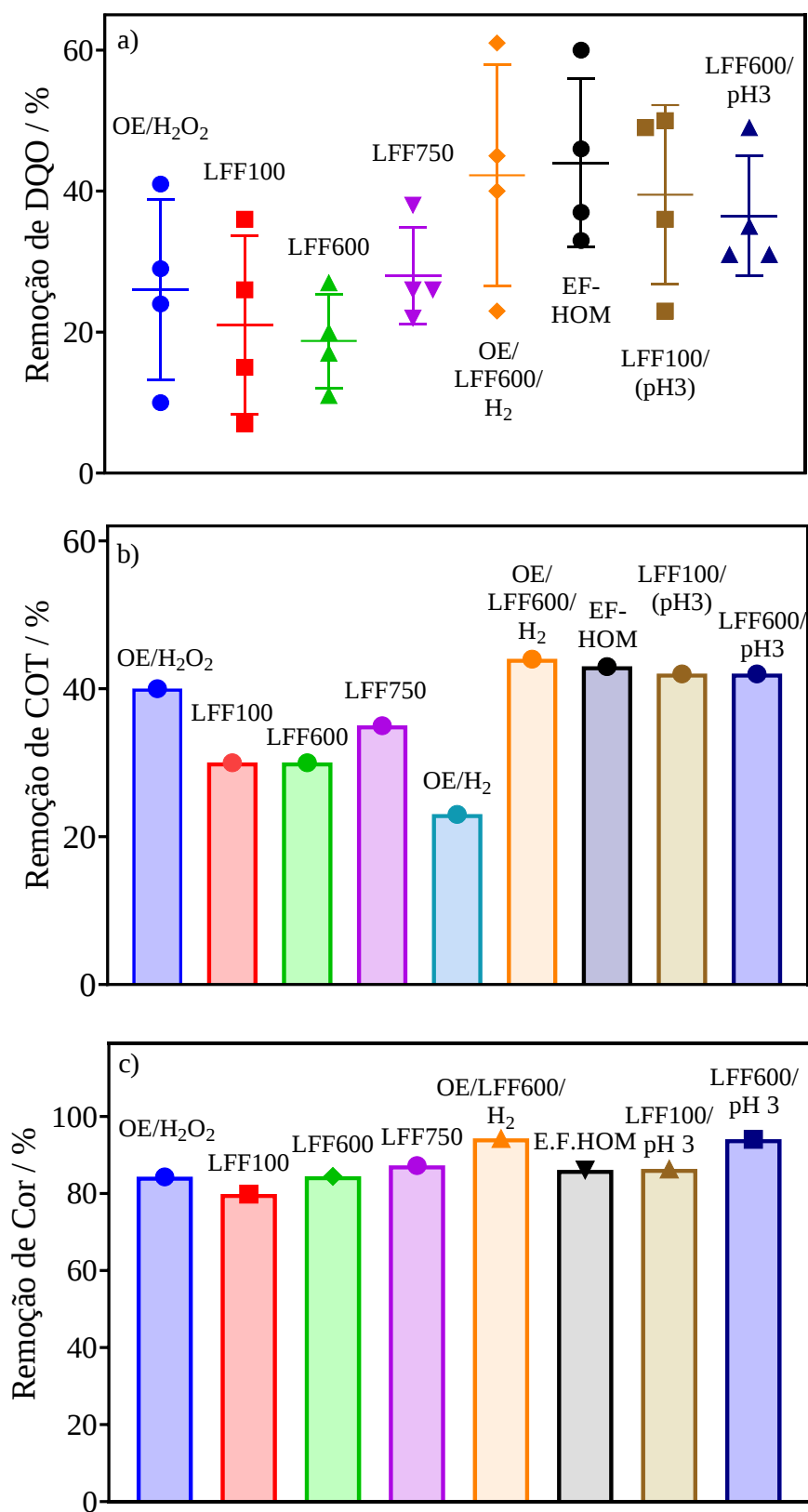
Em síntese, a partir da Figura 30 avalia-se que os resultados das eficiências de remoção no que tange a DQO (Figura 30a), COT (Figura 30b) e descoloração (Figura 30c) nas eletrólises com adição de lodo foram similares ou ligeiramente inferiores as eletrólises com ausência de lodo, que pode ser justificado pela presença de elementos na composição do lodo, que pode competir com os poluentes-alvo no consumo de espécies oxidantes, como radicais hidroxila ($\bullet$ OH), reduzindo a eficiência do processo de degradação (Ribeiro *et al.*, 2015).

Além disso, concentrações elevadas de sódio (verificadas nos 03 tipos de materiais estudados) pode competir com outros cátions metálicos na superfície do catalisador, reduzindo a eficiência da superfície catalítica (He *et al.*, 2023).

Entretanto, importa frisar que não houve modificação expressiva, dopagem tampouco síntese com outros materiais o que desencadeia a abertura de uma janela de oportunidades para estudos mais aprofundados vislumbrando melhorias nas propriedades catalíticas desse material.

Outrossim, embora o desempenho catalítico do material não tenha se comportado conforme esperado, sob o ponto de vista da economia circular os ganhos ambientais são substanciais, uma vez que, o lodo antes atuante como rejeito e que competiria com os resíduos sólidos urbanos por área em um aterro sanitário ou até mesmo poderia ser disposto de maneira inadequada foi inserido em um processo de tratamento de efluentes perigosos possibilitando novas investigações científicas, despertando, inclusive, resultados satisfatórios especialmente em termos de descoloração o que denota a possibilidade de atuação do EF- heterogêneo no pré-tratamento do lixiviado seguido, posteriormente, por vertente de tratamento biológico.

Figura 30 - Comparativo das eficiências de remoção de **(a)** DQO, **(b)** COT e **(c)** Descoloração por diferentes tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA cm^{-2}



4.3.4.1 Geração de produtos de alto valor agregado

No novo paradigma da economia circular “do resíduo ao recurso”, os contaminantes não são completamente eliminados, mas transformados em compostos de alto valor agregado (Oliveira *et al.*, 2023). Nesse contexto, os ácidos carboxílicos de cadeia curta são subprodutos comuns gerados durante a degradação de compostos orgânicos por processos eletroquímicos oxidativos avançados (Oturán *et al.*, 2008).

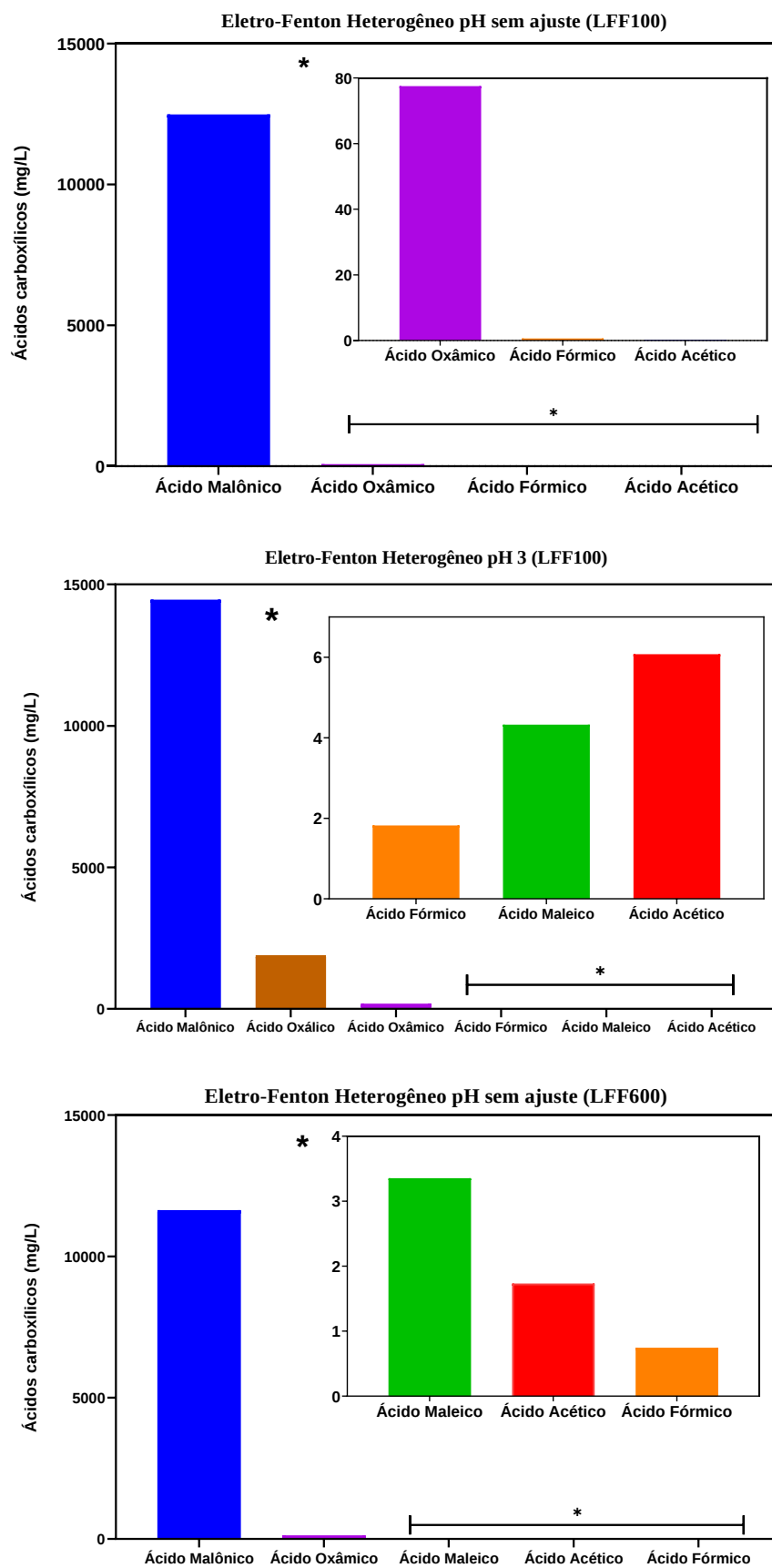
Na presente pesquisa, os cromatogramas revelaram picos bem definidos de diversos ácidos, sendo estes: ácidos malônico, acético, fórmico, oxâmico, oxálico e maleico, conforme verificado na Figura 31 que, por sua vez, apresenta a concentração dos ácidos formados nos distintos processos eletroquímicos de tratamento do lixiviado, todos estes utilizando o lodo como agente catalisador e sob aplicação de densidade de corrente de 90 mA/cm².

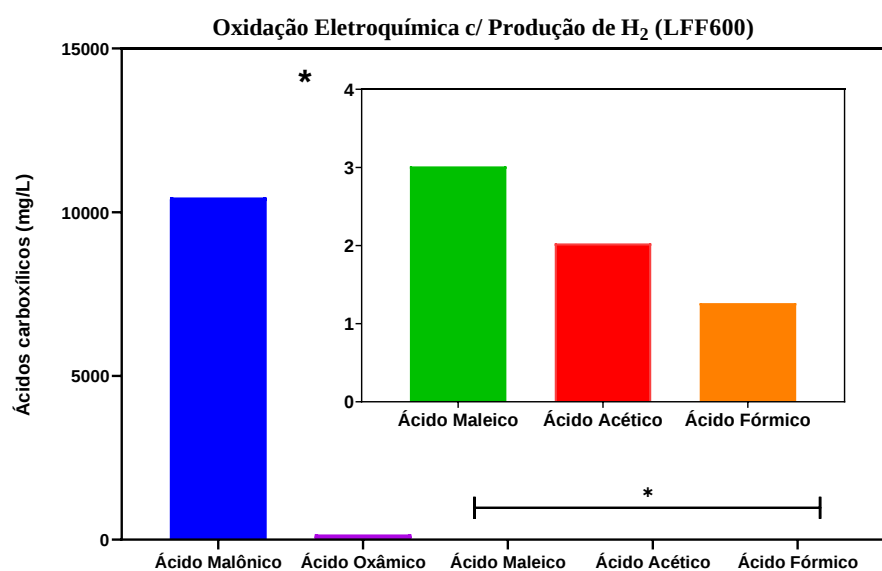
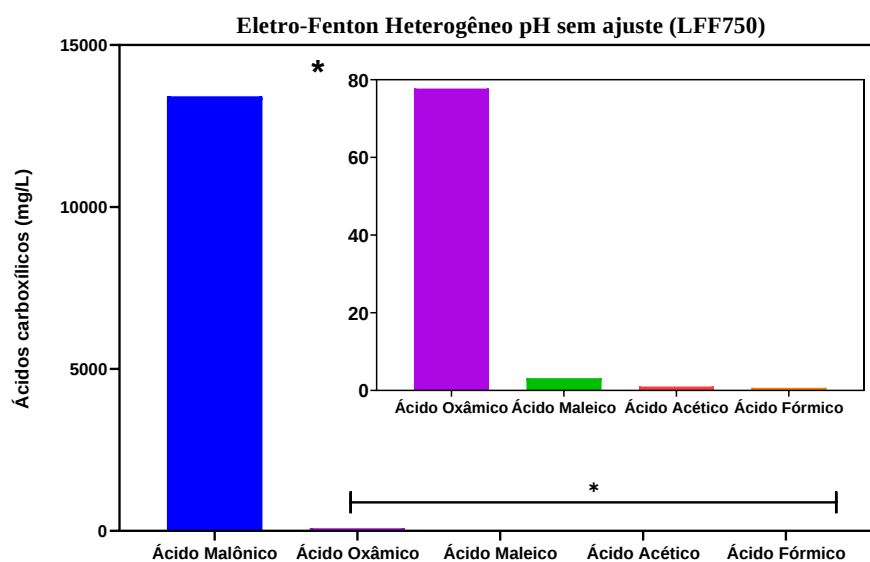
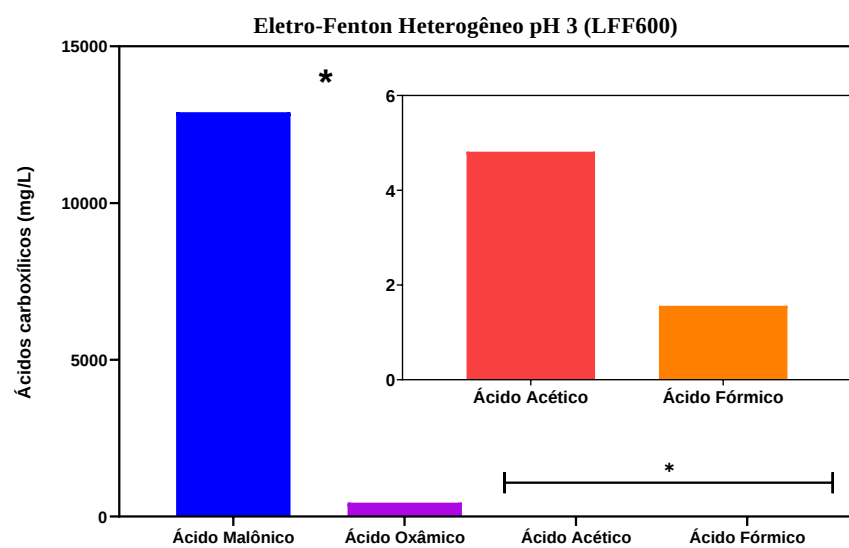
El Kateb *et al.* (2019) analisaram o processo de oxidação eletroquímica avançada para mineralização e melhoria da biodegradabilidade do concentrado de nanofiltração (NF) de lixiviado de aterro sanitário inicialmente pré-tratado em um biorreator de membrana (MBR) e identificaram ácidos carboxílicos semelhantes aos encontrados neste estudo.

Em todos os tratamentos cabe destaque as concentrações expressivas do ácido malônico, todas em ordens superiores a 10.000 mg/L e que pode estar associada a oxidação de compostos complexos, como os fenólicos. Sousa (2023) cita diversas aplicações do ácido malônico na indústria, a saber: precursor em polímeros e poliéster; utilizado em aromas, bem como na indústria de fragrâncias; para controlar a acidez; produzir vitamina B1, vitamina B6, vitamina B2 e aminoácidos, entre outras.

Garcia-Costa *et al.* (2020) avaliaram a formação de compostos intermediários no tratamento de águas residuárias advindas do processamento da cortiça através do processo eletro-Fenton e verificaram como subprodutos predominantes do processo os ácidos malônico, acético e oxálico decorrentes de uma rápida oxidação dos compostos fenólicos, levando à abertura dos anéis aromáticos e à geração dessas espécies. Olvera-Vargas *et al.* (2018) afirmam que os ácidos carboxílicos formados nas eletrólises com BDD decorrem da clivagem de carbonos aromáticos, hidrólise e reações de oxidação.

Figura 31 -Formação de ácidos carboxílicos em diferentes tecnologias eletroquímicas





Em suma, nos processos eletroquímicos com ajuste do pH para 3 examina-se superioridade majoritária das concentrações de todos os ácidos carboxílicos formados quando comparados aos processos sem ajuste de pH, o que já era previsto, uma vez que, na condição ácida os íons de ferro encontram-se na forma solúvel favorecendo a interação com o peróxido de hidrogênio e consequentemente maior geração de radical hidroxila, que atua diretamente na degradação de diversas moléculas orgânicas.

Nesse sentido, considerando que os ácidos carboxílicos têm aplicações significativas nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia e de combustíveis a geração desses produtos de alto valor agregado é de extrema importância, tendo em vista que, a produção industrial de compostos carboxílicos ainda é baseada principalmente em fontes fósseis (Kang; Irmak; Wilkins, 2019). Além disso, os processos industriais de produção desses compostos utilizam tecnologias que exigem temperaturas e pressões elevadas para promover a oxidação dos compostos (Valderrama; Van Putten; Gruter, 2019) e no caso das tecnologias eletroquímicas empregadas a oxidação dos compostos ocorreu à pressão e temperatura ambientes.

4.3.4.2 Avaliação dos íons inorgânicos

Compostos orgânicos contendo heteroátomos como Cl, O, S e N são degradados e liberados na solução, e subsequentemente são convertidos em íons inorgânicos. Portanto, as principais espécies inorgânicas de interesse (CH_3COO^- , HCOO^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- e SO_4^{2-}) foram analisadas usando cromatografia iônica, conforme evidenciado nas Figuras 32 e 33.

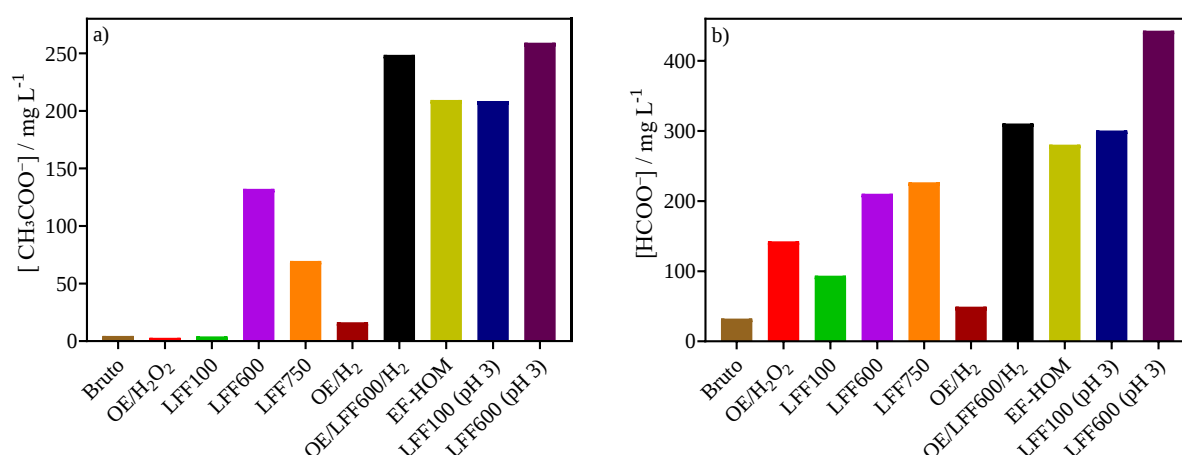
Consoante com o já esperado, de acordo com a Figura 32a, os resultados mais expressivos foram alcançados nos processos realizados em pH ácido, uma vez que os íons de ferro encontram-se na forma solúvel favorecendo a interação com o peróxido de hidrogênio, com concentração do íon acetato (forma desprotonada do ácido acético) variando de 200 a 260 mg/L. Segundo Poblete *et al.* (2024) frações reduzidas de carbono (por exemplo, $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}=\text{C}-$), podem ser oxidadas em álcool ($-\text{CH}_2-\text{OH}$ /fenol ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$), aldeídos ($-\text{CHO}$)/cetona ($-\text{C}=\text{O}-$) ou ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), levando a uma redução da DQO.

Vale destaque para a formação expressiva do ácido acético nos processos os quais foram utilizados o lodo de Fenton calcinado a 600 °C, e que pode estar associado ao ponto de carga zero da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que é próximo de 6,3, sendo inclusive, mais positivo em condições ácidas (pH 3,0), obtendo maior remoção de matéria orgânica, devido às cargas negativas nas espécies funcionais, como grupos de ácido fenólico e carboxílico (Poblete *et al.*, 2024).

Como mostrado na Figura 32b, a concentração do íon formiato (forma desprotonada do ácido fórmico) aumentou para todos os processos, e sua concentração foi majoritariamente maior nos processos com pH 3. De modo geral, restou evidente a formação de produtos de alto valor agregado, que podem ser isolados e posteriormente comercializados, ou seja, esta nova estratégia de tratamento pode converter uma tecnologia de remediação em uma abordagem ambiental sintética, conforme já proposto por (Medeiros *et al.*, 2020).

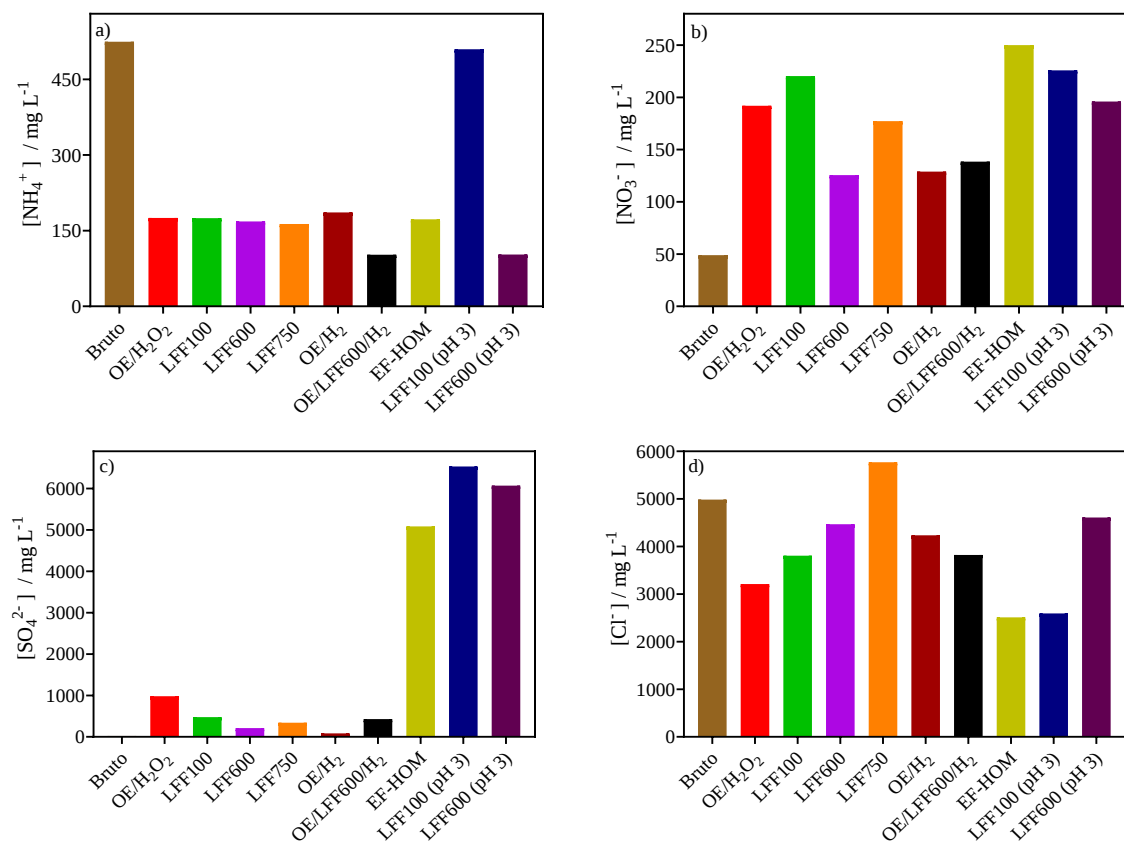
Além disso, a recuperação de ácidos fórmico e acético representa um parâmetro importante na transição de energia porque estes também são considerados transportadores de H_2 , assim como a amônia (Clematis *et al.*, 2023).

Figura 32 - Concentrações máximas dos íons **(a)** acetato e **(b)** formiato no lixiviado bruto bem como no lixiviado tratado por distintas tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA/cm²



A partir das Figuras 33a e 33b observa-se que, de maneira geral, a concentração do cátion amônio (NH_4^+) diminuiu significativamente enquanto a concentração do ânion nitrato (NO_3^-) aumentou após 240 min de tratamento, valores esses que podem ser atribuídos à rápida reação entre NH_4^+ e $HClO$, que domina o ClO^- em pH 3,0 ($pK_a = 7,54$ a 25°C), produzindo monoclорamina (NH_2Cl), dicloramina ($NHCl_2$) e tricloramina (NCl_3). Tais espécies são reativas e contribuem para a formação de gás nitrogênio nas fases posteriores da reação (Crispim *et al.*, 2022).

Figura 33 - Concentrações máximas de **(a)** NH_4^+ , **(b)** NO_3^- , **(c)** SO_4^{2-} e **(d)** Cl^- no lixiviado bruto bem como no lixiviado tratado por distintas tecnologias eletroquímicas, todas na densidade de corrente de 90 mA/cm^2



Quanto aos íons sulfetos (Figura 33c) averigua-se aumento expressivo da sua concentração nos tratamentos realizados em pH ácido, que podem ser resultantes da oxidação de compostos orgânicos sulfurados como sulfatos, mercaptanas, entre outros (Moreira *et al.*, 2017). Uma outra vertente pode estar relacionada ao desprendimento de sulfetos do próprio material catalítico, situação essa reforçada quando avalia-se o teor de enxofre na composição do lodo.

Em relação ao íon cloreto (Figura 33d) constata-se uma diminuição, embora que discreta, da concentração de Cl^- ao fim do tratamento, e que pode estar associado à oxidação de Cl^- no ânodo a Cl_2 e à oxidação de Cl_2 para HClO , HClO para ClO_2^- e ClO_2^- em ClO_3^- (Mousset; Pontvianne; Pons, 2018).

4.3.5 Consumo Energético

No tocante a estimativa do consumo energético necessário para a degradação dos compostos nos processos eletroquímicos verifica-se que estes acentuam-se à medida que a densidade de corrente aumenta (Tabela 8), conforme já esperado, em virtude da proporcionalidade do consumo energético e consequente aumento dos custos energéticos (Figura 34).

Tabela 8 - Consumo energético dos processos eletroquímicos em diferentes densidades de correntes

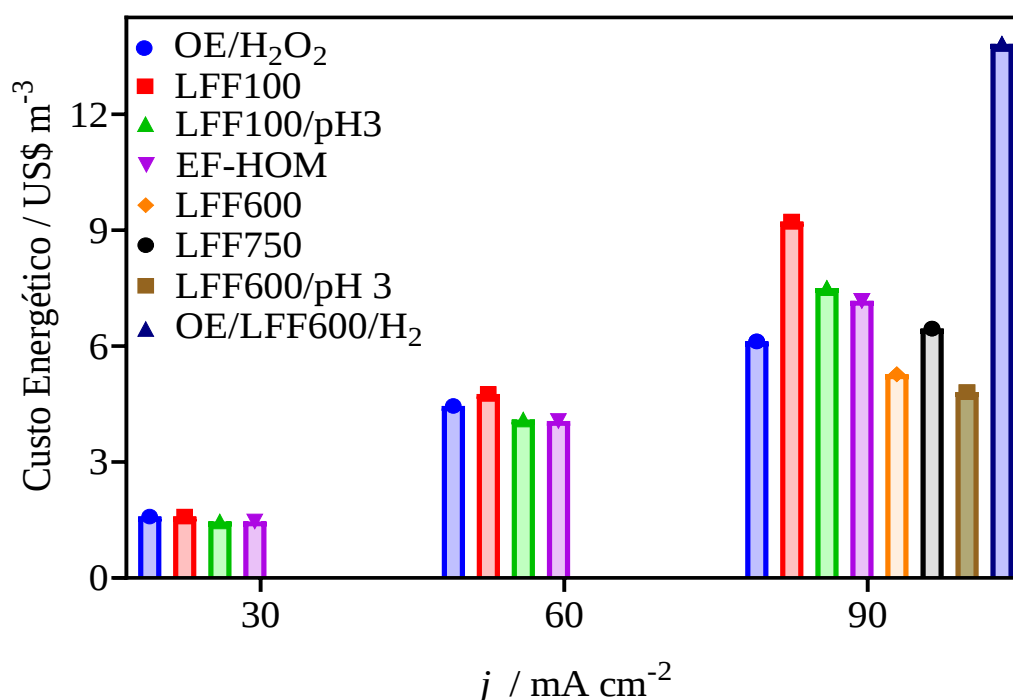
Cons. Ener. (kWh/m ³)	OE/H ₂ O ₂	LFF 100	LFF 100 (pH3)	E.F.HOM	LFF 600	LFF 750	LFF 600 (pH 3)	OE/ LFF600 /H ₂
30 mA/cm ²	36,21	36,21	33,23	33,23	-	-	-	-
60 mA/cm ²	101,18	108,13	93,25	92,26	-	-	-	-
90 mA/cm ²	139,13	209,44	170,54	163,06	119,68	146,61	109,21	314,16

Nesse sentido, analisando de maneira mais detalhada os custos energéticos dos processos submetidos a densidade de 90 mA/cm², visto que, foram os experimentos que alcançaram resultados mais satisfatórios de remoção, observa-se com destaque que o EF-heterogêneo, tanto em pH 3 quanto em pH sem ajuste, utilizando o LFF600 apresentou os menores consumos energéticos e consequentemente os menores custos, 4,81US\$/m³ e 5,27 US\$/m³, respectivamente, quando comparado ao próprio EF-homogêneo (7,17 US\$/m³) o qual não foi empregado o lodo. No entanto, é válido ressaltar que o consumo energético referente ao tratamento térmico não está sendo computado nesta análise o que possivelmente resultaria no equilíbrio dos valores.

Outro ponto que merece destaque, diz respeito ao processo da oxidação eletroquímica com utilização do LFF600 e produção simultânea de hidrogênio verde o qual foi identificado um custo energético bem superior (13,82 US\$/m³) quando comparado as demais tecnologias. Isso se deve ao fato da inserção da membrana Nafion™ 424 no reator eletroquímico com a função de bloquear a passagem de compostos (como contaminantes, gases produzidos *in situ* e outros) do ânodo para o cátodo, e consequentemente impedir a mistura dos gases formados (como o gás hidrogênio e oxigênio), garantindo um elevado grau de purificação do gás hidrogênio coletado, dessa forma, embora o lixiviado tenha sido previamente filtrado constatou-se uma grande adesão residual na parede da membrana o que culminou em uma variação mais acentuada no potencial requerido e consequentemente do consumo energético do processo.

Salienta-se que para garantir a sustentabilidade ambiental dos processos de tratamento eletroquímicos os custos energéticos já foram estimados considerando como fonte energética a utilização da energia solar fotovoltaica.

Figura 34 - Custo energético dos processos eletroquímicos em diferentes densidades de correntes



Associado a supracitada abordagem, ao considerar aspectos como a agregação de valor ao resíduo do lodo que antes figurava como rejeito e necessitaria de disposição em aterros ou até mesmo incineradores, processos esses que liberam grandes quantidades de gases de efeito estufa, além da possibilidade do lodo substituir catalisadores sintéticos que, por sua vez, necessitariam de energia e materiais para sua produção, tem-se que estes fatores influenciam sobremaneira na redução da pegada de carbono associada ao sistema de tratamento do lixiviado.

4.4 CONCLUSÕES

A partir deste estudo foi possível demonstrar que:

(i) em condições próximas da natural o resíduo do lodo de foto-Fenton assemelha-se a estruturas multiferróicas correspondentes a niobato de ferro e chumbo, enquanto que, após tratamento térmico constatou-se a presença de óxidos de ferro na forma de magnetita e hematita;

(ii) sob a ótica da descoloração constatou-se resultados exitosos em todas as condições avaliadas, especialmente nos tratamentos os quais foram aplicados a densidade de corrente de 90 mA/cm² no qual obteve-se descoloração mínima de 80% e máxima de 94%;

(iii) no tratamento via eletro-Fenton heterogêneo em condição de pH 3 a aplicação de distintas densidades de corrente (30, 60 e 90 mA/cm²) não ocasionou influência significativa em termos de degradação e mineralização dos compostos, haja vista, a proximidade das eficiências de remoção alcançadas, sendo estas, respectivamente: 47%, 48% e 50% (DQO), 36%, 36% e 42% (COT);

(iv) no tratamento via eletro-Fenton heterogêneo em condição de pH inalterado observou-se valores discretos de remoção obtendo-se degradação de 36% e mineralização de 30% em termos de DQO e COT, respectivamente, ambas na densidade de corrente de 90 mA/cm²;

(v) em contrapartida, verificou-se a formação de produtos de alto valor agregado como ácidos malônico, acético, fórmico, oxâmico, oxálico e maleico, sendo válido destacar as expressivas concentrações do ácido malônico, todos em ordens superiores a 10.000 mg/L e que pode estar associada a oxidação de compostos complexos, como os fenólicos;

(vi) a utilização do lodo do foto-Fenton como catalisador na oxidação eletroquímica empregada no tratamento do lixiviado com produção simultânea de hidrogênio verde ensejou em uma remoção de DQO de 61% e remoção de COT de 44%, valores bem superiores quando comparados os resultados da oxidação eletroquímica na ausência do lodo, além disso, foi possível calcular uma taxa média de produção de hidrogênio verde de 14,64 mL/min, resultados esses que despontam como promissores;

(vii) em linhas gerais, neste trabalho em específico, averiguou-se que o tratamento térmico empregado ao lodo não potencializou sua atividade catalítica, tendo em vista a semelhança dos resultados encontrados com os obtidos nos experimentos utilizando o lodo sem calcinar;

(viii) ao comparar os resultados dos processos eletro-Fenton com adição do lodo examinou-se que estes foram similares ou ligeiramente inferiores as eletrólises com ausência

de lodo. Destarte, importa frisar que não houve modificação, dopagem tampouco síntese desse lodo o que desencadeia a abertura de uma janela de oportunidades para estudos mais aprofundados vislumbrando melhorias nas propriedades catalíticas desse material, além disso, embora o desempenho catalítico do material não tenha se comportado conforme esperado, sob o ponto de vista da economia circular os ganhos ambientais são substanciais, uma vez que, o lodo antes atuante como rejeito e que competiria com os resíduos sólidos urbanos por área em um aterro sanitário ou até mesmo poderia ser disposto de maneira inadequada foi inserido em um processo de tratamento de efluentes perigosos possibilitando novas investigações científicas.

(ix) no tocante aos custos energéticos, os resultados mais satisfatórios foram verificados nos processos EF- heterogêneo, tanto na condição de pH 3 (4,81 US\$/m³) quanto na condição de pH sem ajuste (5,27 US\$/m³), ambos utilizando o LFF600.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, F. A.; SAMPAIO, A. C. F. Os novos princípios e conceitos inovadores da Economia Circular. **Entorno Geográfico**, n. 15, p. 82, 13 jul. 2018.

ANDRADE, P. M. DE. **Tratamento químico de poluentes emergentes da indústria cosmética utilizando materiais de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Química)—Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2019.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 24th ed. Washington, 2022.

BABU, R. *et al.* Photophysical, bandstructural, and textural properties of o-FeNbO₄ in relation to its cocatalyst-assisted photoactivity for water oxidation. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p. 33435–33445, 2014.

BATISTA, M. M. *et al.* Solar photoreactor: application in the recalcitrance and toxicity reduction of old leachate by photo-Fenton. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 133–148, 2022.

BEN HAFIAEDH, N. *et al.* Iron oxide nanoparticles as heterogeneous electro-Fenton catalysts for the removal of AR18 azo dye. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 16, p. 2146–2153, 15 jul. 2018.

BIGLARIJOO, N. *et al.* Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 150–160, 2016.

BUGUEÑO-CARRASCO, S. *et al.* Elimination of pharmaceutical pollutants by solar photoelectro-Fenton process in a pilot plant. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 23753–23766, 2021.

CAHINO, A. M. *et al.* Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628–13636, 1 ago. 2019.

CENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. 5th ed. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2015.

CLEMATIS, D. *et al.* Hydrogen Carriers: Scientific Limits and Challenges for the Supply Chain, and Key Factors for Techno-Economic Analysis. **Energies 2023, Vol. 16, Page 6035**, v. 16, n. 16, p. 6035, 17 ago. 2023.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 110–116, 15 fev. 2019.

COLOMBO, A. *et al.* Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes. **Journal of cleaner production**, v. 214, p. 145–153, 2019.

CRISPIM, A. C. *et al.* Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. **Environmental Research**, v. 213, 1 out. 2022.

DANTAS, E. R. B. *et al.* Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. **Environmental Technology**, v. 41, n. 20, p. 2637–2647, 2019.

EIRAS, J. A. *et al.* Anelastic and Dielectric Characterization of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.50}\text{Nb}_{0.50})\text{O}_3$ Multiferroic. **Ferroelectrics**, v. 380, n. 1 PART 1, p. 69–72, 2009.

EISENBERG, G. M. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 15, n. 5, p. 327–328, 1943.

EL KATEB, M. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates. **Water Research**, v. 162, p. 446–455, 1 out. 2019.

GAO, L., CAO, Y., WANG, L., LI, S. A review on sustainable reuse applications of Fenton sludge during wastewater treatment. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 16, n. 6, p. 1–12, 2022.

GARCIA-COSTA, A. L. *et al.* Enhanced cork-boiling wastewater treatment by electro-assisted processes. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116748, 15 jun. 2020.

GHANBARI, F. *et al.* Insights into paracetamol degradation in aqueous solutions by ultrasound-assisted heterogeneous electro-Fenton process: Key operating parameters, mineralization and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118533, 1 jul. 2021.

GRIGORIEV, S. A.; FATEEV, V. N. Hydrogen Production by Water Electrolysis. **Hydrogen Production Technologies**, p. 231–276, 31 mar. 2017.

GUO, S. *et al.* Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 441–448, 15 dez. 2018.

HAJIAHMADI, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A. An effective natural mineral-catalyzed heterogeneous electro-Fenton method for degradation of an antineoplastic drug: Modeling by a neural network. **Chemosphere**, v. 291, 1 mar. 2022.

HE, C. *et al.* Advanced treatment of high-salinity wastewater by catalytic ozonation with pilot- and full-scale systems and the effects of Cu^{2+} in original wastewater on catalyst activity. **Chemosphere**, 136971, 311, 2023.

HE, J. *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97–109, 1 jan. 2016.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. IPEA. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2019. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/ods/ods12.html>>. Acesso em: 16 jun. 2024.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 7887:2011. **Water quality-Examination and determination of colour**.

IRENA. **Renewable Power Generation Costs in 2023**. International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi, 2024.

KANG, J.; IRMAK, S.; WILKINS, M. Conversion of lignin into renewable carboxylic acid compounds by advanced oxidation processes. **Renewable Energy**, v. 135, p. 951–962, 1 maio 2019.

KRULL, R.; DÖPKENS, E. Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 311–317, 2004.

LEICHTWEIS, J. **Biochar como suporte de fotocatalisadores a base de ferro para degradação de corantes via processo foto-fenton heterogêneo**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2023.

LI, Y. *et al.* Comparative study on the treatment of refractory organics in landfill leachate by homogeneous and heterogeneous Fenton advanced oxidation processes. **Waste Management and Research**, v. 41, n. 6, p. 1102–1113, 1 jun. 2023.

LUCENA, L. G. *et al.* Multi-response optimisation of the solar photo-Fenton process for landfill leachate post-treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 151, p. 106–116, 2019.

MAHTAB, M. S. *et al.* Perspectives on sustainable process control optimization through reusability of non-regenerated Fenton sludge in landfill leachate treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 60, p. 105205, 1 abr. 2024.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 328, p. 122430, 5 jul. 2023.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 62–71, 1 out. 2018.

MEDEIROS, M. C. *et al.* Obtaining high-added value products from the technical cashew-nut shell liquid using electrochemical oxidation with BDD anodes. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117099, 1 nov. 2020.

MOREIRA, F. C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 1 mar. 2017.

MOUSSET, E.; PONTVIANNE, S.; PONS, M. N. Fate of inorganic nitrogen species under homogeneous Fenton combined with electro-oxidation/reduction treatments in synthetic solutions and reclaimed municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 201, p. 6–12, 1 jun. 2018.

MUZENDA, C. *et al.* Heterogenous electro-Fenton degradation of sulfamethoxazole on a polyethylene glycol-coated magnetite nanoparticles catalyst. **Chemosphere**, v. 339, 1 out. 2023.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2017.

NIDHEESH, P. V. *et al.* Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 4, n. 11, p. 5698–5708, 2014.

OLIVEIRA, F. R. DE; FRANÇA, S. L. B.; RANGEL, L. A. D. Princípios de economia circular para o desenvolvimento de produtos em arranjos produtivos locais. **Interações (Campo Grande)**, p. 1179–1193, 5 nov. 2019.

OLIVEIRA, H. L. *et al.* Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: Green hydrogen and carboxylic acids. **Electrochemistry Communications**, v. 154, p. 107553, 1 set. 2023.

OLVERA-VARGAS, H. *et al.* Dynamic cross-flow electro-Fenton process coupled to anodic oxidation for wastewater treatment: Application to the degradation of acetaminophen. **Separation and Purification Technology**, v. 203, p. 143–151, 12 set. 2018.

OTURAN, M. A. *et al.* Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 173–182, 30 dez. 2008.

OTURAN, N. *et al.* Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 20, p. 12187–12196, 20 out. 2015.

POBLETE, R. *et al.* Depuration of landfill leachates using fly ash as a catalyst in solar advanced oxidation processes and a compost bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111651, 1 fev. 2024.

QIANG, Z.; CHANG, J. H.; HUANG, C. P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 85–94, 1 jan. 2002.

QUIRINO, A. G. C. **Investigação do processo Fenton heterogêneo no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

QUIROZ, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, U. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Mass Transfer Measurements in a Parallel Disk Cell Using the Limiting Current Technique. **J. Mex. Chem. Soc.**, v. 49, n. 3, p. 279–283, 2005.

RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, 33–51, 75, 2015.

SANTANA, E. R. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com pontos quânticos de grafeno para a determinação de desreguladores endócrinos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

SANTOS, J. E. L. *et al.* Cathodic hydrogen production by simultaneous oxidation of methyl red and 2,4-dichlorophenoxyacetate in aqueous solutions using PbO₂, Sb-doped SnO₂ and Si/BDD anodes. Part 2: hydrogen production. **RSC Advances**, v. 10, n. 62, p. 37947–37955, 12 out. 2020.

SAUVÉ, S.; BERNARD, S.; SLOAN, P. Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. **Environmental Development**, v. 17, p. 48–56, 1 jan. 2016.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2 abr. 2014.

SOUSA, R. A. **Aplicação e simulação de reator eletroquímico em série na conversão do alaranjado de metila em ácidos orgânicos e hidrogênio**. Dissertação—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.

SOUZA, S. P. M. C. *et al.* Determination of calcium content in tablets for treatment of osteoporosis using thermogravimetry (TG). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 1965–1970, 10 mar. 2013.

TAO, S. *et al.* Enhanced sludge dewatering via homogeneous and heterogeneous Fenton reactions initiated by Fe-rich biochar derived from sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 966–977, 2019.

THIAM, A. *et al.* Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 116–125, 5 maio 2014.

TIZAOUI, C. *et al.* Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 316–324, 9 fev. 2007.

VALDERRAMA, M. A. M.; VAN PUTTEN, R. J.; GRUTER, G. J. M. The potential of oxalic–and glycolic acid based polyesters (review). Towards CO₂ as a feedstock (Carbon Capture and Utilization–CCU). **European Polymer Journal**, v. 119, p. 445–468, 2019.

VIDAL, I. C. A. *et al.* From wasted ferric sludge to valuable waste: a systematic review using the knowledge development process—constructivist method. **Environment, Development and Sustainability**, v. 26, n. 6, p. 13665–13684, 1 jun. 2024.

WANG, M.; ZHAO, Z.; ZHANG, Y. Sustainable Strategy for Enhancing Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Driving Dissimilatory Iron Reduction with Fenton Sludge. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2220–2230, 2018.

YAO, Y. *et al.* **Bifunctional catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: a review.** **Environmental Chemistry Letters** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 dez. 2022.

YE, Z. *et al.* Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 51–60, 5 dez. 2016.

ZHANG, H. *et al.* Hydrothermal synthesizing sludge-based magnetite catalyst from ferric sludge and biosolids: Formation mechanism and catalytic performance. **Science of the Total Environment**, v. 697, 20 dez. 2019.

ZHANG, H. *et al.* Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 1–8, 2017.

ZHANG, J. Reusability of Iron sludge as an Iron source for Fenton-type process. v. 115, n. **Eesed** 2016, p. 493–497, 2017.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Em linhas gerais, o instrumento de intervenção *ProKnow-C* foi fundamental na construção do conhecimento acerca das alternativas encontradas na literatura para transformar o lodo férrico, rejeito de alto potencial poluidor, em um resíduo valioso, sendo elas: transformação do lodo férrico em catalisador a ser utilizado na reação Fenton heterogênea, emprego do lodo férrico na digestão biológica anaeróbia, transformação térmica do lodo férrico em minerais de ferro e associação de biomassa pirolisada (biochar ou biocarvão) com lodo férrico com vistas a ser obter catalisadores.

No período investigado de 2019 à 2023 não foi constatado produção científica acerca da utilização do lodo férrico como catalisador em processos eletroquímicos validando o ineditismo desta tese.

A partir da caracterização química e microestrutural do resíduo do lodo de foto-Fenton foi possível confirmar a potencialidade de utilização do material como catalisador. Nessa perspectiva, mediante aplicação de tecnologias eletroquímicas utilizando o referido material com vistas ao tratamento de lixiviado oriundo de aterro sanitário foram obtidos resultados satisfatórios em termos de descoloração e degradação do efluente, além da verificação de formação de produtos de alto valor agregado, como ácidos carboxílicos e o hidrogênio verde. Esta última vertente merece destaque especial e desponta como um caminho inovador uma vez que engloba o tratamento do lixiviado e a produção simultânea de hidrogênio verde.

Observou-se que o tratamento eletroquímico atua efetivamente na destruição química em vez da transferência de poluentes de uma fase para outra, em contraste com outros processos de “tratamento”, logo, é uma vertente promissora para a degradação de efluentes de baixa biodegradabilidade, nesta oportunidade, o lixiviado de aterro sanitário.

A abordagem de reinserir o lodo de foto-Fenton na cadeia produtiva transformando o que antes era rejeito em recurso é de extrema relevância, visto que, está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, especialmente com as metas estabelecidas para a ODS 12 - Consumo e Produção Sustentáveis, cabendo destaque para a redução substancial até 2030 da geração de resíduos por meio da economia circular e suas ações de prevenção, redução, reciclagem e reuso de resíduos.

Como perspectivas, recomenda-se aprofundamento de estudos nas seguintes vertentes:

- ✓ Realizar um planejamento experimental para otimização do processo de oxidação eletroquímica com produção simultânea de hidrogênio verde considerando como variáveis interferentes no processo de tratamento a concentração do catalisador (lodo de foto-Fenton), a temperatura empregada no tratamento térmico do lodo e a densidade de corrente aplicada ao sistema;
- ✓ Avaliar a capacidade de reutilização do catalisador na condição otimizada;
- ✓ Verificar a toxicidade do efluente tratado;
- ✓ Efetuar a síntese e/ou dopagem do lodo com materiais de reconhecida atividade catalítica visando obter um catalisador alternativo com performance potencializada;
- ✓ Estudar os efeitos do acoplamento da radiação (natural e artificial) aos processos eletroquímicos utilizando o lodo como catalisador;
- ✓ Investigar a modificação da superfície do eletrodo com deposição do lodo a fim de avaliar as respostas eletroquímicas;
- ✓ Testar o desempenho catalítico do lodo em outras matrizes ambientais;
- ✓ Avaliar o potencial de utilização do lodo na composição de substratos para produção vegetal;