

ENGENHARIA AMBIENTAL NA INDÚSTRIA

APLICAÇÃO DA REAÇÃO FOTO-FENTON EM PH NEUTRO UTILIZANDO FERRICARBOXÍLICOS DE EDTA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO

Daiana Seibert – daiaseibert@hotmail.com

Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis-PPGATS,
Universidade Federal da Fronteira Sul-UFFS, Cerro Largo-RS

Diego Ricieri Manenti – diego.manenti@uffs.edu.br

Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis-PPGATS,
Universidade Federal da Fronteira Sul-UFFS, Cerro Largo-RS

Resumo: Este trabalho apresenta a aplicação do processo foto-Fenton induzido por complexos de Fe(III)+EDTA no tratamento de um lixiviado de aterro sanitário concentrado, utilizando irradiação solar simulada. A formação do complexo de Fe(III)+EDTA é justificada devido inconvenientes identificados na aplicação das reações Fenton e foto-Fenton convencionais, tal como a acidificação da solução levando a uma redução dos compostos orgânicos. Utilizando um fotorreator de escala laboratorial, os principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução, as concentrações dos reagentes íon ferro e EDTA, consumo de H_2O_2 e quantidade de energia UV requerida; foram avaliadas quanto a descoloração e redução da absorvância em 254 nm do lixiviado. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o pH da solução 6,0, 100 mg Fe(III):EDTA, consumindo aproximadamente 275 mM de H_2O_2 e requerendo cerca de $8 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$; alcançando uma completa descoloração e $\approx 80\%$ de redução da absorvância em 254 nm. Em tais condições, foram satisfatórias as reduções do conteúdo orgânico tais como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), a demanda química de oxigênio (DQO), o carbono orgânico dissolvido (COD) e o nitrogênio total dissolvido (NTD); provavelmente melhorando as condições tratadas em termos de biodegradabilidade do lixiviado (DBO_5 /DQO).

Palavras-chave: Lixiviado do Aterro Sanitário, Processos de Oxidação Avançada (POA), Reação foto-Fenton, Ligantes Orgânicos, Ferricarboxílicos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Em conformidade a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei n. 12.305/2010, os municípios brasileiros encontram-se em constante busca pelo aperfeiçoamento da disposição adequada de seus resíduos sólidos urbanos. A PNRS preconiza que, uma vez esgotadas as possibilidades de reciclagem e/ou reaproveitamento de parte dos resíduos previamente triados, apenas os resíduos orgânicos devem ser dispostos em células de decomposição das Centrais de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS). No entanto, persiste a geração do chorume como subprodutos da decomposição destes orgânicos, que para além disto pode-se aumentar o volume, bem como sua lixiviação e/ou percolação, quanto maior for

a incidência das precipitações nas células. Este lixiviado apresenta um elevado potencial poluidor caracterizado por composições orgânicas complexas, com frações não biodegradáveis (DBO₅/DQO) e por vezes tóxicas, o qual mal gerenciado pode contaminar o solo, poluir mananciais e a atmosfera (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; DENG e ENGLEHARDT, 2006). Desta forma, este lixiviado deve ser devidamente drenado e tratado e, intensificam-se as investigações a cerca de novas tecnologias eficientes para o tratamento deste efluente.

Os processos de oxidação biológica são os mais utilizados para reduzir a carga orgânica dos lixiviados, principalmente devido ao baixo custo de instalação e operação. No entanto, parte do lixiviado não é completamente assimilado pelos micro-organismos, resultando na permanência dos recalcitrantes (YABROUDI *et al.*, 2013). Desta forma, faz-se necessário implantar e/ou incorporar técnicas avançadas de tratamento. Dentre estas, destaca-se os processos de oxidação avançada (POA), capazes de converter, via oxidação química, a matéria orgânica recalcitrante para compostos fragmentados e por vezes biodegradáveis (MALATO *et al.*, 2002; CHEMLAL *et al.*, 2014; DE TORRES-SOCÍAS *et al.*, 2015). Os POA consistem basicamente na oxirredução de íons catalíticos e/ou semicondutores, objetivando gerar *in situ* um agente oxidante, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MALATO *et al.*, 2009).

Dentre os POA destaca-se a reação foto-Fenton, o qual utiliza os reagentes Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sob irradiação UV-Vis, aumentando a velocidade nos ciclos de oxirredução e regeneração dos íons ferrosos, e consequentemente geração de $\cdot\text{OH}$. Esta técnica vem se mostrando eficiente no tratamento de diversas matrizes ambientais tais como lixiviado de aterro sanitário (SILVA *et al.*, 2013; VILAR *et al.*, 2012); efluente têxtil (SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2014); fármacos (DIAS *et al.*, 2014) e curtume (BORBA *et al.*, 2013). Entretanto, há inconvenientes associados a esta prática, tais como: (i) a necessidade de um meio reacional ácido para que o íon ferroso mantenha-se solúvel; (ii) a complexação/precipitação dos íons ferrosos com elevados conteúdos orgânicos como os fosfatos dissolvidos, por exemplo (VILAR *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013; MANENTI *et al.*, 2014). Por consequência disto, onera-se o processo com gastos relacionados à acidificação e posterior neutralização da solução para seu descarte, bem como limita-se a eficiência da reação pela ausência dos íons ferrosos disponíveis na solução. Como alternativa utilizam-se compostos ferricarboxílicos gerados a partir da complexação entre íons férricos (Fe^{3+}) com ligantes/complexantes orgânicos tais como ácido oxálico (ferrioxalato), ácido cítrico (ferricitrato), EDTA e EDDS. Estes complexos são: (i) mais fortes, estáveis e solúveis em comparação aos formados entre os íons ferrosos e os poluentes orgânicos, proporcionando uma maior disponibilidade de íons catalíticos com pH próximo ao neutro e, (ii) são mais fotoativos, ocasionando um maior rendimento quântico na produção de $\cdot\text{OH}$ (FAUST e ZEPP, 1993; SERAGHNI *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2015).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da reação foto-Fenton no tratamento de um lixiviado de aterro sanitário oriundo de uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do Rio Grande do Sul. Utilizando um fotorreator de escala laboratorial e EDTA como complexante indutor da reação foto-Fenton, foi estudado o efeito dos principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução e as concentrações de íons férricos. Como controle, ainda foram realizados ensaios de fotólise, Fenton, foto-Fenton convencional. Por fim, foi avaliada a melhoria das condições físico-químicas e biológicas do lixiviado tratado.

2. METODOLOGIA

2.1. Amostras, reagentes e solventes

As amostras de lixiviado foram coletadas em uma CTRS localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O chorume é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na nano-filtração seguido pela osmose reversa. Embora resulte em um permeado de alta qualidade, um subproduto originário deste tratamento continua disponível e estocado em lagoas, persistindo o passivo ambiental, o concentrado. Desta forma, baseado na necessidade de tratamento e destinação deste volume de resíduo líquido, o concentrado foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho. As amostras tratadas e não tratadas foram coletadas e preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. Ácido sulfúrico (1,5 M) e hidróxido de sódio (6 M) foram utilizados para corrigir o pH da solução, quando necessário. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30% v/v), sulfato de Fe(II) hepta-hidratado e cloreto de Fe(III) hexa-hidratado foram utilizados como reagentes Fenton. EDTA foi utilizado como ligante orgânico. Metavanadato de amônia e ácido acético (99,5%); 1,10-fenantrolina (99%) e ácido ascórbico (176,13%), foram utilizados para as determinações de H_2O_2 e Fe total dissolvido, respectivamente.

2.2. Fotorreator e procedimento experimental

O fotorreator em escala laboratorial utilizado nos experimentos foi desenvolvido por Klein (2015) com base no protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares *et al.* (2014), Manenti *et al.* (2015) e está instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus Cerro Largo-RS.

Um béquer foi preenchido com 1 L de lixiviado concentrado, mantido sob constante agitação (Centauro, CAMA - 15) e recirculado (MS TECNOPON, DMC 100, $0,63 \text{ L min}^{-1}$) para um reator no interior de uma câmara de irradiação. O reator compreende em um cilindro (diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm) de borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, *cutoff*, 280 nm) posicionado sobre um coletor parabólico composto concentrador de irradiação (CPC, $0,023 \text{ m}^2$ de área iluminada). Como fonte de radiação simulada foram utilizadas três lâmpadas mistas de Hg proporcionando 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis de cerca de $9 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$, medidos pelo sensor UV (Apogee, UM-200) no centro do fotorreator. A quantidade de energia UV acumulada ($Q_{\text{UV},n}, \text{ J L}^{-1}$) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo (Δt), foi estimado segundo Malato *et al.* (2002). Após a temperatura da solução estabilizada (de $\approx 20\text{-}43^\circ\text{C}$), o pH da solução foi corrigido para os valores requeridos em cada cinética (2,8; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0), em seguida foi adicionado o ligante orgânico (1:1 M, EDTA:Fe(III)) e os íons férricos ($80\text{-}120 \text{ mg L}^{-1}$, descontando a quantidade já existente na amostra) (HUANG *et al.*, 2012). Para cada uma destas etapas, uma alíquota foi coletada. Após, adicionou-se a primeira dose de H_2O_2 (500 mg L^{-1}) iniciando a reação. Alíquotas tratadas foram coletadas (entre 0-560 min., a cada 70 min.) para monitorar a quantidade de ferro dissolvido, de H_2O_2 residual e/ou consumido e redução das variáveis respostas (descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm)). Sempre que necessário, uma reposição de H_2O_2 era realizada (quando $[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$).

2.3. Determinações analíticas

A concentração de H_2O_2 foi determinada através de espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico de acordo com a ISO 6332:1988. A DBO_5 foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), e a DQO foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado, ambas conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). As análises de carbono são realizadas utilizando um analisador TOC (Shimadzu, TOC-VCPH). A cor foi determinada utilizando o método Platina-Cobalto (APHA, 2005). A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro e expressa em NTU. O pH e a temperatura foram aferidos utilizando um pHmetro/temperatura. A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro. Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram determinados utilizando métodos gravimétricos (APHA, 2005). A absorvância nos comprimentos de onda relativos aos compostos aromáticos (254 nm) foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. A concentração de polifenóis totais (mg ácido cafeico L^{-1}) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteau (FOLIN e CIOCALTEAU, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min, exceto para as determinações dos sólidos, COD, DQO e DBO_5 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do lixiviado

O lixiviado concentrado apresentou elevada coloração preto/castanha ($301 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$, dil. 1:50) e turbidez, bem como elevado teor orgânico expresso em altos valores de DQO ($3450 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) e DBO_5 ($850 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), carbono total dissolvido (CTD, 1409 mg C L^{-1}) e nitrogênio total (NT, 739 mg N L^{-1}), apresentando ainda baixa biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO}=0,25$). Estas características possivelmente são originárias da quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios micro-organismos e seus metabólitos, bem como hidrocarbonetos aromáticos, os quais são representados pela elevada absorvância nos comprimentos de onda relativos (228, 254, 284 e 310 nm). Além disto, uma fração de material inorgânico lhe confere um pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza.

3.2. Tratamento do lixiviado utilizando diferentes POAs

Com objetivo de avaliar a eficiência de diferentes POAs, foram realizados ensaios experimentais para cada reação em estudo. Os perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm utilizando as reações Fenton, foto-Fenton convencional (100 mg Fe L^{-1}) e Fe(III)+EDTA (120 mg Fe L^{-1}), mediados em pH da solução 2,8, bem como a fotólise, são apresentados na Figura 1.

Analisando a Figura 1 percebe-se que a fotólise não é suficiente para degradar o lixiviado. No entanto, verifica-se um decréscimo de $\approx 15\%$ na absorvância em 254 nm, o que pode ser atribuído à oxidação causada pela combinação de irradiação UV com a presença de pequenas quantidades de íon ferro presente no efluente (15 mg Fe L^{-1}). Enquanto, para as reações Fenton e suas derivações os resultados obtidos foram similares, esboçando uma redução de $\approx 25\%$ dos compostos aromáticos e $\approx 10\%$ da cor. Estes resultados de oxidação são de baixa relevância em relação ao elevado decaimento dos parâmetros na etapa de ajuste do pH. Ainda o decaimento das concentrações do íon ferro em solução resultam em um meio reacional desprovido de catalisador ocasionando poucos ciclos de oxirredução e formação do $^{\circ}\text{OH}$ e consequentemente, baixas cinéticas de reação. Estudos recentes também identificaram

este fenômeno, quando Manenti *et al.* (2015) utilizando a reação foto-Fenton convencional, reportaram que o abatimento de carbono não pode ser associado a oxidação típica dos POA. Com isto, justifica-se avaliar a reação $\text{Fe(III)}+\text{EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a diferentes pH da solução, principalmente com o objetivo de eliminar a etapa de acidificação que ocasiona a redução dos parâmetros avaliados.

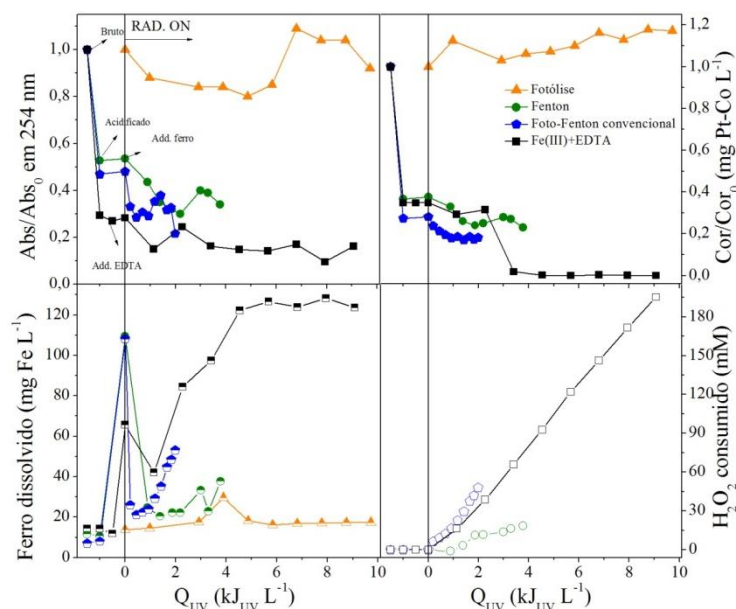


Figura 1. Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm utilizando as reações Fenton, foto-Fenton convencional (100 mg Fe L^{-1}) e $\text{Fe(III)}+\text{EDTA}$ (120 mg Fe L^{-1}), mediados em pH da solução 2,8 bem como a fotólise.

3.2. Estudo da influência do pH da solução e da concentração do íon ferro

A Figura 2(a) apresenta os experimentos realizados com diferentes pH da solução (2,8-7). Percebe-se que utilizando pH ácidos (2,8-4,0) há diminuição de compostos aromáticos e redução da cor na etapa de acidificação ($\approx 60\%$), onde observou-se uma maior formação de espuma e lodo que pode ser associada a precipitação de compostos húmicos. Segundo Silva *et al.* (2013) a precipitação de ácidos húmicos durante o processo de acidificação aliado a um tempo de oxidação insuficiente para degradá-los, resulta na redissolução destes compostos logo após a neutralização do efluente. Embora com concentrações de íon ferro dissolvido menores ($\approx 80 \text{ mg Fe L}^{-1}$), as reações em pH's 5,0 e 6,0 foram eficientes na oxidação do lixiviado, levando a uma taxa de degradação de aproximadamente 70%. Enquanto para o pH 7,0 observou-se um maior decaimento do catalisador na solução, devido a menor dissolubilidade do íon ferro, limitando a eficiência da reação ($\approx 56\%$). Os melhores resultados obtidos nas reações realizadas em pH 5,0 e 6,0 podem ser explicados pelo aumento da fração molar de espécies de ferro altamente fotorreativas, tal como o FeOH^{2+} (Manenti *et al.*, 2014).

Os ensaios utilizando diferentes concentrações de íon ferro a um pH 6,0 são apresentados na Figura 2(b). O aumento de 20 mg Fe L^{-1} melhorou o potencial de oxidação em 30%, sendo as concentrações de 100 e 120 mg Fe L^{-1} as mais eficientes, alcançando descoloração de 77% e remoção de 44% e 54% dos compostos aromáticos, respectivamente. Em virtude da maior disponibilidade de poluentes em solução, houve maior demanda de $\cdot\text{OH}$,

e por consequência disto, o consumo de H_2O_2 foi maior ($\approx 275 \text{ mM}$ de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) para as concentrações de 100 e 120 mg Fe L^{-1} que para 80 mg Fe L^{-1} (185 mM de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$).

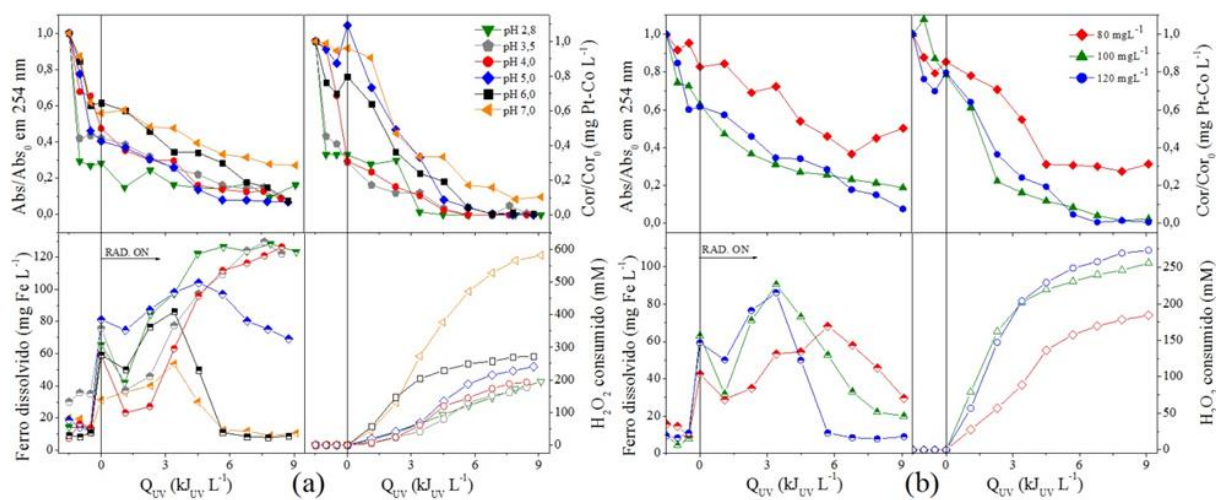


Figura 2. Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mediadas em diferentes: (a) pH (2,8-7,0) e 120 mg Fe L^{-1} ; (b) concentrações do íon ferro ($80\text{-}120 \text{ mg Fe L}^{-1}$) e pH da solução 6,0.

3.3. Estudo da degradação do lixiviado tratado pela reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Utilizando as condições operacionais ideais (pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L^{-1}), foi realizado um novo experimento para avaliar a eficiência da reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação dos parâmetros físico-químicos do lixiviado, conforme apresentado na Figura 3.

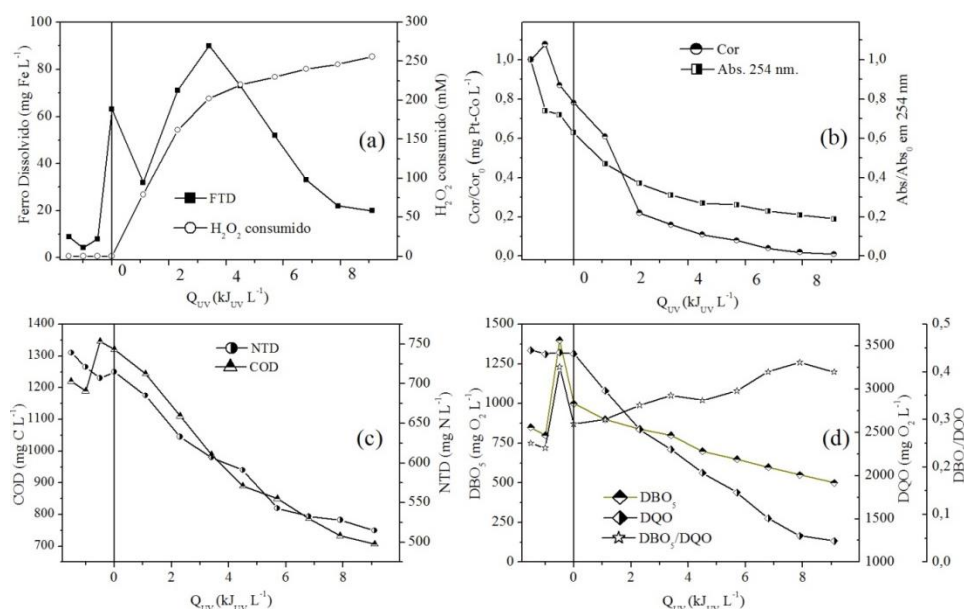


Figura 3. Perfis de degradação do lixiviado utilizando a reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H_2O_2 consumido; (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm; (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) concentrações de DBO_5 , DQO e a relação DBO_5/DQO , em função da quantidade de energia UV requerida.

Nos primeiros momentos da reação, cerca de apenas 60% do íon ferro foi detectado e decrescendo até cerca de 30% em $1 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$, possivelmente devido a complexação de parte destes para formar o Fe(III):EDTA e parte com os poluentes orgânicos presentes no lixiviado.

No entanto, nos primeiros ciclos de oxirredução (até cerca de $4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$) do Fe e reagindo com o H_2O_2 , intensificou-se a geração de $\cdot\text{OH}$, confirmado pelo aumento significativo no consumo de H_2O_2 , e pelas favoráveis cinéticas de degradação de todos os parâmetros analisados. Com isto, enquanto elevadas oxidações ocorreram atacando os poluentes orgânicos, parte do íon ferro foi liberado e dissolvido para a solução, o que consequentemente também contribui para a elevada eficiência detectada. À medida que o EDTA é foto-degradado, o íon ferro é liberado em solução, e decresce devido a complexação com ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, subprodutos finais da degradação. Estes, por sua vez demandam elevadas doses de energia para sua mineralização (MANENTI *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2015). Contudo, elevadas oxidações foram obtidas alcançando completa descoloração e reduções em cerca de 60% dos compostos aromáticos, 30% do nitrogênio e 56% do COD. Bem como, cerca de 40% e 62% de redução da DBO_5 e DQO, respectivamente, melhorando circunstancialmente a relação DBO_5/DQO inicial do efluente (0,25) para (0,43), o que pode ser um indicador das melhores condições de biodegradabilidade no lixiviado tratado.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas reações foto-Fenton mediadas em pH ácido, ocorreu um abatimento de cerca de 60% dos compostos orgânicos no momento da acidificação. Este abatimento, está associado à precipitação e/ou volatilização de compostos húmicos, os quais foram observados com a formação de espumas e lodo. Para tanto, utilizando as reações induzidas com o complexo Fe(III)+EDTA , foi possível disponibilizar quantidades suficientes de íons catalíticos em soluções neutras e próximas, amenizando as etapas de ajustes do pH da solução, impossibilitando a precipitação e/ou volatilização do conteúdo orgânico, e consequentemente, possibilitando a posterior oxidação destes poluentes. Desta forma, os melhores resultados foram obtidos com o fotorreator operando em pH da solução 6,0, 100 mg Fe L^{-1} , consumindo cerca de 275 mM de H_2O_2 e requerendo cerca de $8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV acumulada, levando a uma completa descoloração e a redução parcial dos poluentes orgânicos, o que possivelmente melhorou as condições de biodegradabilidade do LAS tratado.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

- APHA (American Public Health Association);, AWWA (American Water Works Association);, WPCF(Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st edition, Washington, DC. 2005.
- BORBA F. H.; MÓDENES A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES F. R.; MANENTI D. R.; BERGAMASCO R.; MORA N. D.; Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process, **Environ. Technol.** 34, 653–661. 2013.
- BRASIL. **Lei nº 12305 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. Publicação DOU, de 03/08/2010.
- CHEMLAL, R.; AZZOUZ, L.; KERNANI, R.; ABDI, N. ; LOUNICI, H.; GRIB, H.; MAMERI, N.; DROUCHE, N. ; Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering** 73 pg. 281–289. 2014.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN P.; BJERG P. L.; JENSEN D. L.; CHRISTENSEN J. B.; BAUN A.; ALBRECHTSEN H. J.; HERON G.; Biogeochemistry of landfill leachate plumes; **Applied Geochemistry** v. 16 pg. 659-718; 2001.

- DE TORRES-SOCIÁS E.; PRIETO-RODRÍGUEZ L.; ZAPATA A.; FERNÁNDEZ-CALDERERO I.; OLLER I.; MALATO S.; **Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment**, Chem. Eng. J. 261. 60–66. 2015.
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process, **Water Research** Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, University of Miami, USA, 2006.
- DIAS I. N.; SOUZA B. S.; PEREIRA J. H. O. S.; MOREIRA F. C.; DEZOTTI M.; BOAVENTURA R. A. R.; VILAR V. J. 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** 247, 302–313. 2014.
- FAUST B. C.; ZEPP R.G., Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes-roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, **Environ. Sci. Technol.** 27 2517–2522. 1993.
- FOLIN, O., CIOCALTEAU, V., On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **J. Biol. Chem.** 73, 627–650. 1927.
- HUANG, W.Y.; BRIGANTE M.; WU F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)–EDDS complexes. **J. Photochem. Photobiol. A Chem.** 239. 17–23. 2012.
- ISO 6332:1988, Water quality - **Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline**. 1988.
- KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 97 pg. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo – RS. 2015.
- MALATO S.; BLANCO J.; VIDAL A.; RICHTER C.; Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental** 37. 1–15. 2002.
- MALATO S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P.; MALDONADO M. I.; BLANCO J.; GERNJAK W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catal. Today**, 147. 1-59. 2009.
- MANENTI D. R.; MÓDENES A. N.; SOARES P. A.; ESPINOZA-QUINONES F. R.; BOAVENTURA R. A. R.; BERGAMASCO R.; VILAR V. J. P.; Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 2014.
- MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal** 266 pg. 203–212. 2015.
- MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; CORRAL J.M.; CARNICER, A.; FRADES, J.M.; ALONSO, M.A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal** 181– 182 pg. 281–288. 2012.
- NOGUEIRA R. F. P; OLIVEIRA M. C.; PATERLINI W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta** 66, 86-91. 2005.
- SERAGHNI N.; BELATTAR S.; MAMERI Y.; DEBBACHE N.; SEHILI T.; Fe(III)–citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution, Int. **J. Photoenergy** (2012), Disponível em <http://dx.doi.org/10.1155/2012/630425>. article ID 630425, 10 pages.
- SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological Nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industriale Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research** 47 6167-6186, 2013.
- SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932–945, 2014.
- VILAR V. J. P.; SILVA T. F. C. V.; SANTOS M. A. N.; FONSECA A.; SARAIVA I.; BOAVENTURA R. A. R.; Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy** 86, 3301–3315. 2012.
- YABROUDI S. C.; MORITA D. M.; ALÉM P.; Landfill Leachate Treatment over Nitritation/Denitritation in an Activated Sludge Sequencing Batch Reactor. **APCBEE Procedia** 5. 163 – 168. 2013.