

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ABORDAGEM SISTEMÁTICA PARA IDENTIFICAÇÃO DE LACUNAS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS PELOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON HETEROGÊNEOS

* Amanda Gondim Cabral Quirino ¹
Elisângela Maria Rodrigues Rocha ¹
Arthur Marinho Cahino ¹

SYSTEMATIC APPROACH FOR GAPS IDENTIFICATION IN TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE BY HETEROGENEOUS FENTON AND PHOTO-FENTON PROCESSES

Recibido el 28 de febrero de 2022. Aceptado el 27 de mayo de 2022

Abstract

The study aimed to determine the state of the art regarding the application of heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes in the treatment of landfill leachate. For this, the ProKnow-C (Knowledge Development Process - Constructivist) method was used to guide the selection of a bibliographic portfolio (BP) about the topic and to perform the bibliometric and systematic analyzes of the BP, considering the publications in the period of 2015 to 2020. After the systematic filtering stages of articles, the final BP was constituted by 8 articles. Through bibliometric analyzes, it was found that the country and the year with the largest number of publications were India and 2018. The systematic analysis of the articles was developed based on three lenses and the gaps identified were related to: i) the lack of studies that contemplated simultaneous variations of the interfering variables (pH, hydrogen peroxide and catalyst dosages) in the process; ii) the need to investigate further the changes in the Dissolved Organic Matter (DOM) of the leachate after the application of the processes, as well as the removal of emerging contaminants; and iii) the need for studies related to the separation capacity between the catalysts and the treated leachate, in the reactive reusability cycles, at different scales of investigation.

Keywords: catalysts, COD, heterogeneous photocatalysis, iron, ProKnow-C.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

* *Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, Campus I. Cidade Universitária, s/n, Bairro Castelo Branco, João Pessoa, Paraíba. CEP: 58051-900. Brasil. Email: amandagcq@hotmail.com

Resumo

O estudo teve por objetivo determinar o estado da arte a respeito da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Para isso, foi utilizado o método *ProKnow-C* (*Knowledge Development Process – Constructivist*) para nortear a seleção de um portfólio bibliográfico (PB) sobre o tema e para realizar as análises bibliométrica e sistêmica do PB, considerando-se as publicações no período de 2015 a 2020. Após as etapas sistematizadas de filtragens de artigos, o PB final constituiu-se por 8 artigos. Por meio de análises bibliométricas, verificou-se que o país e o ano com maior número de publicações foram a Índia e o ano de 2018. A análise sistêmica dos artigos foi desenvolvida norteadando-se em três lentes e as lacunas identificadas foram referentes: i) à carência de estudos que contemplassem variações simultâneas das variáveis interferentes (pH, dosagens de peróxido de hidrogênio e de catalisador) no processo; ii) à necessidade de se investigar mais profundamente as alterações na Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) dos lixiviados após a aplicação dos processos, como também a remoção de contaminantes emergentes; e iii) à necessidade de estudos relacionados à capacidade de separação entre os catalisadores e os lixiviados tratados, nos ciclos reacionais de reusabilidade, em diferentes escalas de investigação.

Palavras chave: catalisadores, DQO, ferro, fotocatalise heterogênea, *ProKnow-C*.

Introdução

Os lixiviados são efluentes gerados devido à disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários. Impactos negativos para o meio ambiente e para a saúde pública podem ocorrer se esses efluentes não forem tratados adequadamente (Baettker *et al.*, 2020), pois eles são constituídos por uma elevada concentração de matéria orgânica na forma de DQO (Demanda Química de Oxigênio), por compostos recalcitrantes como ácidos húmicos e fúlvicos (Costa *et al.*, 2019) e por uma ampla gama de contaminantes emergentes (Lu *et al.*, 2016; Masoner *et al.*, 2016; Sui *et al.*, 2017), sendo sua composição complexa, variável e fortemente influenciada por fatores como clima, geologia e idade do aterro sanitário (Costa *et al.*, 2019).

Uma das tecnologias disponíveis para o tratamento dos lixiviados de aterros sanitários são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que possuem a habilidade de gerar concentrações elevadas de radicais livres, dentre eles, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é um oxidante forte capaz de efetuar a oxidação da maioria dos compostos orgânicos, sem que haja a transferência de fase dessas substâncias (Metcalf e Eddy, 2016).

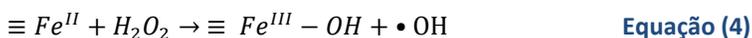
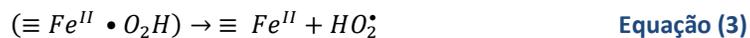
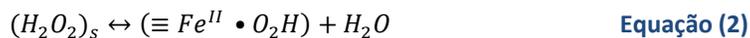
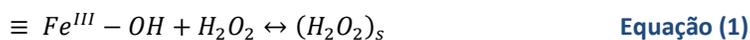
No contexto do tratamento de águas residuárias por POAs, diversas experiências apresentaram resultados exitosos, a exemplo da investigação conduzida por Muraro *et al.* (2020), na qual foi observada uma degradação de 94.1% do corante orgânico Rodamina B por fotocatalise heterogênea empregando-se de forma suspensa o nanocatalisador óxido de ferro de forma híbrida com nanopartículas de prata (AgNPs- Fe_2O_3), sob radiação ultravioleta. Considerando-se, ainda, a degradação do corante Rodamina B por fotocatalise heterogênea, Moreno *et al.* (2021)

verificaram que dentre os diferentes catalisadores suportados a base de sílica investigados, o $SrCl_5Ti$ apresentou melhor desempenho fotocatalítico, com elevados fatores de eficiência (mg de Rodamina B degradado / mg de catalisador), iguais a 0.020 e a 0.0132, sob radiação ultravioleta e visível, respectivamente.

Dentre os inúmeros POAs, o processo Fenton homogêneo tradicional é uma poderosa fonte de geração de radicais $\bullet OH$ por meio de Fe^{2+}/Fe^{3+} na presença de H_2O_2 . Contudo, as maiores desvantagens do processo Fenton homogêneo são a faixa de trabalho de pH muito restrita e a grande geração de lodo rico em ferro. Para serem superadas essas limitações, o processo Fenton heterogêneo, que utiliza catalisadores sólidos, tem sido estudado e amplamente utilizado como um método alternativo de POA (Pham *et al.*, 2018). Esse sistema pode ser catalisado por diferentes materiais à base de ferro, como o ferro de valência zero, minerais de ferro e materiais multimetálicos à base de ferro de forma suspensa ou suportada (He *et al.*, 2016). $Fe_3O_4/Zr-B$ (Ma *et al.*, 2018), $Cu@Fe_3O_4$ (Pham *et al.*, 2018), Fe_3O_4 (Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Taşçı *et al.*, 2021) e $FeMoPO$ (Niveditha e Gandhimathi, 2020b) são alguns exemplos de catalisadores que vêm sendo utilizados em sistemas Fenton heterogêneos, enquanto Fe^0 (Barndök *et al.*, 2016; Tejera *et al.*, 2019), Fe_2O_3 (Changotra *et al.*, 2018), $LaFeO_3/BiOI$ (Cao *et al.*, 2022) e $FeNi-LDH/Ti_3C_2$ (Yang *et al.*, 2022) são exemplos de catalisadores aplicados em sistemas foto-Fenton heterogêneos.

No processo Fenton heterogêneo, o catalisador sólido reage com o H_2O_2 e gera o radical $\bullet OH$ sem produzir lodo ferroso, podendo o catalisador ser reutilizado várias vezes (Niveditha e Gandhimathi, 2020b). O processo Fenton heterogêneo fotoassistido é denominado de foto-Fenton heterogêneo (Barndök *et al.*, 2016).

O mecanismo do processo Fenton heterogêneo, ou seja, as reações químicas responsáveis pela decomposição catalítica de H_2O_2 na superfície de um catalisador sólido à base de ferro, estão descritas nas Equações (1) a (4), segundo Thomas *et al.* (2021). No mecanismo, o símbolo $\equiv Fe^{III}$ representa o ferro presente na superfície do catalisador. A interação entre H_2O_2 e a superfície ($\equiv Fe^{III} - OH$) forma o complexo $(H_2O_2)_s$ (Equação (1)). Em seguida, um ligante para a transferência de carga do metal permite a formação de um complexo de transição ($\equiv Fe^{II} \bullet O_2H$) (Equação (2)). Subsequentemente, o complexo se dissocia e forma o radical hidroperoxila (Equação (3)) e, logo após, o radical $\bullet OH$ é gerado na presença de $\equiv Fe^{II}$ e H_2O_2 (Equação (4)).



Sob irradiação, a reação Fenton heterogênea é intensificada pela produção de Fe^{II} devido à redução do Fe^{III} para Fe^{II} , sendo o processo denominado de foto-Fenton heterogêneo (Equação (5)). No processo foto-Fenton heterogêneo, o radical $\bullet OH$ também é gerado por meio da reação entre Fe^{II} e H_2O_2 , na superfície do catalisador. Posteriormente, o $\bullet OH$ reage com a matéria orgânica ocasionando a sua degradação (Thomas *et al.*, 2021).



Equação (5)

Considerando-se a viabilidade ambiental e econômica, a utilização de materiais de baixo custo e não perigosos revela-se cada vez mais importante para tornar o processo Fenton heterogêneo mais acessível como uma tecnologia de tratamento de águas residuárias (Ma *et al.*, 2018). Nesse âmbito, inserem-se as estratégias ecotecnológicas como a síntese verde para o desenvolvimento de catalisadores alternativos, que objetiva uma menor geração de impactos ambientais, sociais e econômicos (Silva e Santos, 2017; Muraro *et al.*, 2022).

Nessa seara, Silva *et al.* (2021) investigaram a utilização de um resíduo agroindustrial e de um resíduo de indústria petroquímica como materiais de suporte para fotocatalisadores à base de titânio e o seu potencial na degradação fotocatalítica de fenol, tendo sido verificada uma eficiência de degradação do poluente de 68.4% sob radiação ultravioleta-visível. Ainda no âmbito da utilização de materiais alternativos no tratamento de águas residuárias por POAs, Moreno *et al.* (2016) utilizaram um fotocatalisador suportado preparado com resíduo de indústria petroquímica e obtiveram uma eficiência de degradação de 66.8%, tendo o corante Rodamina B como molécula alvo, sob radiação ultravioleta. No tratamento de lixiviados de aterros sanitários, Hussain *et al.* (2021) utilizaram um resíduo de indústria siderúrgica como catalisador do processo Fenton heterogêneo e obtiveram uma degradação de 75% do COT (Carbono Orgânico Total).

Nesse sentido, o presente artigo realizou uma revisão acerca do estado da arte sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Para isso, foi utilizado o *Proknow-C* (*Knowledge Development Process – Constructivist*) que envolve a seleção de um portfólio bibliográfico segundo etapas sistematizadas de filtragens de um banco de artigos bruto e as análises bibliométrica e sistêmica do portfólio bibliográfico final. O *ProKnow-C* foi desenvolvido pelo Laboratório de Metodologia Multicritério de Apoio à Decisão (LabMCDA), do Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas da Universidade Federal de Santa Catarina – Brasil e envolve quatro macro etapas: a seleção de um portfólio bibliográfico, a análise bibliométrica, a análise sistêmica e a pergunta da pesquisa, onde o pesquisador é capaz de conhecer, finalmente, o estado da arte sobre o tema e identificar lacunas (Waiczky e Ensslin, 2013). A metodologia *ProKnow-C* vem sendo utilizada em pesquisas de diferentes áreas do conhecimento, como por exemplo, as realizadas por Vilela (2012), Ensslin *et al.* (2013), Vieira *et al.* (2018) e Linhares *et al.* (2019).

Os objetivos do presente artigo foram: selecionar um portfólio bibliográfico sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015 a 2020, utilizando as bases de dados *Scopus*, *ScienceDirect* e *Web of Science* e realizar as análises bibliométrica e sistêmica desse portfólio por meio de lentes pré-definidas.

Metodologia

A fim de ser selecionado um portfólio bibliográfico relevante e com reconhecimento científico sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, foram realizadas buscas sistematizadas e filtragens de artigos segundo a metodologia *ProKnow-C – Knowledge Development Process – Constructivist*, que envolve a seleção do portfólio bibliográfico e as análises bibliométrica e sistêmica desse portfólio. A fim de proporcionar uma melhor compreensão do processo construtivo, a metodologia foi subdividida em três etapas.

Seleção e filtragem do banco de artigos bruto

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

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

Em todas as bases de dados, os resultados encontrados com as *strings* de busca foram exportados no formato RIS (*Research Information Systems*) para o gerenciador bibliográfico *EndNote Online*, da *Clarivate Analytics*, ambiente no qual as etapas de filtragens foram realizadas.

A fim de ser verificada a aderência das palavras-chave definidas, foram escolhidos dois artigos do banco de artigos bruto cujos títulos sugeriam adequação dos documentos com o tema de pesquisa. Foram observadas as palavras-chave utilizadas pelos autores dos artigos e observou-se aderência às utilizadas no presente estudo. Sendo assim, o banco de artigos bruto (BAB) foi considerado alinhado ao objetivo da pesquisa.

Após a seleção do BAB, iniciou-se o seu processo de filtragem seguindo-se sete etapas sistematizadas definidas na metodologia *ProKnow-C*, que envolveu filtros tanto com relação à redundância, onde foram identificados os artigos duplicados, quanto filtros relacionados ao alinhamento dos títulos, dos resumos e dos textos integrais dos artigos ao tema, como também filtrações relacionadas ao reconhecimento científico dos artigos, à disponibilidade dos documentos na íntegra e à recuperação de artigos eliminados por não terem reconhecimento científico confirmado. As sete etapas sistematizadas de filtrações aplicadas no presente estudo estão ilustradas na Figura 1. Ao término da sétima etapa, foi possível obter-se o portfólio bibliográfico final, objeto de estudo do presente trabalho.

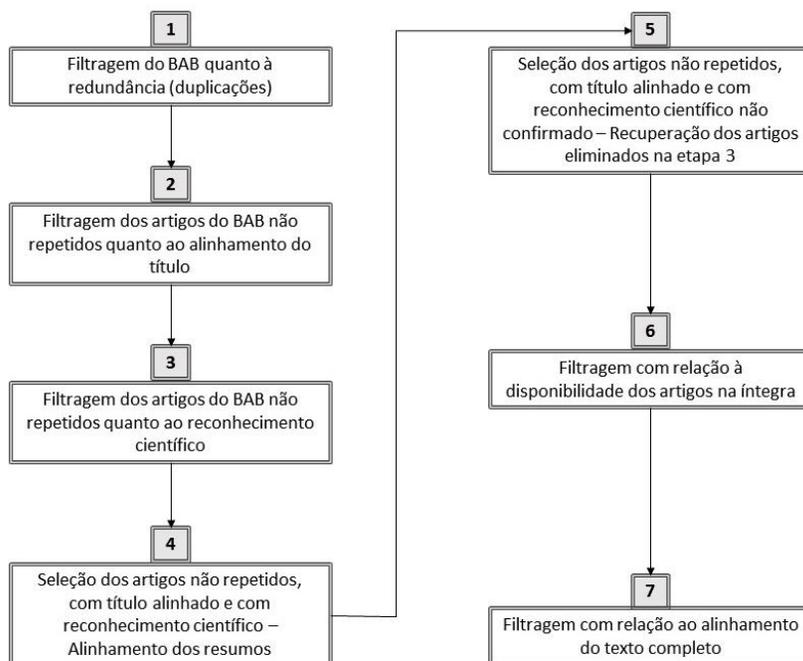


Figura 1. Representação esquemática das etapas de filtragem do banco de artigos bruto (BAB) para a obtenção do portfólio bibliográfico final.

Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico e de suas referências

Conforme preconizado na metodologia *Proknow-C*, o portfólio bibliográfico final foi submetido à uma análise bibliométrica, assim como as referências dos artigos que compõem o portfólio. Nesta etapa da análise, foram considerados os seguintes aspectos: i) autores, ii) periódicos, iii) editoras, iv) palavras-chave, v) países de maior destaque do portfólio bibliográfico, vi) periódicos de maior destaque nas referências do portfólio bibliográfico.

Análise sistemática do portfólio bibliográfico

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

- 1) Quais são as variáveis de entrada e como estão sendo analisados os seus efeitos?
- 2) Quais as variáveis respostas adotadas para análise da eficiência do processo?
- 3) Os catalisadores utilizados possuem capacidade de reuso?

Resultados

Elaboração do portfólio bibliográfico

As buscas realizadas nas bases de dados *Scopus*, *ScienceDirect* e *Web of Science* segundo os critérios estabelecidos na metodologia resultaram em um banco de artigos bruto (BAB) constituído por 82 artigos, considerando-se todas as *strings* de busca e bases de dados. A fim de ser verificada a existência de artigos duplicados no BAB, procedeu-se a sua importação no gerenciador bibliográfico *EndNote Online*, onde foram detectados 36 artigos duplicados. Dessa forma, o BAB passou a ser constituído por 46 artigos.

Em seguida, foi realizada a leitura dos títulos dos 46 artigos para ser verificado o alinhamento dos mesmos quanto ao tema de pesquisa, que é a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Assim, foram identificados 15 artigos alinhados ao tema para serem submetidos às próximas etapas.

A terceira etapa consistiu na filtragem dos 15 artigos do BAB não repetidos quanto ao reconhecimento científico. Para a realização dessa etapa, fez-se necessário a obtenção do número de citações de cada um dos 15 artigos por meio de dados coletados no *Google Acadêmico*. Observou-se que o número de citações variou de 47 a 0, obtendo-se um total de 194 citações. Assim, visando-se à determinação da representatividade acumulada dos artigos, construiu-se a curva ABC (Figura 2), onde definiu-se, subjetivamente, o percentual acumulado que os artigos mais citados apresentaram (Vilela, 2012). Na presente pesquisa, os artigos responsáveis por 96.91% do total de citações dos 15 artigos do BAB não repetidos e alinhados quanto ao título, ou seja, os artigos com até 6 citações, foram selecionados obtendo-se no final desta etapa 9 artigos.

A opção por 96.91% como fator de representatividade decorreu do número de artigos resultantes, pois percentuais abaixo desse valor resultariam em um baixo número de artigos para o próximo filtro.

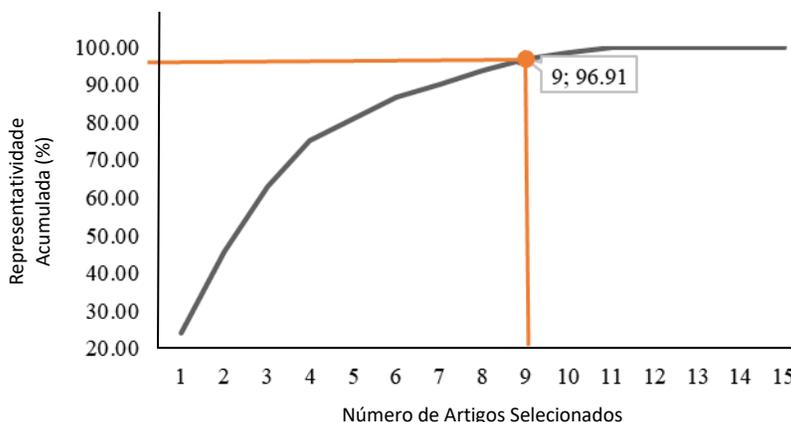


Figura 2. Curva ABC: filtro do banco de artigos quanto ao reconhecimento científico.

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

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

A quinta etapa do processo de filtragem consistiu na seleção dos artigos não repetidos, com título alinhado e com reconhecimento científico não confirmado. Sendo assim, os 6 artigos eliminados na etapa 3 (banco de artigos com relevância científica não comprovada) com até dois anos de publicação foram submetidos a uma análise através da leitura dos seus resumos. Logo, dos 6 artigos, apenas 3 foram publicados nos últimos dois anos (2019 e 2020) e, verificou-se, por meio da leitura dos seus resumos, que os mesmos estavam alinhados ao tema de pesquisa. Para os artigos restantes do banco de artigos com relevância científica não comprovada, o método *Proknow-C* sugere que sejam avaliados os autores, ou seja, que seja verificado se algum dos artigos possui o mesmo autor dos artigos com reconhecimento científico (Vilela, 2012), ou seja, conferir o banco de dados constituído pelos 9 artigos resultantes da etapa 3. No caso da presente pesquisa, não houve autores em comum com os 9 reconhecidos cientificamente. Sendo assim, essa etapa resultou na recuperação de 3 artigos publicados nos últimos dois anos e com resumos alinhados ao tema de pesquisa, resultando-se em um banco de dados constituído pelos 7 artigos da etapa 4 mais os 3 recuperados no presente item, totalizando-se em 10 artigos a serem submetidos à próxima etapa.

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

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

O processo de seleção do banco de artigos bruto e o seu processo de filtragem para a obtenção do portfólio bibliográfico final pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 3.

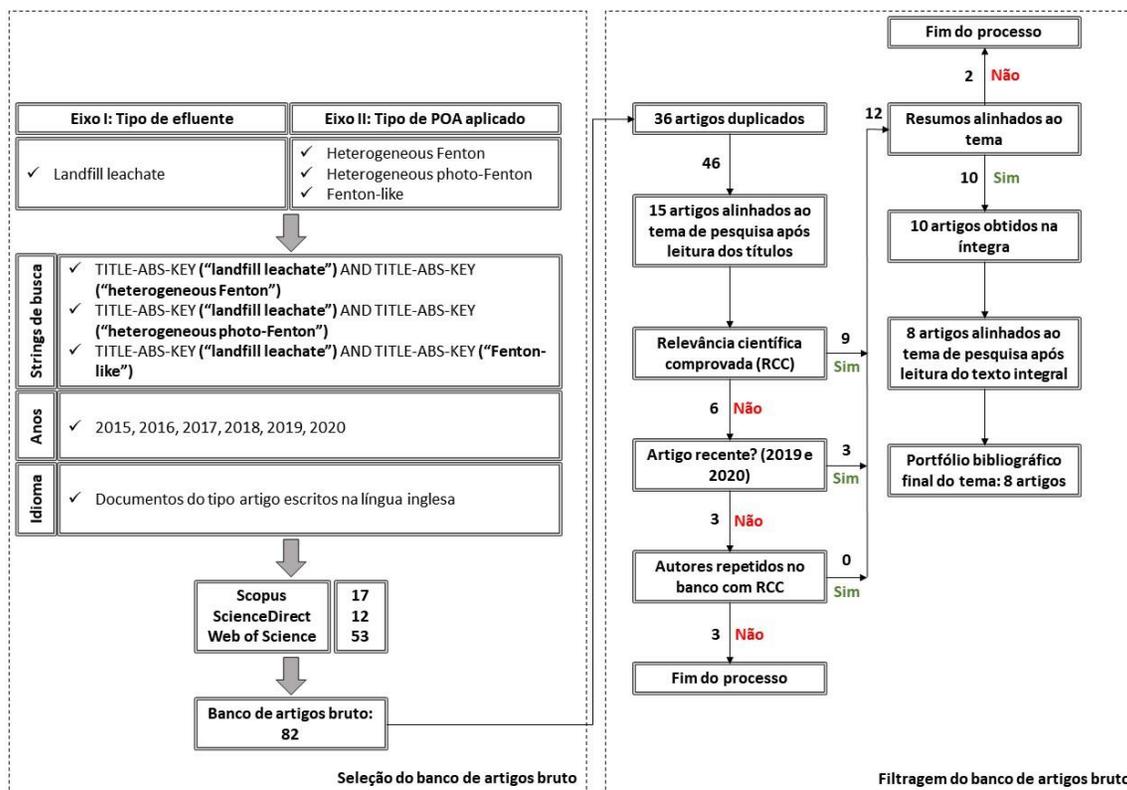


Figura 3. Fluxograma geral de seleção e de filtragem do banco de artigos bruto para a obtenção do portfólio bibliográfico final.

O portfólio bibliográfico constituído por 8 artigos, resultante das buscas sistematizadas e das etapas de filtragem, está disposto na Tabela 1, onde os artigos estão em ordem decrescente de relevância científica, considerando-se o número de citações.

Tabela 1. Portfólio bibliográfico final sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período de 2015-2020

#	Autores	Título	Periódico	Editora	Ano
1	T. Sruthi, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh, P. V. Nidheesh	Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes	Chemosphere	Elsevier	2018
2	W. Chen, A. Zhang, Z. Gu, Q. Li	Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by Fe ⁰ /H ₂ O ₂ coupled with microwave irradiation	Chemical Engineering Journal	Elsevier	2018
3	V. L. Pham, D.-G. Kim, S.-O. Ko	Cu@Fe ₃ O ₄ core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate	Chemosphere	Elsevier	2018
4	C. Ma, Z. He, S. Jia, X. Zhang, S. Hou	Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe ₃ O ₄ particles decorated Zr-pillared bentonite	Ecotoxicology and Environmental Safety	Elsevier	2018
5	N. Ertugay, N. Kocakaplan, E. Malkoç	Investigation of pH effect by Fenton-like oxidation with ZVI in treatment of the landfill leachate	International Journal of Mining, Reclamation and Environment	Taylor & Francis	2017
6	S.V. Niveditha, R. Gandhimathi	Flyash augmented Fe ₃ O ₄ as a heterogeneous catalyst for degradation of stabilized landfill leachate in Fenton process	Chemosphere	Elsevier	2020a
7	J. Tejera, R. Miranda, D. Hermosilla, I. Urra, C. Negro, Á. Blanco	Treatment of a Mature Landfill Leachate: Comparison between Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton with Different Pretreatments	Water	MDPI	2019
8	S. V. Niveditha, R. Gandhimathi	Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization	Separation Science and Technology	Taylor & Francis	2020b

Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico e de suas referências

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

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

No tocante à distribuição espacial das pesquisas, os 8 artigos do portfólio bibliográfico são provenientes de estudos em 5 países diferentes (Figura 4a). A Índia concentrou o maior número de trabalhos, possuindo três publicações: Niveditha e Gandhimathi (2020a), Niveditha e Gandhimathi (2020b) e Sruthi *et al.* (2018). Em segundo lugar, destacou-se a China com dois artigos, os de Chen *et al.* (2018) e de Ma *et al.* (2018). As outras pesquisas são da Espanha, da Coreia do Sul e da Turquia, correspondentes às publicações, respectivamente, de Tejera *et al.* (2019), de Pham *et al.* (2018) e de Ertugay *et al.* (2017). Notou-se, portanto, uma lacuna de estudos sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos ao tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários brasileiros.

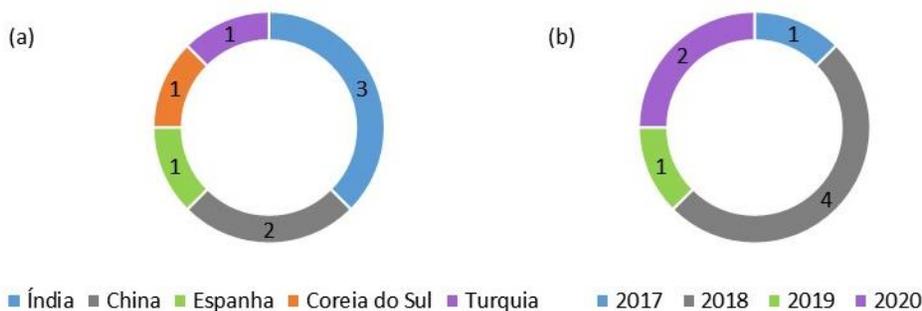


Figura 4. Número de publicações por (a) país e por (b) ano no portfólio bibliográfico.

Quanto à distribuição temporal (Figura 4b), verificou-se que 50% das publicações que compõem o portfólio bibliográfico são de 2018. Em relação ao ano de 2020, apesar de estarem contempladas nessa revisão apenas as publicações referentes ao primeiro semestre, notou-se o interesse recente dos pesquisadores nessa área do conhecimento, pois 25% dos artigos foram publicados no referido ano.

O portfólio bibliográfico selecionado possui um total de 26 autores/coautores, dos quais destacaram-se Gandhimathi e Niveditha, com 3 e 2 artigos publicados sobre o tema, respectivamente, conforme observa-se na Figura 5.

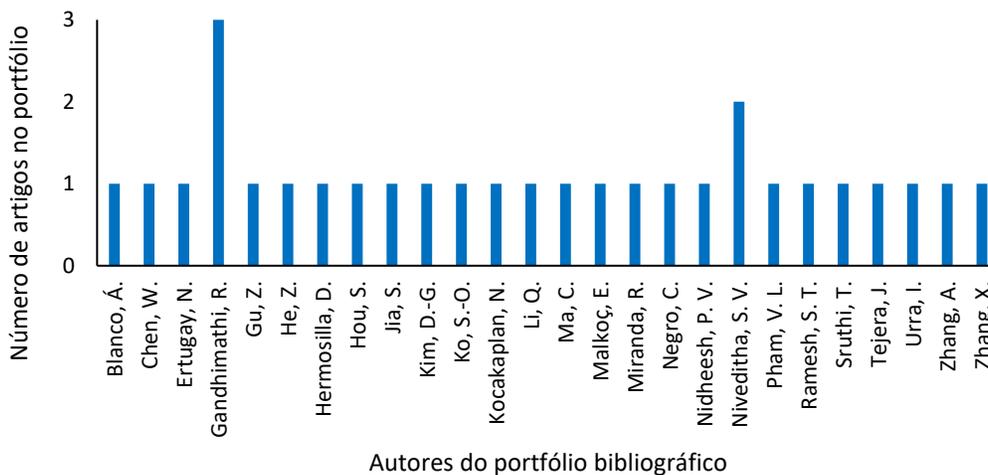


Figura 5. Autores do portfólio bibliográfico.

Foram identificados 331 autores citados nas referências do portfólio bibliográfico. A análise de cocitação de autores nas referências do portfólio bibliográfico considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3, resultou em 21 autores mais citados (Figura 6). Conforme observa-se na Figura 6, o autor mais influente nas referências do portfólio bibliográfico foi Nidheesh, com 16 citações. Salienta-se que o referido autor também esteve presente no portfólio bibliográfico (Figura 5), como coautor do trabalho de Sruthi *et al.* (2018), que, por sua vez, foi o artigo mais citado do portfólio bibliográfico.

O portfólio bibliográfico contém um total de 428 referências do tipo artigo, distribuídas em 122 periódicos diferentes. Na Figura 7 podem ser observados os 10 periódicos que mais se destacaram, que concentraram 50.23% da representatividade acumulada. O periódico mais citado nas referências do portfólio foi o *Journal of Hazardous Materials*, com 56 artigos nas referências.

Considerando-se os 10 periódicos responsáveis por 50.23% das citações nas referências juntamente com os 6 periódicos que compõem o portfólio bibliográfico, construiu-se a matriz apresentada na Figura 8. O *Chemosphere* foi o periódico de destaque nos artigos do portfólio

bibliográfico e o periódico de destaque das referências foi o *Journal of Hazardous Materials*, com 56 artigos nas referências do portfólio bibliográfico. Não houve, entretanto, periódicos de destaque, simultaneamente, no portfólio e nas referências, conforme pode ser verificado na Figura 8.

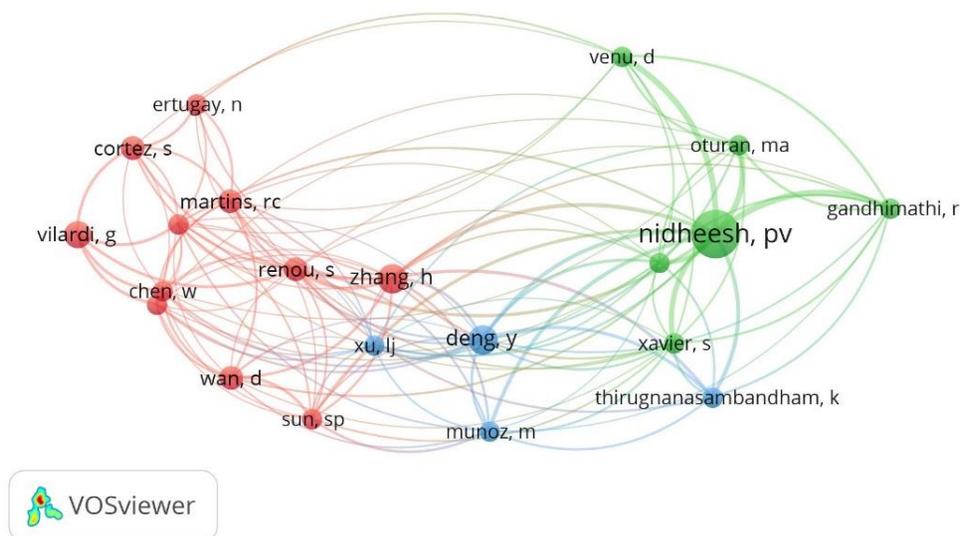


Figura 6. Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico, considerando-se o número mínimo de citações de um autor igual a 3.

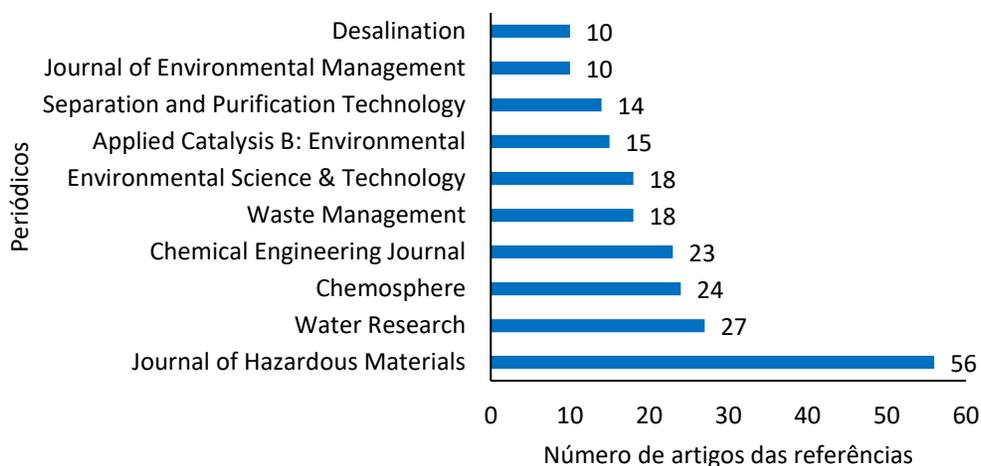


Figura 7. Periódicos das referências que mais se destacaram.

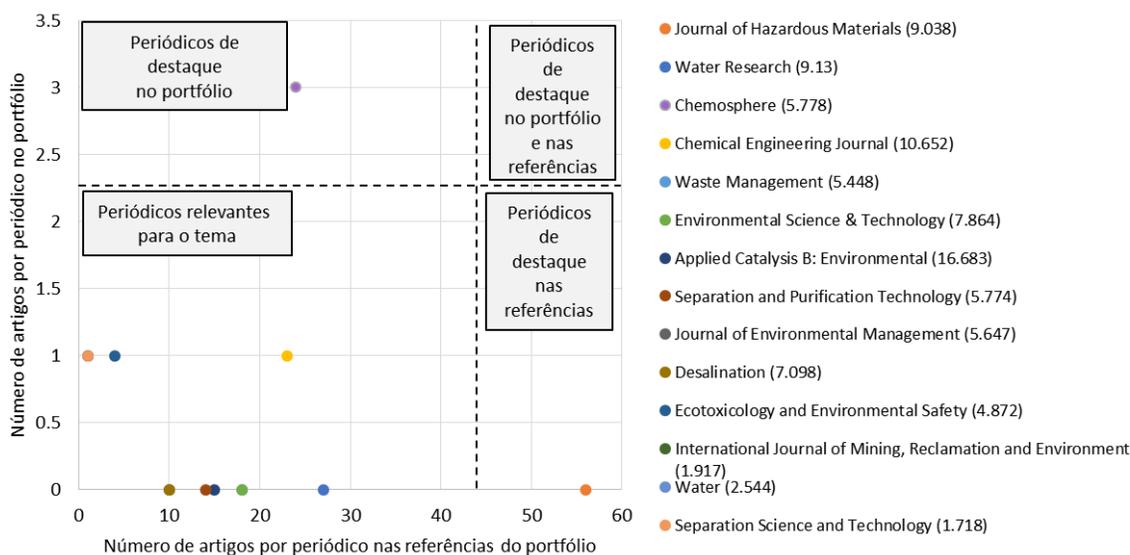


Figura 8. Periódicos de destaque das referências e periódicos do portfólio com seus fatores de impacto.

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

Análise sistemática do portfólio bibliográfico

No portfólio bibliográfico referente ao tratamento dos lixiviados de aterros sanitários existem aplicações dos processos: Fenton heterogêneo (Ertugay *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b; Pham *et al.*, 2018; Sruthi *et al.*, 2018), foto-Fenton heterogêneo com radiação UV artificial (Tejera *et al.*, 2019) e foto-Fenton heterogêneo com irradiação micro-ondas (Chen *et al.*, 2018). Verificou-se, portanto, uma lacuna referente às aplicações dos processos foto-Fenton heterogêneos com a utilização da irradiação solar, que está disponível em abundância em alguns países, inclusive no Brasil, e que vêm proporcionando eficiências compatíveis àquelas obtidas por meio da utilização de lâmpadas artificiais em diversos tipos de POAs.

Os lixiviados submetidos aos testes foram do tipo estabilizados e diferiram em suas características, havendo aplicações com o efluente bruto (Ertugay *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b; Sruthi *et al.*, 2018), com o efluente pré tratado por coagulação com sulfato de alumínio (Tejera *et al.*, 2019), com o lixiviado

pré tratado por métodos convencionais sequenciais (coagulação, floculação, reator anóxico, reator óxico, sedimentação, etc.) (Pham *et al.*, 2018) e com o lixiviado proveniente do tratamento por reatores anóxico-óxico, biorreator de membranas e osmose reversa (Chen *et al.*, 2018).

No tocante à abordagem técnica dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, notou-se uma lacuna relacionada à verificação do enquadramento dos efluentes aos padrões de lançamento segundo as normas vigentes. Nesse sentido, apenas Tejera *et al.* (2019) verificaram que o lixiviado após o tratamento combinado de coagulação seguido por foto-Fenton heterogêneo, apesar de ter apresentado bons resultados no que tange ao aumento de biodegradabilidade do efluente, não foi suficiente para atender aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação vigente no país onde o estudo foi desenvolvido. Sendo assim, Tejera *et al.* (2019) elucidaram que se faz necessário um tratamento biológico após o POA estudado, onde haja remoção simultânea de DBO₅, DQO e de nutrientes, especialmente, nitrogênio.

Com relação à necessidade de pós tratamentos, Chen *et al.* (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a) e Sruthi *et al.* (2018) destacaram que os lixiviados tratados pelos processos Fenton heterogêneos por terem apresentado aumento das suas razões de biodegradabilidade após os processos, poderiam ser submetidos a processos biológicos subsequentes a fim de serem removidos poluentes remanescentes nos lixiviados.

Sob a perspectiva heterogênea, os processos Fenton e foto-Fenton aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários vêm sendo estudados por meio da utilização de diversos catalisadores em estado sólido, existindo estudos que utilizaram o ferro puro (Chen *et al.*, 2018; Ertugay *et al.*, 2017; Tejera *et al.*, 2019) como também catalisadores multimetálicos contendo ferro, como o óxido binário de ferro-mangânês suportado em zeólita (Sruthi *et al.*, 2018), o óxido de ferro suportado em bentonita com intercamadas preenchidas por zircônio (Fe₃O₄/Zr-B) (Ma *et al.*, 2018), o molibdofosfato de ferro (FeMoPO) (Niveditha e Gandhimathi, 2020b), a ferrita de cobre (Cu@Fe₃O₄) (Pham *et al.*, 2018) e a magnetita (Fe₃O₄) combinada com cinza volante de carvão (Niveditha e Gandhimathi, 2020a).

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

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

Em todos os artigos do portfólio bibliográfico sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, as variáveis de entrada adotadas foram o pH e as dosagens de catalisador e de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

O efeito do pH observado em todos os artigos que conduziram tal investigação foi negativo, ou seja, as maiores eficiências foram obtidas quando foram utilizados os menores valores de pH. Os valores de pH ótimos obtidos para os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos lixiviados foram em pH 2 (Chen *et al.*, 2018; Ertugay *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020b) e em pH 3 (Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Pham *et al.*, 2018; Sruthi *et al.*, 2018), apresentando eficiência de remoção de DQO mínima de 58.70 % (Chen *et al.*, 2018) e máxima de 88.6% (Sruthi *et al.*, 2018). Tejera *et al.* (2019), apesar de não terem investigado os efeitos do pH no processo foto-Fenton heterogêneo em diferentes valores iniciais, verificaram que em pH 7 o processo demonstrou-se eficaz na remoção de DQO do lixiviado, com eficiência de 62%, utilizando-se o catalisador Fe^0 . Nesse sentido, Pham *et al.* (2018) verificaram que o sistema Fenton heterogêneo ($\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) foi capaz de apresentar bons resultados mesmo em valores de pH mais elevados, com uma eficiência de remoção de DQO do lixiviado de 61.9% em pH 6.

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

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

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

poluentes, ocasionando na diminuição da remoção de DQO dos lixiviados (Ma *et al.*, 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b) e às reações em cadeia entre $\bullet\text{OH}$ e outros radicais como $\text{R}\bullet$ e $\text{ROO}\bullet$ que resultaram em uma redução da taxa de oxidação, tendo sido desenvolvido um efeito anticatalítico no processo (Chen *et al.*, 2018). Pham *et al.* (2018), por sua vez, verificaram um efeito positivo da dosagem de catalisador em toda a faixa de investigação, tendo sido obtida a eficiência de remoção máxima (99.9%) do fármaco oxitetraciclina no lixiviado quando utilizou-se a maior dosagem de catalisador (1 g L^{-1} de $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$), que proporcionou mais sítios ativos e induziu a decomposição de H_2O_2 para gerar radicais $\bullet\text{OH}$.

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

Ertugay *et al.* (2017) elaboraram modelos cinéticos para estimar o tempo necessário para remover a DQO de lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador Fe^0 , considerando-se diferentes valores de pH inicial, entretanto, esse estudo foi conduzido considerando-se valores fixos de dosagem de catalisador e de peróxido de hidrogênio. Sendo assim, elucida-se a necessidade de serem realizadas investigações que contemplem variações simultâneas das variáveis interferentes no processo, investigações essas que podem ser realizadas por meio de planejamentos fatoriais de experimentos associados à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

No tratamento de lixiviados de aterros sanitários, tal abordagem foi adotada por Niveditha e Gandhimathi (2020b), que utilizaram o Delineamento Box-Behnken com 4 fatores e 3 níveis associado à MSR para otimizar o processo Fenton heterogêneo com o catalisador molibdofosfato de ferro. Foi gerado um modelo quadrático significativo com R^2 de 0.9920 capaz de prever a remoção de DQO em função das variáveis dosagem de catalisador, dosagem de H_2O_2 , pH e tempo, onde tal modelo foi validado estatisticamente e experimentalmente. Sendo assim, os valores dos parâmetros operacionais na condição otimizada para o processo Fenton heterogêneo foram de 1.8323 g L^{-1} de dosagem de catalisador, 9.67862 mM de dosagem de H_2O_2 , 2 de pH e 74.825 min de tempo, sendo tal condição capaz de proporcionar uma eficiência de remoção de DQO de 86.44%, de acordo com o modelo gerado. A eficiência de remoção de DQO obtida experimentalmente foi de 86.00%, que esteve de acordo com os resultados da otimização.

Logo, vislumbra-se para pesquisas futuras a condução de outros estudos de planejamentos fatoriais e de otimização associados à MSR, onde seja possível definir-se a região ótima para o

proceso confrontando-se, simultaneamente, os diferentes níveis das variáveis de entrada, uma vez que em 87.50% dos artigos do portfólio bibliográfico as investigações dos efeitos das variáveis interferentes no processo foram conduzidas de maneira individualizada. Ademais, devem ser adotadas mais variáveis respostas, testados diferentes catalisadores, como também utilizadas amostras de lixiviados oriundas de aterros sanitários com diversas composições.

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

O parâmetro utilizado em todos os artigos do portfólio bibliográfico para mensurar a eficiência do tratamento dos lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos foi a remoção de DQO (Chen *et al.*; 2018; Ertugay *et al.*, 2017; Ma *et al.*; 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b; Pham *et al.*, 2018; Sruthi *et al.*, 2018; Tejera *et al.*; 2019). A remoção de cor dos lixiviados (Chen *et al.*, 2018; Ertugay *et al.*, 2017; Tejera *et al.*; 2019), redução de UV₂₅₄ (Chen *et al.*; 2018; Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b; Tejera *et al.*; 2019), análise de absorvância UV específica (SUVA₂₅₄) (Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b), análise de carbono orgânico dissolvido (COD) (Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b) e de carbono orgânico total (COT) (Niveditha e Gandhimathi, 2020a; Niveditha e Gandhimathi, 2020b; Pham *et al.*, 2018) também foram utilizados. Os parâmetros relacionados à matéria orgânica nitrogenada foram investigados apenas em Pham *et al.* (2018) e em Niveditha e Gandhimathi (2020a).

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

Niveditha e Gandhimathi (2020a) também conduziram estudos sobre mineralização, biodegradabilidade e remoção de MOD, onde verificou-se que o processo Fenton heterogêneo com o catalisador Fe₃O₄ combinado com cinza volante de carvão foi capaz de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado e de diminuir a SUVA₂₅₄, revelando também que as moléculas orgânicas hidrofóbicas e aromáticas presentes no lixiviado bruto foram quebradas em moléculas hidrofílicas, alifáticas e de baixo peso molecular, podendo o efluente ser submetido a um tratamento biológico subsequente.

Nesse sentido, Chen *et al.* (2018) ao estudarem o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton heterogêneo com irradiação micro-ondas (MW-Fe⁰/H₂O₂), analisaram as transformações estruturais na MOD por meio de análises UV-Vis, espectroscopia de fluorescência 3D em matriz de excitação-emissão (3D-EEM) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e verificaram que o processo MW-Fe⁰/H₂O₂ foi capaz de remover efetivamente a matéria orgânica como também de reduzir significativamente os graus de aromaticidade e de humificação do lixiviado. Os autores verificaram, ainda, a capacidade do processo de diminuir o peso molecular da MOD, de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado e de transformar os grupos funcionais complexos presentes no efluente em grupos mais simples. No tocante às substâncias fluorescentes, o processo MW-Fe⁰/H₂O₂ apresentou eficiências de remoção de 93.10 e de 90.03% das substâncias tipo ácido fúlvico e ácido fúlvico.

Alguns estudos demonstraram uma preocupação em verificar a performance do processo para a remoção de compostos orgânicos heterocíclicos, como o de Ma *et al.* (2018), onde verificou-se que dos 16 poluentes orgânicos detectados no lixiviado bruto, 15 deles foram completamente removidos durante a reação Fenton heterogênea com o catalisador óxido de ferro suportado em bentonita com intercamadas preenchidas por zircônio. Ma *et al.* (2018) verificaram, ainda, por meio de espectroscopia de fluorescência 3D em matriz de excitação-emissão (3D-EEM), que o processo Fenton heterogêneo foi capaz de remover do lixiviado as substâncias tipo ácido húmico e tipo ácido fúlvico, que são as principais constituintes da matéria orgânica dissolvida desse efluente bruto. De maneira análoga, Pham *et al.* (2018) também investigaram a degradação de matéria orgânica dissolvida no lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador Cu@Fe₃O₄ e verificaram que o mesmo foi capaz de remover totalmente as substâncias tipo ácido húmico e tipo ácido fúlvico e parcialmente as substâncias tipo proteínas aromáticas.

Para ser verificada a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no tratamento dos lixiviados de aterros sanitários percebeu-se que os estudos realizados utilizaram tanto parâmetros convencionais quanto não convencionais, a exemplo das técnicas de espectroscopia e de UV-visível para caracterizar a MOD. Entretanto, notou-se uma lacuna relacionada à investigação da remoção de contaminantes emergentes específicos, pois sabe-se que os lixiviados são fontes potenciais de contaminantes emergentes, como fármacos e produtos de cuidados pessoais (Lu *et al.*, 2016; Masoner *et al.*, 2016; Sui *et al.*, 2017), logo, ressalta-se a importância de serem contempladas essas investigações em trabalhos futuros, pois o único artigo do portfólio bibliográfico que conduziu estudos nesse sentido foi o de Pham *et al.* (2018), onde foi investigada a remoção do fármaco oxitetraciclina presente no lixiviado de aterro sanitário por meio do processo Fenton heterogêneo (Cu@Fe₃O₄/H₂O₂), revelando que a investigação da remoção de fármacos foi conduzida por apenas 12.5% dos artigos do portfólio bibliográfico.

A Figura 9 mostra os parâmetros adotados na avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados. Conforme pode ser observado, o parâmetro DQO foi utilizado em 100% dos trabalhos, porém salienta-se a necessidade de ampliação de estudos que analisem profundamente a MOD dos lixiviados após o tratamento, por meio de 3D-EEM, uma vez que esse parâmetro foi utilizado apenas em 37.50% dos artigos do portfólio.

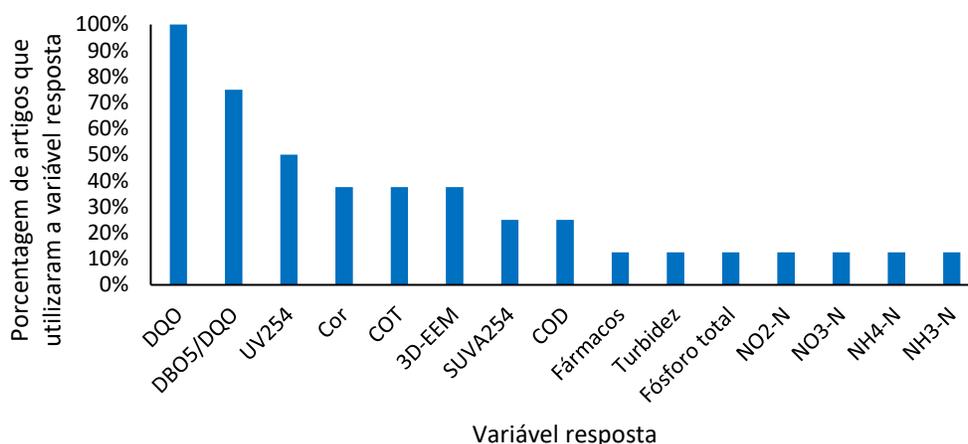


Figura 9. Variáveis respostas adotadas na análise da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos nos artigos do portfólio bibliográfico final no período de 2015-2020.

Os catalisadores utilizados possuem capacidade de reuso?

Estudos de reusabilidade dos catalisadores nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários foram conduzidos por Ma *et al.* (2018), Niveditha e Gandhimathi (2020a), Niveditha e Gandhimathi (2020b), Pham *et al.* (2018) e Sruthi *et al.* (2018), ou seja, em 62.5% dos trabalhos do portfólio bibliográfico.

Nos estudos de reciclo do catalisador, Ma *et al.* (2018) verificaram que o óxido de ferro suportado em bentonita com intercâmbios preenchidas por zircônio ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$) apresentou elevada estabilidade durante os reusos, onde foram realizados 4 ciclos de reações de oxidação com eficiências de remoção de DQO do lixiviado iguais a 69.0, 62.3, 62.1 e 61.3%, respectivamente.

Niveditha e Gandhimathi (2020a) conduziram um estudo de reusabilidade do catalisador Fe_3O_4 combinado com cinza volante de carvão no processo Fenton heterogêneo e verificaram que a eficiência de remoção de DQO do lixiviado de aterro sanitário decresceu de 84.7% para 43.0% em cinco ciclos reacionais, sendo esse decréscimo atribuído à lixiviação do ferro da superfície do catalisador ao longo dos ciclos.

Niveditha e Gandhimathi (2020b) analisaram a estabilidade do catalisador molibdofosfato de ferro (FeMoPO) no processo Fenton heterogêneo para tratar lixiviado estabilizado em 4 ciclos consecutivos, onde observou-se reduções na degradação da DQO a cada ciclo reacional. As remoções de DQO foram de 84.9, 65.0, 60.0 e 58.0%, cujo declínio na eficiência de remoção foi atribuído à diminuição do volume de catalisador recuperado após cada ciclo como também à redução dos sítios ativos devido à adsorção de compostos inorgânicos na superfície do catalisador.

Pham *et al.* (2018) investigaram a reusabilidade e estabilidade do catalisador ferrita de cobre (Cu@Fe₃O₄) em 5 ciclos reacionais do processo Fenton heterogêneo onde analisou-se a atividade catalítica na remoção do fármaco oxitetraciclina e na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) no lixiviado. Verificou-se que a atividade catalítica decresceu gradualmente do primeiro ao quinto ciclo, com eficiências de degradação de oxitetraciclina de 99.2, 92.4, 71.3, 68.3 e 66.2% e de remoção de COT de 62.6, 56.1, 44.4, 33.1 e 22.6%, respectivamente. Os autores afirmaram que a Cu@Fe₃O₄ reagiu preferencialmente com a oxitetraciclina do que com a matéria orgânica dissolvida (MOD) presente no lixiviado, provavelmente, porque a oxitetraciclina é mais hidrofílica que a MOD. O decréscimo das eficiências ao longo dos ciclos pode ser explicado, de acordo com Pham *et al.* (2018), devido à presença de substâncias húmicas no lixiviado que podem facilmente ser adsorvidas na superfície do catalisador e que, gradualmente, acumulam-se e formam barreiras que restringem o contato do H₂O₂ com o catalisador.

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

Dentre os estudos conduzidos, foram investigadas as eficiências de, no máximo, cinco ciclos reacionais (Figura 10). Dentre os catalisadores investigados, o Fe₃O₄/Zr-B apresentou uma maior estabilidade durante os reusos, com uma redução de apenas 7.70% de remoção de DQO do primeiro ao quarto reuso (Ma *et al.*, 2018). A menor estabilidade verificada em quatro reusos foi a do catalisador Cu@Fe₃O₄ na remoção de oxitetraciclina, com uma diminuição de eficiência 30.9% (PHAM *et al.*, 2018). Em cinco ciclos reacionais, a maior redução de eficiência verificada foi de 41.7%, referente à remoção de DQO do lixiviado pelo processo Fenton heterogêneo com o catalisador Fe₃O₄ combinado com cinza volante de carvão (Niveditha e Gandhimathi, 2020a) enquanto a menor redução de eficiência, considerando-se a mesma quantidade de ciclos, foi de 33.0%, referente à degradação do fármaco oxitetraciclina presente no lixiviado (Pham *et al.*, 2018).

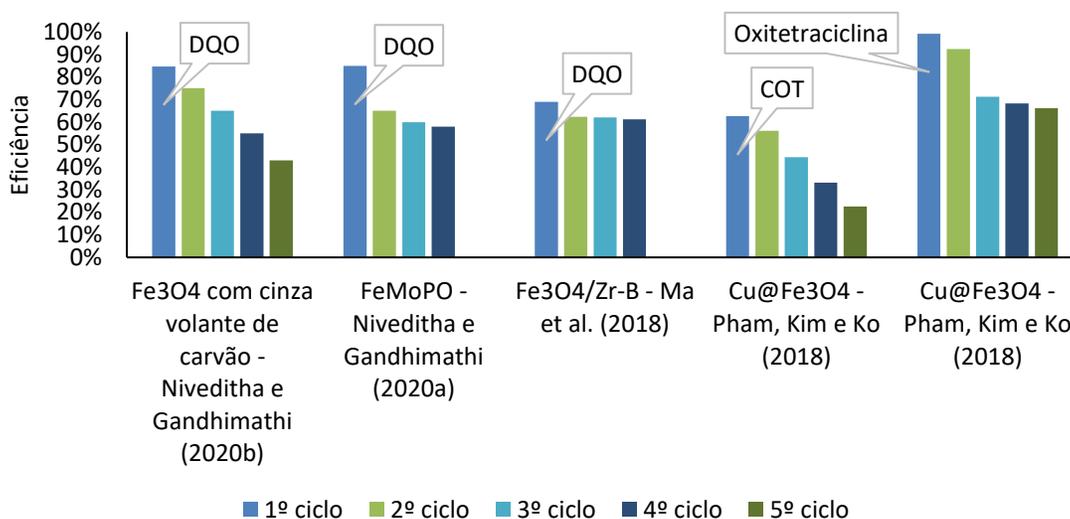


Figura 10. Resultados dos estudos de reusabilidade dos catalisadores nos processos Fenton heterogêneos aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários no período 2015-2020 dos 8 artigos selecionados.

Nas investigações futuras recomenda-se estudar a capacidade de separação dos catalisadores das amostras de lixiviados tratados, a exemplo do realizado por Pham *et al.* (2018), que verificaram que o catalisador Cu@Fe₃O₄ pôde ser facilmente separado do lixiviado tratado em 1 minuto por meio da aplicação de um campo magnético externo utilizando-se um ímã, em diferentes condições operacionais. Ressalta-se a importância de verificar a capacidade de separação dos catalisadores em escala real, pois todos os estudos do portfólio bibliográfico que realizaram investigações a respeito da reusabilidade dos catalisadores foram aplicados em escala de bancada.

Conclusões

A utilização da metodologia *ProKnow-C* demonstrou-se eficaz para a finalidade proposta, que foi selecionar artigos publicados na língua inglesa relevantes para o tema de pesquisa. O portfólio bibliográfico resultante desta análise, constituído por 8 artigos, revelou, portanto, o estado da arte a respeito do tratamento dos lixiviados de aterros sanitários pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos no período 2015-2020.

A análise bibliométrica mostrou as principais tendências quantitativas a respeito do tema, como uma predileção do mesmo por pesquisadores indianos e chineses, um maior número de publicações concentrados no ano de 2018, dentro do intervalo estudado, tendo o periódico *Chemosphere* concentrado o maior número de publicações no portfólio bibliográfico e o *Journal of Hazardous Materials* nas referências do portfólio.

No tocante à análise sistêmica, constatou-se que os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos são tecnologias eficazes e promissoras a serem utilizadas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, tanto em efluentes brutos quanto em efluentes pré-tratados. Em todos os trabalhos, as variáveis investigadas como interferentes nos processos foram a concentração de catalisador, a dosagem de peróxido de hidrogênio e o pH, sendo seus efeitos investigados de maneira individualizada na maioria dos trabalhos. Como variável resposta, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi utilizada em 100.00% das investigações, dessa forma, ressalta-se a necessidade de análises mais aprofundadas da composição da Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) dos lixiviados após os processos, como também a verificação da degradação de contaminantes emergentes presentes nesses efluentes. Quanto aos catalisadores utilizados, a reusabilidade foi investigada na maioria dos artigos e foi demonstrado que os catalisadores puderam ser eficientemente reutilizados. Para pesquisas futuras, sugere-se que seja investigada de maneira mais aprofundada a capacidade de separação entre os catalisadores e os lixiviados tratados, incluindo-se estudos em escala real.

Destaca-se a possibilidade de fazer-se necessário um pós-tratamento ou complementar ao Fenton heterogêneo para reduzir os compostos recalcitrantes presentes nos lixiviados de aterros sanitários. Segundo os autores do portfólio bibliográfico, os mais recomendados foram os processos biológicos, pois os lixiviados após o Fenton heterogêneo exibiram aumento da biodegradabilidade, o que sinalizou a possibilidade de bons resultados com processos biológicos subsequentes.

Ademais, recomenda-se a investigação do processo foto-Fenton heterogêneo com a utilização de irradiação solar, bem como com a utilização de catalisadores de baixo custo ou de resíduos industriais que contenham ferro em sua composição, priorizando-se a condução de tais investigações por experimentos delineados por planejamentos fatoriais que conduzam à otimização multivariada dos processos.

Agradecimentos

À CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências bibliográficas

- Baettker, E. C., Kozak, C., Knapik, H. G., Aisse, M. M. (2020) Applicability of conventional and non-conventional parameters for municipal landfill leachate characterization. *Chemosphere*, **251**, 126414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126414>
- Barndök, H., Blanco, L., Hermosilla, D., Blanco, Á. (2016) Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.097>

- Cao, Z., Zhao, Y., Zhou, Z., Wang, Q., Mei, Q., Cheng, H. (2022) Efficiency LaFeO₃ and BiOI heterojunction for the enhanced photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride. *Applied Surface Science*, **590**, 153081. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153081>
- Changotra, R., Varshney, L., Guin, J. P., Dhir, A. (2018) Performance of hematite particles as an Iron source for the degradation of ornidazole in photo-fenton process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **85**, 203-212. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4499-4>
- Chen, W., Zhang, A., Gu, Z., Li, Q. (2018) Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by Fe⁰/H₂O₂ coupled with microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 680-691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.012>
- Costa, A. M., Alfaia, R. G. S. M., Campos, J. C. (2019) Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. *Journal of Environmental Management*, **232**, 110-116. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.006>
- Ensslin, L., Ensslin, S. R., Pinto, H. M. (2013) Processo de Investigação e Análise Bibliométrica: Avaliação da Qualidade dos Serviços Bancários. *Revista de Administração Contemporânea*, **17**(3), 325-349.
- Ertugay, N., Kocakaplan, N., Malkoç, E. (2017) Investigation of pH effect by Fenton-like oxidation with ZVI in treatment of the landfill leachate. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, **31**(6), 404-411. <https://doi.org/10.1080/17480930.2017.1336608>
- He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D. (2016) Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, **39**, 97-109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- Hussain, S., Aneggi, E., Maschio, S., Contin, M., Goi, D. (2021) Steel Scale Waste as a Heterogeneous Fenton-like Catalyst for the Treatment of Landfill Leachate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**, 11715–11724. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01901>
- Linhares, J. E., Pessa, S. L. R., Bortoluzzi, S. C., Luz, R. P. (2019) Capacidade para o trabalho e envelhecimento funcional: análise Sistêmica da Literatura utilizando o PROKNOW-C (Knowledge Development Process - Constructivist). *Ciência & Saúde Coletiva*, **24**(1), 53-66. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-81232018241.00112017>
- Lu, M.-C., Chen, Y. Y., Chiou, M.-R., Chen, M. Y., Fan, H.-J. (2016) Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. *Waste Management*, **55**, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.029>
- Ma, C., He, Z., Jia, S., Zhang, X., Hou, S. (2018) Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe₃O₄ particles decorated Zr-pillared bentonite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **161**, 489-496. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.031>
- Masoner, J. R., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Cozzarelli, I. M., Gray, J. L. (2016) Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **35**(4), 906-918. <https://doi.org/10.1002/etc.3219>
- Metcalf, Eddy (2016) *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*, 5a ed., AMGH Editora Ltda., Porto Alegre, 1980 pp. ISBN 978-85-8055-523-3.
- Moreno, Y. P., Escobar, C. C., Silva, W. L., Santos, J. H. Z. (2016) Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-Based Photocatalyst. *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, 379-402. <http://dx.doi.org/10.5772/62891>
- Moreno, Y. P., Silva, W. L., Stedile, F. C., Radtke, C., Santos, J. H. Z. (2021) Micro and nanodomains on structured silica/titania photocatalysts surface evaluated in RhB degradation: Effect of structural properties on catalytic efficiency. *Applied Surface Science Advances*, **3**, 100055. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100055>
- Muraro, P. C. L., Mortari, S. R., Vizzotto, B. S.; Chuy, G., Santos, C., Brum, L. F. W., Silva, W. L. (2020) Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of Rhodamine B dye. *Scientific Reports*, **10**, 3055. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59987-0>

- Muraro, P. C. L., Pinheiro, L. D. S. M., Chuy, G., Vizzotto, B. S., Pavoski, G., Espinosa, D. C. R., Rech, V. C., Silva, W. L. (2022) Silver nanoparticles from residual biomass: Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity. *Journal of Biotechnology*, **343**, 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.11.003>
- Niveditha, S. V., Gandhimathi, R. (2020a) Flyash augmented Fe₃O₄ as a heterogeneous catalyst for degradation of stabilized landfill leachate in Fenton process. *Chemosphere*, **242**, 125189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125189>
- Niveditha, S. V.; Gandhimathi, R. (2020b) Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization. *Separation Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1725573>
- Pham, V. L., Kim, D. G., Ko, S. O. (2018) Cu@Fe₃O₄ core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate. *Chemosphere*, **191**, 639-650. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.090>
- Silva, W. L., Hamilton, J. W. J., Sharma, P. K., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Santos, J. H. Z. (2021) Agro and industrial residues: Potential raw materials for photocatalyst development. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, **411**, 113184. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113184>
- Silva, W. L., Santos, J. H. Z. (2017) Ecotechnological strategies in the development of alternative photocatalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **6**, 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.001>
- Sruthi, T., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T., Nidheesh, P. V. (2018) Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. *Chemosphere*, **210**, 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.172>
- Sui, Q., Zhao, W., Cao, X., Lu, S., Qiu, Z., Gu, X., Yu, G. (2017) Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, **323**, 99-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.047>
- Taşçı, S., Özgüven, A., Yıldız, B. (2021) Multi-Response/Multi-Step Optimization of Heterogeneous Fenton Process with Fe₃O₄ Catalyst for the Treatment of Landfill Leachate. *Water, Air & Soil Pollution*, **232**, 275. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05225-w>
- Tejera, J., Miranda, R., Hermosilla, D., Urra, I., Negro, C., Blanco, Á. (2019) Treatment of a mature landfill leachate: comparison between homogeneous and heterogeneous photo-Fenton with different pretreatments. *Water*, **11**(1849). <https://doi.org/10.3390/w11091849>
- Thomas, N., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C. (2021) Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, **404**, 124082. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Vieira, V. A., Sincorá, L. A., Pelissari, A. S., Carneiro, T. C. J. (2018) O valor da marca pela perspectiva do consumidor: um modelo conceitual. *CPMark – Caderno Profissional de Marketing*, **6**(2), 125-139.
- Vilela, L. O. (2012) Aplicação do ProKnow-C para seleção de um portfólio bibliográfico e análise bibliométrica sobre avaliação de desempenho da gestão do conhecimento. *Revista Gestão Industrial*, **8**(1), 76-92. <https://doi.org/10.3895/S1808-04482012000100005>
- Waiczyk, C., Ensslin, E. R. (2013) Avaliação de produção científica de pesquisadores: mapeamento das publicações científicas. *Revista Contemporânea de Contabilidade*, **10**(20), 97-112. <https://doi.org/10.5007/2175-8069.2013v10n20p97>
- Yang, L., Li, L., Liu, Z., Lai, C., Yang, X., Shi, X., Liu, S., Zhang, M., Fu, Y., Zhou, X., Yan, H., Xu, F., Ma, D., Tang, C. (2022) Degradation of tetracycline by FeNi-LDH/Ti₃C₂ photo-Fenton system in water: From performance to mechanism. *Chemosphere*, **294**, 133736. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133736>