



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**EFLUENTE E LODO GERADO EM PROCESSO FENTON
COMO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO MADURO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Londrina
2021

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**EFLUENTE E LODO GERADO EM PROCESSO FENTON
COMO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO MADURO DE
ATERRO SANITÁRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do departamento de Construção Civil da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Profa. Dra. Deize Dias Lopes

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

R696e Rodrigues, Caio Victor Lourenço.
Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário / Caio Victor Lourenço Rodrigues. - Londrina, 2021. 219 f. : il.

Orientador: Deize Dias Lopes.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Lixiviado de aterro sanitário - Tese. 2. Sistema de tratamento de lixiviado - Tese. 3. Processo Fenton - Tese. I. Lopes, Deize Dias. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**EFLUENTE E LODO GERADO EM PROCESSO FENTON COMO PÓS-
TRATAMENTO DE LIXIVIADO MADURO DE ATERRO SANITÁRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do departamento de Construção Civil da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Orientadora Dra. Deize Dias Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Fernando Fernandes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Lucio Cesar de Almeida
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Prof. Dra. Raquel Souza Teixeira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 12 de agosto de 2021.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à DEUS a possibilidade de chegar ao final deste trabalho com saúde, especialmente pelo período pandêmico deflagrado pela COVID-19, que se iniciou em março de 2020 e ainda persiste até a entrega deste documento.

Agradeço também:

Ao meus pais Donizetti e Solange e minha irmã Camila que sempre me deram apoio durante a realização deste trabalho, especialmente meus pais que não pouparam esforços para que eu tivesse uma excelente educação.

À minha esposa Juliana, pelo apoio, e ao meu filho Caio Yudi, que foi minha fonte de energia.

À minha orientadora Dra. Deize Dias Lopes por todo o apoio e ensinamentos que foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

À Ana Carlina Ferreira, Camila Azevedo e Marisa Morita, que participaram do mesmo grupo de pesquisa e colaboraram na realização dos ensaios e na discussão dos resultados.

Aos meus orientandos de TCC (Victor Caio, Amanda Bernardes, Fabrício Oliveira, Gabriel Hideo e Jonas Marques) que colaboraram com os ensaios realizados no laboratório.

As amigas Camila Zoe e Isabela Machado pelas diversas colaborações no dia a dia do laboratório.

Ao técnico de laboratório Ivan Jorge pelo auxílio na operação do laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil pela oportunidade em cursar o doutorado.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) por sempre incentivar e divulgar a pesquisa científica praticada pelos seus alunos e docentes.

À Companhia Municipal de Transporte e Urbanismo de Londrina (CMTU), especialmente o servidor Alexandre Zuliani, por autorizar a coleta do lixiviado utilizado nesta pesquisa.

Ao laboratório de espectroscopia da UEL (ESPEC), especialmente a Aline e Natália, pelas análises realizadas de UV-Vis e FTIR.

E a todos que indiretamente contribuíram para que eu pudesse concluir minha pesquisa.

Explicar toda a natureza é uma tarefa difícil demais para qualquer homem ou qualquer época. É muito melhor fazer um pouco e com certeza e deixar o resto para os outros que vêm depois de você (Isaac Newton).

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço Rodrigues. **Efluente e lodo gerado em processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário.** 219 páginas. Tese de doutorado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Lixiviados oriundos de aterros sanitários, com fração orgânica em estágio metanogênico de degradação, possuem elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, que pode ser removida por Processos Oxidativos Avançados (POAs). O processo Fenton, quando comparado a outros processos de tratamento, pode apresentar menor custo e maior facilidade de operação, entretanto, a geração de lodo é sua principal desvantagem. O objetivo deste trabalho foi avaliar, a partir da remoção da matéria orgânica e das características do lodo gerado, a aplicação do processo Fenton em lixiviado maduro. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e divididos em quatro etapas, em função dos planejamentos experimentais determinados. O lixiviado foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTR) do município de Londrina/PR e foi utilizado para alimentar o sistema experimental, combinado por processo biológico seguido da aplicação do processo Fenton. A Etapa I foi exploratória e subsidiou o desenvolvimento dos planejamentos fatoriais completo e fracionário, respectivamente das Etapas II e III. Os fatores (variáveis independentes) analisados foram: $[H_2O_2]$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, tempo de reação e pH inicial. Por fim, na Etapa IV foram realizados ensaios complementares de UV-Vis (radiação ultravioleta visível), FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier) e de toxicidade por bioindicador (*Allium Cepa*). As variáveis respostas (dependentes) utilizadas foram a remoção global e por oxidação da matéria orgânica e algumas características do lodo produzido. A maior remoção global média foi de 86,8% obtida com as seguintes condições: $[H_2O_2]=480$ mM, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=20$, 120 minutos de reação e pH inicial 2,0, no entanto, obteve-se elevada produção de lodo (28,5% v/v). A partir dos ensaios realizados foi possível estabelecer dois conjuntos de condições para remoção global de matéria orgânica superior a 60%: i) pH 2,0 com maior participação da oxidação; ii) pH entre 5,8 a 8,0 com maior dosagem dos reagentes ($[H_2O_2]=380$ a 580 mM; $[Fe^{2+}]=24$ a 80 mM) e com tempo de reação entre 90 a 150 minutos. Destaca-se a última condição, por apresentar vantagens na aplicação do processo Fenton em escala real e com custo preliminar de operação entre R\$ 203,57 a R\$ 249,22 para cada m^3 de lixiviado tratado, similar ao custo do primeiro grupo (R\$ 203,48.) As análises espectrofotométricas do lixiviado ao longo do sistema de tratamento indicaram a remoção de compostos aromáticos, com a redução de ABS_{254} em até 90%. Os bioindicadores apontaram a redução da toxicidade do lixiviado ao longo do sistema de tratamento. Por fim, concluiu-se que o sistema experimental combinando processo biológico aeróbio e processo Fenton demonstrou ser eficiente na remoção de N-amoniacal e matéria orgânica recalcitrante, além disso, modelos preditivos para determinação da dosagem dos reagentes devem ser evitados em função da complexidade da matriz do lixiviado.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro sanitário. Matéria orgânica recalcitrante. Processo Fenton. Lodo. pH.

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço Rodrigues. **Effluent and sludge generated in a Fenton process applied in the post-treatment of mature landfill leachate**. 219 páginas. Tese de doutorado – Departamento de Construção Civil – Centro de Tecnologia e Urbanismos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Landfill leachate in the methanogenic phase has a high concentration of recalcitrant organic compounds that can be removed by Advanced Oxidative Processes (AOPs). The Fenton process, despite the relatively lower cost and ease of application, has as a disadvantage the volume of sludge produced. The objective of this research was to evaluate the removal of organic matter and the characteristics of the generated sludge in the application of the Fenton process in mature leachate. The assays were carried out on a bench scale and divided into four phases, depending on the determined experimental design. The leachate was collected at the Solid Waste Treatment Center (CTR) in Londrina/PR and was used to feed the combined system formed by a biological process followed by the Fenton process. Phase I, exploratory, was used as the basis for the development of factorial design of Phases II and III, whose studied factors were: $[H_2O_2]$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, reaction time and initial pH. In Phase II, the full factorial design was used, and in III, the fractional one. In Phase IV, complementary analyses of UV-Vis and FTIR and toxicity tests by bioindicator (*Allium Cepa*) were carried out. The response variables used were the efficiency of organic matter removal, by oxidation and global (oxidation + coagulation), the volume of sludge produced and some of its characteristics. Although global average removal of organic of up to 86.8% has been achieved, for conditions with $[H_2O_2]=480$ mM, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=20$, 120 minutes of reaction and initial pH 2.0, the production of sludge was high (28.5% v/v). The results of the tests enabled to establish two sets of conditions for the removal of organic matter higher than 60%: i) pH 2.0 with greater participation of oxidation; ii) pH between 5.8 to 8.0 with higher dosage of reagents ($[H_2O_2]=380$ to 580 mM; $[Fe^{2+}]=24$ to 80 mM) and with a reaction time of 90 to 150 minutes. The last condition presents advantages for the application of the Fenton process on a full scale and with a preliminary cost of operation between R\$ 203.57 to R\$ 249.22 for each m^3 of leachate treated, similar to the cost of the first group (R\$ 203.48). The spectrophotometric analysis of the effluents, throughout the treatment system, indicated the removal of nitrogenous and aromatic compounds, as well as a reduction of ABS_{254} of up to 90%. Toxicity tests also pointed to a reduction in this in the treatment process. Finally, it was concluded that the experimental system combining aerobic biological process and Fenton process proved to be efficient in the removal of ammoniacal-N and organic matter, in addition, predictive models for determining the dosage of reagents should be avoided due to the complexity of the matrix of the leachate.

Key words: Landfill leachate. Recalcitrant organic matter. Fenton Process. Sludge. pH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema que indica a forma de separação das frações da matéria orgânica dissolvida em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e fração não húmica.	43
Figura 2. Curva hipotética de sedimentação do lodo com a identificação das zonas de sedimentação.	94
Figura 3. Esquema resumo do procedimento experimental adotado na presente pesquisa.	99
Figura 4. Esquema do sistema experimental utilizado no tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário.	102
Figura 5. Processo biológico utilizado no sistema experimental: (a) a visão geral do reservatório de lixiviado (L01) e do reator biológico, (b) destaque do reator biológico.	102
Figura 6. Esquema do procedimento experimental adotado neste trabalho.	112
Figura 7. Aparelho Jar-Teste Nova Ética utilizado para os ensaios de aplicação do reagente de Fenton (a) e detalhe dos jarros utilizados (b).	113
Figura 8. Detalhe do processo Fenton no sistema de tratamento estudado.	114
Figura 9. Aparelho Jar-Teste Nova Ética durante um ensaio do processo Fenton (a) e detalhe das provetas após o ensaio de sedimentação (b).	115
Figura 10. Esquema geral do ensaio de toxicidade com as cebolas descascadas e imersas em água mineral (a) e as cebolas após o período de hidratação (b) e crescimento radicular (c).	120
Figura 11. Características dos lixiviados L01 e L02 ao longo do processo biológico, acompanhado da eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal.	128
Figura 12. Características dos lixiviados L01 e L02 ao longo do processo biológico, acompanhando da eficiência na remoção da DQO total.	131
Figura 13. Remoção da matéria orgânica por oxidação e coagulação para os quatro fatores analisados na Etapa II: [H ₂ O ₂], [Fe ²⁺], pH e tempo.	137
Figura 14. Valores do pH do meio anterior a aplicação do reagente de Fenton, após o período de reação (L03) e após a neutralização (L04): (a) ensaios com pH inicial 2,0 e 5,0 e (b) ensaios com pH inicial 8,0.	142
Figura 15. Valores médios, entre as réplicas, de REMOL para todos os ensaios realizados na Etapa II, apresentados em ordem crescente de eficiência na remoção de matéria orgânica.	147
Figura 16. Velocidade de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa II, apresentados em ordem crescente de eficiência na remoção de matéria orgânica.	148
Figura 17. Curva de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa II que apresentaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%.	150
Figura 18. Sólidos totais (mg/L) do lixiviado L03 e volume de lodo produzido (mL/L) após o período de sedimentação para os ensaios com remoção de matéria orgânica superior a 60%.	153
Figura 19. Gráfico dos resultados observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para a variável Y2 da Etapa II.	159
Figura 20. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a) e Y2 (b) da Etapa II, relacionando os fatores X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) e X4 (pH).	162

Figura 21. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a) e Y2 (b) da Etapa II, relacionando os fatores x1 ([H ₂ O ₂]) e x4 (pH).....	163
Figura 22. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a,c) e Y2 (b,d) da Etapa II, relacionando o fator X3 (tempo) com o fator X1 ([H ₂ O ₂]) e X4 (pH).	164
Figura 23. Gráfico dos resultados observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para a variável Y3 da Etapa II.	168
Figura 24. Gráfico de Pareto para as variáveis Y1 (remoção de matéria orgânica por oxidação) e Y2 (remoção global da matéria orgânica) na Etapa III.....	170
Figura 25. Superfície de contorno para as variáveis Y1 (remoção de matéria orgânica por oxidação) e Y2 (remoção global da matéria orgânica) da Etapa III, a partir dos fatores [H ₂ O ₂], [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺] e pH.	171
Figura 26. Curva de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa III.	173
Figura 27. Característica dos efluente dos ensaios da Etapa III E7(a) e E6 (b), após 7 horas de sedimentação.	173
Figura 28. Gráfico de Pareto para as variáveis Y3 (velocidade de sedimentação do lodo) (a) e Y2 (viscosidade do lodo) (b) da Etapa III.	174
Figura 29. Perfil dos valores médios de pH ao longo dos ensaios E1 a E8 e do ponto central na Etapa III.	177
Figura 30. Perfil médio do valor de DQO ao longo dos ensaios de E1 a E8 e do ponto central na Etapa III.	178
Figura 31. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a) e FTIR (b) para as amostras das coletas 12 e 13.	180
Figura 32. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a,c) e FTIR (b,d) para as amostras das bateladas do processo biológico B25 e B26.	181
Figura 33. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a,c) e FTIR (b,d) para as amostras dos lixiviados L03 e L04 nas condições ensaiadas da Etapa IV.	183
Figura 34. Crescimento radicular da cebola no controle (a) e em amostra do lixiviado L04 do ensaio EII – 2.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Intervalo de valores para parâmetros químicos de lixiviados jovens e maduros.	32
Tabela 2. Parâmetros químicos de lixiviados jovens e maduros no Brasil.	33
Tabela 3. Intervalo de valores para os parâmetros pH, DBO, DQO, DBO/DQO e N-Amoniacal em lixiviados maduros.	33
Tabela 4. Relação dos parâmetros DBO/DQO, STV/ST, SO_4^{2-}/Cl^- e pH para lixiviados jovens e maduros.	34
Tabela 5. Intervalo de valores dos parâmetros químicos de lixiviados de aterro sanitário observadas para o período mínimo de um ano.	36
Tabela 6. Toxicidade aguda de lixiviados de aterro sanitário para diferentes organismos testes.	39
Tabela 7. Distribuição das frações húmicas em lixiviados maduros.	44
Tabela 8. Razão DBO/DQO e índice de Zahn-Wellen para lixiviados de aterro sanitário.	48
Tabela 9. Combinação de processos biológicos e físico-químicos para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário.	53
Tabela 10. Padrões de lançamento de lixiviado tratado em corpos hídricos em alguns países.	57
Tabela 11. Potencial de oxidação de alguns compostos químicos.	57
Tabela 12. Constante de velocidade para reação do O_3 e $\bullet OH$ com alguns compostos orgânicos presentes em água.	58
Tabela 13. Processos Oxidativos Avançados aplicados em lixiviados de aterro sanitário.	58
Tabela 14. Remoção da matéria orgânica recalcitrante em lixiviados maduros com a aplicação de Processos Oxidativos Avançados.	59
Tabela 15. Valores iniciais de pH para o meio reacional adotados pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.	67
Tabela 16. Ponto de saturação dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} adotados pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.	71
Tabela 17. Concentração média ou intervalo de valor para a concentração de ferro total em lixiviados maduros.	73
Tabela 18. Condições de operação adotadas pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.	74
Tabela 19. Características dos lixiviados maduros de aterro sanitário que podem interferir no Processo Fenton.	76
Tabela 20. Eficiência de remoção de matéria orgânica em lixiviados maduros obtidos pela literatura a partir da aplicação do processo Fenton convencional.	80
Tabela 21. Razão DBO/DQO de lixiviados de aterro sanitário anterior (inicial) e posterior (final) à aplicação do processo Fenton.	84
Tabela 22. Condições climáticas do município de Londrina-PR ao longo dos anos de 2016 a 2021 para os dias em que as coletas foram realizadas.	100

Tabela 23. Parâmetros físico-químicos monitorados no lixiviado L01 logo após as coletas.....	101
Tabela 24. Detalhamento das bateladas realizadas no processo biológico ao longo da operação do sistema experimental.....	104
Tabela 25. Parâmetros físico-químicos monitorados no lixiviado L01 e L02 em função de cada batelada.....	105
Tabela 26. Etapas do planejamento experimental adotado na presente pesquisa.	105
Tabela 27. Condições dos ensaios realizados durante a Etapa I.....	106
Tabela 28. Matriz do planejamento experimental aplicado na Etapa II, com os fatores codificados e decodificados.....	107
Tabela 29. Variáveis respostas analisadas no planejamento fatorial 2^4 utilizado na Etapa II.....	108
Tabela 30. Matriz do planejamento experimental aplicado na Etapa III, com os fatores codificados e decodificados.....	109
Tabela 31. Variáveis respostas analisadas no planejamento fatorial 2^{4-1} utilizado na Etapa III.....	109
Tabela 32. Descrição e valores unitários dos insumos considerados para a análise preliminar de custo.....	110
Tabela 33. Resumo do procedimento experimental adotado nas Etapas I, II, III e IV.....	115
Tabela 34. Resumo dos parâmetros físico-químicos monitorados nos lixiviados L02, L03 e L04 nas Etapas I, II, III e IV.....	116
Tabela 35. Detalhamento do perfil de pH e DQO aplicado ao longo dos ensaios na Etapa III.....	118
Tabela 36. Rastreamento e nomenclatura das amostras dos lixiviados (coleta até L04) para a realização dos ensaios de FTIR, UV-vis e toxicidade da Etapa IV.....	119
Tabela 37. Parâmetros avaliados para a caracterização do lodo produzido após a aplicação do processo Fenton ao longo das Etapas de I a III.....	122
Tabela 38. Classificação da sedimentabilidade do lodo a partir do IVL.....	123
Tabela 39. Características físico-químicas do lixiviado bruto (L01) coletado no período de 2016 a 2021.....	124
Tabela 40. Temperatura média do município de Londrina-PR no dia em que cada coleta foi realizada e precipitação acumulada nos dias que antecederam as coletas.....	126
Tabela 41. Valores de pH e DQO inicial do lixiviado L02 utilizado para os ensaios de aplicação do processo Fenton na Etapa I.....	131
Tabela 42. Resultados obtidos na Etapa I para a aplicação do processo Fenton.....	132
Tabela 43. Características do lixiviado após processo biológico (L02) e matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II para as variáveis remoção da matéria orgânica por oxidação (Y1) e remoção global (Y2).....	135
Tabela 44. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II para as variáveis velocidade de sedimentação (Y3), Remol (Y4) e IVL (Y5).....	136
Tabela 45. Valores médios de temperatura em L02 e L03 para todas as condições ensaiadas na Etapa II.....	145

Tabela 46. Características do lodo produzido nos ensaios da Etapa II que proporcionaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%, apresentados em ordem crescente dos valores médios, entre as réplicas, para a velocidade de sedimentação (Y3).	150
Tabela 47. Parâmetros adaptados para avaliação do lodo produzido nos ensaios da Etapa II que proporcionaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%, apresentados em ordem crescente dos valores médios, entre as réplicas, para a velocidade de sedimentação.	152
Tabela 48. Resumo da análise de variância para as variáveis de Y2 a Y5 da Etapa II.	156
Tabela 49. Curvatura dos modelos das variáveis de Y1 a Y5 da Etapa II.....	157
Tabela 50. Análise de variância completa para a variável Y2 (DQO global) da Etapa II, considerando o efeito da curvatura.	158
Tabela 51. Análise de variância completa, sem curvatura, para a variável Y1 (DQO oxid.- EII).	159
Tabela 52. Análise de variância completa para a variável Y3 (velocidade de sedimentação) da Etapa II, considerando o efeito da curvatura.....	167
Tabela 53. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para a média da variável resposta Y2 (remoção global de matéria orgânica).	169
Tabela 54. Concentração residual de peróxido de hidrogênio no lixiviado L04 dos ensaios realizados na Etapa III.	169
Tabela 55. Características do lodo produzido nos ensaios da Etapa III.	172
Tabela 56 Características do lixiviado efluente do tratamento biológico (L02) utilizado na Etapas III para aplicação processo Fenton.	175
Tabela 57. Valores de Alcalinidade do lixiviado L02 e L04 e perfil dos valores de pH desde o ajuste inicial até a neutralização do meio reacional, para os ensaios da Etapa III.	176
Tabela 58. Valores de DQO dos lixiviado L02, L03 e L04 ao longo do processo de tratamento na Etapa III.	177
Tabela 59. Perfil de temperatura do meio reacional ao longo do processo de tratamento na Etapa III.	179
Tabela 60. Valores de DQO (mg/L) do lixiviado bruto (L01) e dos lixiviados desde a saída do reator (L02) até o efluente tratado (L04), para as condições de ensaios EI e EII da Etapa II e PC da Etapa III.	182
Tabela 61. Valores ABS (U.A) em comprimento de onda 254 nm do lixiviado bruto (L01) e dos lixiviados desde a saída do reator (L02) até o efluente tratado (L04) para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.	184
Tabela 62. Resultados do ensaio de toxicidade aguda aplicada nos lixiviados de L01 a L04, sob diluição de 25 e 50% da amostra, na Etapa IV.	186
Tabela 63. Valores de pH, alcalinidade e condutividade do lixiviado desde o abastecimento do reator (L01) até o efluente tratado (L04) para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.	188
Tabela 64. Valores da concentração de ferro (mg/L) do lixiviado desde o abastecimento do reator (L01) até o efluente tratado (L04), incluindo a dosagem	

utilizada no processo Fenton para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.....	189
Tabela 65. Valores da concentração de peróxido de hidrogênio (mg/L) desde a dosagem inicial para início do processo Fenton passando por L03 e L04, para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.....	190
Tabela 66. Análise preliminar de custo para os principais grupos de ensaios apresentados ao longo do trabalho.....	191

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- OH – Radical hidroxila
- € – Moeda Euro
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- ABS – Absorbância
- ACP – Análise de Componentes Principal
- AF – Ácido Fúlvico
- AH – Ácido Húmico
- Ajust. – Ajustado
- Alcal. – Alcalinidade
- ANOVA – Análise de Variância
- AP – Apêndice
- B – Batelada
- BAF – *Biological Aerated Filter*
- C – Coleta
- CAG – Carvão Ativado Granular
- CE₅₀ – Concentração Efetiva Média
- CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente (Paraná)
- CL₅₀ - Concentração Letal Média
- Coal. – Coalescência
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- Cond. – Condutividade
- COPEL – Companhia Paranaense de Energia
- COT – Carbono Orgânico Total
- CTR – Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina/PR
- Da – Dalton
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- Dos. – Dosagem
- E° – Potencial de oxidação
- E – Ensaio
- EDDS – Ácido etileno diaminodisuccínio
- EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*
- EDTA – Ácido etileno diaminotetracético
- EEM - Excitação-Emissão de Fluorescência
- ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio
- E_{pH0} – Potencial de oxidação em pH 0
- E_{pH14} – Potencial de oxidação em pH 14
- Eq. – Equação
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- EUA – Estados Unidos da América
- F_{calc} – F calculado
- Fig. – Figura
- FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier
- gl – Grau de liberdade
- Glob. – Global
- GPC – *Gel Permeation Chromatograph*

HO₂[•] – Radical hidroperoxila
HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*
IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná
IVL – Índice Volumétrico de Lodo
JT – Aparelho Jar-teste
L01 – lixiviado L01, considerado o lixiviado bruto
L02 – lixiviado L02, considerado o lixiviado após o processo biológico de tratamento
L03 – lixiviado L03, considerado o lixiviado após a oxidação no processo Fenton
L04 – lixiviado L04, considerado o lixiviado tratado no processo Fenton
LD – Lodo do processo Fenton
M.O – Matéria Orgânica;
MCR – *Mass Content Ratio*
Min - Minutos
MRE – *Mass Removal Efficiency*
MVE – Máxima Variação Explicável
N.A – Não Apresentado
N.D – Não Determinado
N.I – Não Informado
N.R – Não Realizado
N-Amoniacal – Nitrogênio Amoniacal
NBR – Norma técnica brasileira
NH – Não Húmico
NKT - Nitrogênio Kjeldahl Total
NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*
OD – Oxigênio Dissolvido
ORSR – *Organic Removal to Sludge Ratio*
Oxid. – Oxidação
Part. – Participação
PC – Ponto Central
PNRS – Política Nacional dos Resíduos Sólidos
POA – Processo Oxidativo Avançado
R² – Coeficiente de determinação
Rem. – Remoção
REMOL – Razão de Matéria Orgânica Removida por Lodo Produzido
RPM – Rotações Por minuto
RLP – Razão de Lodo Produzido
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos
Sed. – Sedimentação
SEM – *Scanning Electron Microscopy*
SBR – *Sequencing Batch Reactors*
SH – Substâncias Húmicas
SIR – *Sludge Iron Ratio*
SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SO₄^{•-} – Radical sulfato
SST – Sólidos em Suspensão Totais
ST – Sólidos Totais
STV – Sólidos Totais Voláteis
SUVA254 – Ultravioleta específica
SVR - *Sludge Volume Ratio*
Tab. - Tabela

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica
Temp. – Temperatura
UASB – *Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket*
UE – União Europeia
UEL – Universidade Estadual de Londrina
US – Ultrassom
UV – Radiação ultravioleta
UV₂₅₄ – Radiação ultravioleta em comprimento de onda igual a 254 nm
UV-vis – Radiação ultravioleta visível
Veloc. – Velocidade
Vol. – Volume
XRD – *X-ray Diffraction*
ZVI – *Zero Valente Iron*

Sumário

1. Introdução.....	20
1.1. Hipóteses	21
2. Objetivos.....	23
2.1. Objetivos específicos	23
3. Revisão bibliográfica.....	24
3.1. Formação e características dos lixiviados de aterros sanitários.....	24
3.1.1. Degradação dos resíduos orgânicos em aterros sanitários	26
3.1.2. Fatores que alteram a formação do lixiviado	28
3.1.3. Características físico-química dos lixiviados de aterros sanitários	30
3.1.4. Toxicidade dos lixiviados de aterros sanitários.....	38
3.2. Características da matéria orgânica presente em lixiviados de aterros sanitários.....	40
3.2.1. Substâncias húmicas presentes em lixiviados.....	42
3.2.2. Avaliação da biodegradabilidade da matéria orgânica em lixiviados	47
3.3. Processos de tratamento para lixiviados de aterro sanitário	49
3.3.1. Processos biológicos para o tratamento de lixiviados	50
3.3.2. Processos físico-químicos para o tratamento de lixiviados.....	52
3.3.3. Legislação Pertinente	56
3.4. Processos Oxidativos Avançados	57
3.5. Processo Fenton aplicado em lixiviados de aterro sanitário.....	61
3.5.1. Intervalo de pH do meio reacional	65
3.5.2. Dosagem dos reagentes.....	68
3.5.3. Condições operacionais	73
3.5.4. Características físico-químicas dos lixiviados a serem tratados	76
3.5.5. Processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário	79
3.5.6. A oxidação da matéria orgânica pela aplicação do processo Fenton	83
3.6. Lodo produzido na aplicação do processo Fenton	86
3.6.1. Solubilidade dos íons de ferro no meio reacional	87
3.6.2. A coagulação da matéria orgânica	90
3.6.3. Característica do lodo gerado na aplicação processo Fenton	93
3.6.4. Justificativa da proposta do presente trabalho.....	97
4. Material e Métodos	99

4.1.	Coleta e caracterização do lixiviado bruto	99
4.2.	Sistema experimental	101
4.3.	Processo de tratamento biológico	102
4.4.	Planejamento experimental para o processo físico-químico	105
4.4.1.	Etapa I – Pesquisa exploratória	105
4.4.2.	Etapa II – Planejamento fatorial completo	106
4.4.3.	Etapa III – Planejamento fatorial fracionário	108
4.4.4.	Etapa IV – Ensaio complementares e análise preliminar de custo	109
4.4.5.	Análises estatísticas	111
4.5.	Processo de tratamento pela aplicação do processo Fenton	112
4.5.1.	Procedimentos experimentais	112
4.5.2.	Reagentes utilizados	115
4.5.3.	Análises dos lixiviados ao longo da aplicação do processo Fenton.....	116
4.5.4.	Análise do lodo produzido.....	121
5.	Resultados e discussões	124
5.1.	Análise das características do lixiviado bruto	124
5.2.	Processo biológico de tratamento	127
5.3.	Etapa I - Resultados Preliminares	131
5.4.	Etapa II – Planejamento Fatorial Completo	134
5.4.1.	Remoção da matéria orgânica e características do meio reacional.....	136
5.4.2.	Avaliação das características do lodo gerado.....	145
5.4.3.	Análise estatística dos resultados.....	155
5.5.	Etapa III – Planejamento Fatorial Fracionário	168
5.5.1.	Remoção da matéria orgânica e produção de lodo	168
5.5.2.	Avaliação do meio reacional	175
5.6.	Análises do meio reacional ao longo do sistema de tratamento.....	179
5.6.1.	Avaliação da matéria orgânica presente no meio	179
5.6.2.	Avaliação da toxicidade do efluente	185
5.6.3.	Avaliação dos íons presentes no meio	188
5.6.4.	Análise preliminar de custos	191
6.	Conclusões	195
7.	Referências Bibliográficas	197
	Apêndices.....	212

1. INTRODUÇÃO

A disposição final dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários é uma técnica comum, especialmente em países em desenvolvimento. Apesar de garantir o confinamento estanque dos resíduos aterrados, esta técnica apresenta desvantagens, como a grande área requerida e a produção de lixiviado e gases.

O lixiviado é considerado um efluente de elevado potencial poluidor para o meio ambiente e de grande complexidade para seu correto tratamento. A complexidade está pautada na variabilidade de suas características e na elevada concentração de alguns compostos, especialmente a matéria orgânica recalcitrante, o nitrogênio amoniacal e alguns íons inorgânicos, como os cloretos (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005).

A dificuldade no desenvolvimento de processos e sistemas de tratamento para este efluente tem motivado diversos estudos e, conseqüentemente, elevado número de publicações nos últimos anos. Uma linha de pesquisa recorrente é a combinação dos processos biológicos e físico-químicos, que independentemente da ordem aplicada, tem apresentado resultados satisfatórios na remoção do nitrogênio amoniacal e da matéria orgânica de lixiviados.

Os processos biológicos têm como objetivo a oxidação da matéria orgânica biodegradável e a remoção do nitrogênio amoniacal. Em lixiviados maduros, devido a elevada massa molecular dos compostos orgânicos presentes, a remoção total de matéria orgânica é discreta, entretanto, é possível encontrar na literatura processos com eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal superiores a 70% (KURNIAWAN et al., 2010). Outros benefícios indiretos, como a redução da alcalinidade, também têm sido investigados (SILVA et al., 2013a).

Para a remoção da matéria orgânica recalcitrante, os processos físico-químicos são os mais recomendados, destacando o processo Fenton. Este é baseado na geração do radical $\cdot\text{OH}$ e pode ser aplicado em lixiviados de aterro sanitário. O elevado potencial oxidante do radical ($E^\circ = 2,80 \text{ V vs. ENH}$) permite a redução na concentração da matéria orgânica recalcitrante e aumenta a biodegradabilidade do efluente. Alguns trabalhos indicam a remoção de até 90% da matéria orgânica, medida na forma de DQO (DENG, 2009; RENOUE et al., 2008).

Apesar destes resultados, a literatura aponta como as principais desvantagens do processo Fenton o volume de lodo produzido e a necessidade de

manter o meio reacional em pH ácido. Este lodo é rico em ferro, podendo ser caracterizado como resíduo perigoso, tornando seu tratamento e disposição final onerosos (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHART, 2006).

Objetivando minimizar esta desvantagem, várias estratégias são observadas na literatura. Destaca-se, além da combinação do processo Fenton com outros processos físico-químicos e biológicos, as adaptações ao processo Fenton tradicional, conjugando processos eletroquímicos e fotoquímicos. Todas as estratégias visam a maior remoção de matéria orgânica, menor consumo de reagentes e menor produção de lodo (BRILLAS et al., 2009; PIGNATELLO et al., 2006; KATTEL et al., 2016).

Portanto, torna-se importante a continuidade dos estudos deste processo de tratamento, principalmente no sentido de reduzir o volume de lodo produzido em concomitância com a redução de sua periculosidade. Estes estudos devem contar com a caracterização do lodo produzido, o estudo cinético das cadeias de reações envolvidos na aplicação do processo Fenton e por fim, a análise da estrutura molecular da matéria orgânica ao longo de todo o processo.

1.1. HIPÓTESES

As principais hipóteses que norteiam o presente estudo são:

- O processo Fenton pode alcançar eficiência acima de 90% na remoção da matéria orgânica recalcitrante de lixiviados. Entretanto, a precipitação dos íons férricos, produzidos pela oxidação dos íons ferrosos durante a reação, geram um importante volume de lodo. Os íons ferrosos são catalisadores para formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e não podem ser suprimidos da reação. Ao mesmo tempo, deve haver diferentes condições de dosagem dos reagentes que permitam a produção do radical $\bullet\text{OH}$ com menor geração de lodo;
- Os lixiviados apresentam elevada concentração de alguns íons inorgânicos, com destaque para os cloretos, carbonatos e bicarbonatos. O radical $\bullet\text{OH}$, devido à sua pouca seletividade, pode reagir com estes íons ao invés de oxidar os compostos orgânicos, diminuindo a eficiência do processo de tratamento. A necessidade de acidificação do meio reacional, para o intervalo de pH entre 2,0 e 4,0, pode estar relacionada com a necessidade de redução da alcalinidade e, conseqüente redução

na concentração dos íons carbonatos e bicarbonatos. Entretanto, outras reações que ocorrem durante o processo de tratamento podem contribuir para que este intervalo seja alcançado sem a necessidade de correções prévias, possibilitando a aplicação do processo Fenton em pH próximo ao neutro;

- A matéria orgânica presente nos lixiviados é formada por um conjunto heterogêneo de moléculas orgânicas, especialmente por substâncias húmicas. Os radicais $\bullet\text{OH}$ não oxidam de forma homogênea as moléculas, sendo assim, analisar a alteração destas ao longo da reação pode contribuir para avaliar melhor o mecanismo da oxidação.

2. OBJETIVOS

Avaliar as condições do meio reacional na aplicação do processo Fenton em lixiviado maduro de aterro sanitário, previamente submetido ao processo biológico de tratamento, visando otimizar a remoção da matéria orgânica persistente ao processo biológico, reduzir o consumo de reagentes e minimizar a produção de lodo.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os fatores significativos à aplicação do processo Fenton empregando análise fatorial, considerando como variáveis respostas a remoção da matéria orgânica e a produção de lodo;
- Analisar o lodo produzido quanto ao volume, às características de sedimentação e à viscosidade;
- Analisar a variação do pH, alcalinidade e condutividade do meio reacional ao longo do processo Fenton;
- Analisar a variação nos compostos orgânicos presentes no lixiviado ao longo do sistema de tratamento;
- Análise preliminar de custos para algumas das condições testadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem por objetivo apresentar o estado da arte referente ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, especificamente, do processo Fenton para a remoção da matéria orgânica recalcitrante.

O primeiro tópico a ser estudado refere-se à formação dos lixiviados em aterros sanitários e suas principais características físicas, químicas e biológicas, especialmente as características da matéria orgânica, cuja remoção é o objetivo principal deste trabalho. Esse conteúdo será abordado nos itens 3.1 e 3.2.

Além de estudar as características dos lixiviados é necessário entender quais os possíveis processos de tratamento que podem ser aplicados a esse efluente, discutindo suas vantagens, desvantagens e possibilidades de combinações. Essa abordagem será apresentada no item 3.3.

Por fim, serão apresentados os estudos referentes à aplicação do processo Fenton em lixiviados, apresentando os fatores que influenciam nesse processo e discutindo-se a produção de lodo. Essas informações serão apresentadas entre os itens 3.4 a 3.6.

3.1. FORMAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

O aterro sanitário é uma técnica empregada para o adequado confinamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no solo, contando com a impermeabilização das células e com sistemas de drenagem para os lixiviados e gases gerados. Essa estrutura garante a estabilidade geotécnica do maciço sanitário, protege o meio ambiente e minimiza os passivos ambientais, sem a necessidade do emprego de avançados recursos tecnológicos. Portanto, uma técnica mais barata quando comparada a outras possibilidades para a destinação e disposição final do RSU.

Esse contexto fez com que o emprego dos aterros sanitários se tornasse uma técnica mundialmente recorrente, especialmente em países em desenvolvimento. Entretanto, a demanda por grandes áreas e a necessidade do tratamento de lixiviados e gases têm estimulado o estudo de novas alternativas para destinação e disposição final dos resíduos sólidos.

A União Europeia (UE) destaca-se no desenvolvimento de uma legislação mais rigorosa, que estimula, desde a década de 1990, a redução no consumo de embalagens (Diretiva 62/1994), a recuperação de embalagens colocadas no mercado e a redução da quantidade de resíduos sólidos urbanos enviados aos aterros sanitários (Diretiva 31/1999) (EUROSTAT, 2018). Os dados publicados pela EUROSTAT (2018) indicam que estas ações reduziram em 61% a massa de resíduos sólidos urbanos destinada aos aterros sanitários, no período compreendido entre os anos de 1995 e 2018.

Em 1995, das 226 milhões de toneladas de RSU coletadas, 145 milhões (64,2%) foram dispostas em aterros sanitários. Em 2018, para um total de 251 milhões de toneladas de resíduos coletados, apenas 57 milhões de toneladas (22,3%) foram enviadas para os aterros sanitários. Nesse período, a compostagem e a reciclagem somadas passaram a ser as formas mais utilizadas para destinação dos resíduos sólidos urbanos, 57,8% da massa de resíduos foi destinada por meio de uma dessas duas formas (EUROSTAT, 2018).

Apesar da evolução apresentada na União Europeia, o montante de resíduos sólidos urbanos enviados aos aterros sanitários ainda é relevante e merece atenção quanto ao tratamento do lixiviado gerado. Além do mais, o cenário europeu não retrata a realidade mundial. Outros países desenvolvidos, como EUA e China, ainda apresentam grande quantidade de RSU enviada aos aterros sanitários. Nesses países, a reciclagem, a compostagem e a incineração são menos praticadas quando comparada aos países europeus.

Mian et al. (2017), com base em dados secundários em fontes oficiais de cada país, observaram o seguinte panorama: na China, em 2014, 60,2% da massa dos resíduos foi disposta em aterros sanitários, 29,9% foi incinerada e 8,2% foi descartada de forma irregular ou teve outra forma de destinação. Há de se observar que até 2014, a reciclagem de resíduos sólidos praticada na China não apresentava valores passíveis de serem computados. Nos Estados Unidos, em 2012, apesar de 34,5% da massa de resíduos ter sido reciclada, 53,8% foi disposta em aterros sanitários e 11,7% foi incinerada.

Deve-se destacar o Japão e a Alemanha. No Japão, em 2010, foi utilizada apenas incineração (79%) e reciclagem (21%) como forma de disposição e destinação dos resíduos sólidos urbanos. Na Alemanha, no mesmo ano, 62% da

massa de resíduos foi reciclada, 37% foi incinerada e apenas 1% disposta em aterros sanitários.

No Brasil, de acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2019), em 2018, foram coletados aproximadamente 72,7 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos. Desse montante, 59,5% dos resíduos foram dispostos em aterros sanitários e o restante foi disposto de forma inadequada, em locais sem o confinamento dos resíduos e impermeabilização do solo. Os RSU coletados e enviados para os sistemas de reciclagem não são computados neste montante, uma vez que esses apresentam um sistema de coleta paralelo.

De acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2019), no ano de 2018 apenas 38% dos 3.468 municípios da amostragem da pesquisa apresentavam alguma iniciativa de coleta seletiva. Dentro dessa amostra, apenas 8,3% da massa de resíduos produzidos foi reciclada.

Apesar dos esforços europeus para a redução dos RSU destinados aos aterros sanitários, o mesmo não ocorre em outras regiões do mundo. A utilização de aterros sanitários deve permanecer como a forma mais usual de disposição por muito tempo, seja no âmbito nacional, seja no mundial. Assim, os estudos sobre os processos de tratamento de lixiviados ainda devem ocorrer, visando a proteção ao meio ambiente, melhoria na eficiência dos processos e, por fim, redução dos custos.

Entender como se dá a formação dos lixiviados de aterros sanitários e estudar suas características físico-químicas e biológicas é o primeiro passo para o desenvolvimento de processos de tratamento eficientes, conforme será descrito nos tópicos de 3.1.1 a 3.1.4.

3.1.1. Degradação dos resíduos orgânicos em aterros sanitários

A formação do lixiviado em um aterro sanitário inicia-se com a degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos aterrados. Essa degradação segue uma sequência de etapas, que é retratada por alguns modelos na literatura. Os modelos mais citados são os apresentados por Farquhar e Rovers (1973) e Ehrig (1983), estudados e apresentados em algumas revisões de literatura (BOVE et al., 2015; EL FADEL et al., 1997; KJELDSEN et al., 2002; LEMA, MENDEZ e BLAZQUEZ, 1988; SCOTT et al., 2005) e também em trabalhos mais recentes que estudaram as

características dos lixiviados de aterros sanitários (BACCOT et al., 2017; ZHANG et al., 2013) e a aplicação do reagente de Fenton em lixiviados (DIA et al., 2017; SILVA et al., 2013c). De maneira geral, os modelos dividem a degradação da matéria orgânica nas seguintes etapas:

- Etapa aeróbia;
- Etapa anaeróbia acidogênica;
- Etapa anaeróbia acetogênica;
- Etapa anaeróbia metanogênica instável; e
- Etapa anaeróbia metanogênica estável.

A degradação dos resíduos sólidos orgânicos inicia-se logo após a sua geração e terá continuidade nas células dos aterros sanitários, seguindo as etapas acima apresentadas. Dependendo dos fatores climáticos, como temperatura e umidade relativa do ar, e de fatores operacionais, como distância entre o ponto de coleta e a disposição final, é provável que quando os resíduos cheguem ao aterro sanitário algumas moléculas orgânicas já tenham sofrido hidrólise. Os carboidratos, as proteínas e os lipídeos são transformados em moléculas mais simples, como os açúcares, os aminoácidos e os peptídeos, por meio da ação de enzimas liberadas pela biomassa presente (FARQUHAR e ROVERS, 1973).

Nos aterros, devido à baixa disponibilidade de oxigênio, a duração da fase aeróbia é curta, apenas uma pequena massa dos resíduos é degradada e convertida em gás carbônico e água. O processo é exotérmico, e a temperatura no interior das células pode atingir valores entre 80 e 90°C (EHRIG, 1983; KJELDSEN et al., 2002).

Ainda nessa etapa, a percolação da água pluvial somada a umidade dos próprios resíduos permite a saturação de alguns pontos do maciço sanitário, acarretando a solubilização de uma parte da fração orgânica aterrada, dando origem ao chorume e sua posterior lixiviação. Com o avanço da solubilização, observa-se no lixiviado o aumento na concentração da matéria orgânica (EL FADEL et al., 1997; FARQUHAR, 1989; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

A redução na quantidade de oxigênio dissolvido no meio favorece o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios, dando início as etapas de acidogênese e acetogênese de degradação da fração orgânica, classificadas como etapas anaeróbias ácidas.

Na acidogênese, a matéria orgânica hidrolisada é transformada em ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. A presença desses ácidos favorece a acidificação do lixiviado para valores de pH menores do que 6,0 (EHRIG, 1983; FARQUHAR e ROVERS, 1973; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). Na sequência, os ácidos orgânicos são convertidos pelas bactérias acetogênicas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, caracterizando a acetogênese (EHRIG, 1983; FARQUHAR e ROVERS, 1973; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

Os produtos das etapas ácidas passam a ser substratos para o desenvolvimento de um novo grupo de bactérias, as arqueas metanogênicas, caracterizando o início da etapa anaeróbia metanogênica com a produção dos gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (EHRIG, 1983; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

As arqueas metanogênicas são divididas em acetoclásticas e hidrogenotróficas. O primeiro grupo utiliza o acetato como substrato, o segundo, o hidrogênio (H_2) e o gás carbônico (CO_2). As acetoclásticas são responsáveis pela produção de 60 a 70% do metano (EHRIG, 1983; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). Esta etapa caracteriza-se por uma intensa atividade bacteriana e é denominada como metanogênica instável.

Por fim, a fração orgânica residual é formada por moléculas mais complexas e difíceis de serem biodegradadas. A partir desse momento, a atividade bacteriana é menos intensa e reflete-se na menor produção de gás metano, caracterizando-se a etapa metanogênica estável. Apesar da redução, a produção de lixiviado e metano pode perdurar por mais de 50 anos, a depender das condições operacionais e climáticas impostas ao aterro sanitário (KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005).

3.1.2. Fatores que alteram a formação dos lixiviados

Os estágios de degradação da fração orgânica aterrada apresentam papel fundamental nas características dos lixiviados, entretanto, estas também são influenciadas por outros fatores. El Fadel et al. (2002) dividem estes fatores em dois grandes grupos, um grupo que afeta diretamente a umidade do maciço sanitário (umidade dos resíduos aterrados, percolação da água pluvial e recirculação do

lixiviado no maciço sanitário) e outro grupo que afeta a formação e características dos lixiviados (idade de aterramento dos resíduos, permeabilidade do maciço sanitário e granulometria das partículas aterradas).

A partir do agrupamento acima e de outros trabalhos consultados é possível elencar os seguintes fatores que apresentam potencial para alterar as características do lixiviado de um aterro sanitário (EL FADEL et. Al., 1997; EL FADEL et. Al., 2002; FARQUHAR e ROVERS, 1973; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; POHLAND E HARPER, 1987; SCOTT et al., 2005):

- O modelo de gestão e gerenciamentos dos resíduos sólidos adotados pelos usuários de um determinado aterro sanitário;
- As características dos resíduos sólidos aterrados;
- O tempo de aterramento desses resíduos;
- As condições climáticas e hidrológicas do local do aterro sanitário; e
- Os aspectos construtivos e operacionais do aterro sanitário.

As técnicas de reciclagem e compostagem, bem como o nível de eficiência por elas alcançadas, podem alterar sensivelmente a gravimetria dos resíduos a serem aterrados. Além do mais, quanto menor a quantidade de material orgânico aterrado, menor o volume de lixiviado produzido. Dessa forma, o modelo de gestão e gerenciamento adotado pelos municípios usuários de um determinado aterro sanitário pode alterar as características do lixiviado gerado (SCOTT et al., 2005).

Além da gravimetria, outras características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos aterrados podem alterar as características dos lixiviados, como: a massa específica, a umidade e o estágio de biodegradação da matéria orgânica. Esta última está diretamente relacionada ao tempo de aterramento dos resíduos (EL-FADEL et al., 1997; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; SCOTT et al., 2005).

As condições climáticas e hidrológicas do local de implantação do aterro sanitário também alteram as características dos lixiviados gerados. Destacam-se os índices pluviométricos, o escoamento superficial, a taxa de infiltração e a temperatura ambiente (EHRIG, 1983; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; KJELDSSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005; TATSI E ZOUBOULIS, 2002).

Apesar da vazão do lixiviado gerado em um aterro sanitário estar diretamente relacionada aos índices pluviométricos, as estimativas de vazão

baseadas no método do balanço hídrico ou do método suíço podem apresentar erros, uma vez que a permeabilidade dos maciços sanitários é distinta da permeabilidade dos solos (EHRIG, 1983; SCOTT et al., 2005).

A percolação da água pluvial por um maciço sanitário pode fazer com que a atividade bacteriana continue ocorrendo por um longo período. Em alguns casos, mesmo após o encerramento das atividades, um aterro sanitário pode continuar produzindo lixiviado por mais de 50 anos. Mesmo em regiões com baixos índices pluviométricos, a recirculação do lixiviado pode ser suficiente para produzir o efeito descrito (KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005).

Por fim, os aspectos construtivos e operacionais dos aterros sanitários também podem alterar as características dos lixiviados. Um eficiente sistema de drenagem do maciço sanitário, compreendendo a cobertura, os pontos intermediários e a base podem reduzir a infiltração da água pluvial, implicando em menor vazão de lixiviado. O maior grau de compactação dos resíduos aterrados e células com maior profundidade também reduzem a infiltração. Além da drenagem da água pluvial, deve-se destacar a drenagem do próprio lixiviado, seu acúmulo nas células de um aterro sanitário pode gerar instabilidades e culminar na ruptura por cisalhamento do maciço sanitário (EL FADEL et al., 1997; SCOTT et al., 2005).

As células de um aterro sanitário podem apresentar diferentes tempos de operação, portanto, a drenagem isolada do lixiviado de cada célula ou a mistura desses lixiviados em um mesmo reservatório também alteram as características do lixiviado que seguirá para o sistema de tratamento (FARQUHAR, 1989; SCOTT et al., 2005).

3.1.3. Características físico-química dos lixiviados de aterros sanitários

As características físico-químicas e biológicas dos lixiviados de aterros sanitários são reflexo do estágio de degradação que se encontra a fração orgânica aterrada, apesar de outros fatores também contribuírem para a alteração destas características. Diante disso, classifica-se os lixiviados em dois grandes grupos: os lixiviados jovens e os maduros. No primeiro grupo a matéria orgânica solubilizada é resultante de células ou aterros onde a fração orgânica aterrada encontra-se em fase ácida de degradação; no segundo, ocorre a solubilização da fração orgânica em fase metanogênica de degradação.

O lixiviado jovem é caracterizado pelo pH ácido e pelo início da solubilização da matéria orgânica aterrada, o que confere elevada concentração dos compostos orgânicos, na ordem dos milhares de mgO_2/L (CHRISTENSEN et al., 2001; EHRIG, 1983; EHRIG, 1989; FARQUHAR, 1989; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005; TATSI E ZOUBOULIS, 2002). De forma geral, o pH ácido aumenta a solubilidade do meio e a concentração dos metais pesados e de alguns compostos inorgânicos, resultando na elevada condutividade do lixiviado nessa fase (CHRISTENSEN et al., 2001; HARMSEN, 1983; TATSI E ZOUBOULIS, 2002).

A maior parte dos compostos orgânicos presentes são ácidos orgânicos, formados por moléculas de baixa massa molecular, proporcionando a biodegradabilidade do lixiviado nessa fase (CHRISTENSEN et al., 2001; CALACE et al., 2001; HARMSEN, 1983;). A razão DBO/DQO é usada como um indicador da biodegradabilidade da matéria orgânica presente, quanto mais próxima de 1,0, mais biodegradável é a matéria orgânica. Os lixiviados jovens apresentam o valor dessa razão acima de 0,4 (EHRIG, 1983; EHRIG, 1989; TATSI E ZOUBOULIS, 2002).

Ao longo da fase metanogênica, os ácidos orgânicos presentes nos resíduos aterrados são consumidos e a atividade bacteriana se reduz, implicando em menor produção do gás metano, em lixiviados com pH mais elevado e menor concentração de matéria orgânica (EHRIG, 1983; FARQUHAR e ROVERS, 1973). Dessa forma, o lixiviado maduro é caracterizado pelo pH alcalino, com valores próximo a 8,0, menor concentração de matéria orgânica comparado ao lixiviado da fase jovem e aumento na concentração de nitrogênio amoniacal (CHEN, 1996; CHRISTENSEN et al., 2001; EHRIG, 1983; EHRIG, 1989; FARQUHAR, 1989; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005).

A hidrólise do nitrogênio orgânico presente nas proteínas e aminoácidos dos resíduos aterrados proporciona o aumento na concentração de nitrogênio amoniacal dos lixiviados (EHRIG, 1989; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005). Nos resíduos sólidos urbanos as fontes de proteínas são principalmente os resíduos de alimentos, principalmente carnes, e, em menor importância, os resíduos de podas de vegetação, como galhos e folhas.

Os compostos orgânicos residuais são caracterizados por moléculas de cadeias longas, complexas e de elevada massa molecular, em grande parte, pertencentes ao grupo das substâncias húmicas. Esses compostos são classificados como recalcitrantes ou refratários, uma vez que a biomassa não consegue hidrolisá-

los e degradá-los. Dessa forma, o lixiviado passa a apresentar razão DBO/DQO menor que 0,1 (CALACE et al., 2001; CHEN, 1996; CHRISTENSEN et al., 2001; HARMSSEN, 1983; EHRIG, 1983; KJELDSEN et al., 2002).

O pH do meio na faixa de neutro a alcalino diminui a solubilidade dos compostos e promove a precipitação de alguns íons, principalmente dos metais pesados (EHRIG, 1983; KJELDSEN et al., 2002; TATSI E ZOUBOULIS, 2002). A precipitação dos metais também pode ocorrer devido à complexação destes com as substâncias húmicas presentes nas células dos aterros (CHRISTENSEN et al., 2001; HARMSSEN, 1983). Os precipitados ficam retidos no maciço sanitário e não estarão presentes nos lixiviados. Além do mais, outros íons podem ser reduzidos, como os sulfatos a sulfetos (CHRISTENSEN et al., 2001; FARQUHAR e ROVERS, 1973).

Os íons cloretos (Cl^-), potássio (K^+) e sódio (Na^+) não se precipitam na fase metanogênica e estarão presentes nos lixiviados em concentração similar à da fase jovem (EHRIG, 1983; CHRISTENSEN et al., 2001). Deve-se destacar que esses íons não se precipitam para as condições em que estão submetidos dentro das células do aterro e nos lixiviados.

A Tabela 01 apresenta os intervalos de valores para os parâmetros pH, DBO, DQO, DBO/DQO, alcalinidade, nitrogênio total e nitrogênio amoniacal de lixiviados jovens e maduros reportados por Lema et al. (1988), Ehrig (1989), Renou et al. (2008) e Bove et al. (2015). Os autores analisaram de 15 a 30 lixiviados de diferentes aterros, o que reflete no amplo intervalo de valores observados.

Tabela 1. Intervalo de valores para parâmetros químicos de lixiviados jovens e maduros.

	Parâmetros	Lema et al. (1988)	Ehrig (1989)	Renou et al. (2008)	Bove et al. (2015)
Jovem	pH	5,0 – 8,0	4,5 – 7,5	5,8 – 9,1	5,8 – 8,0
	Alcal. ¹ (mgCaCO ₃ /L)	N.D	300 – 11.500	N.D	N.D
	DBO _(5,20) (mgO ₂ /L)	7.500 – 17.000	4.000 – 40.000	90 – 26.800	4.000 – 26.800
	DQO (mgO ₂ /L)	10.000 – 50.600	6.000 – 60.000	1.870 – 70.900	8.528 – 70.900
	DBO/DQO	0,23 – 0,70	0,67	0,05 – 0,70	0,20 – 0,70
	N-Total (mg/L)	700 – 1.900	50 – 5.000	75 – 13.000	212 – 3.400
	N-NH ₃ ² (mgNH ₃ /L)	40 – 1.650	30 – 3.000	10 – 13.000	42 – 3.917
Maduro	pH	7,5 – 8,3	7,5 – 9,0	7,0 – 11,5	7,7 – 8,8
	Alcal. ¹ (mgCaCO ₃ /L)	N.D	300 – 11.500	N.D	N.D
	DBO _(5,20) (mgO ₂ /L)	70 – 900	20 – 550	3 – 800	51 – 813
	DQO (mgO ₂ /L)	670 – 7.100	500 – 4.500	100 – 10.000	500 – 6.200
	DBO/DQO	0,05 – 0,47	0,04 – 0,12	0,01 - 0,37	0,04 – 0,26
	N-Total (mg/L)	N.D	50 – 5.000	5 – 1.680	192 – 6.317
	N-NH ₃ ² (mgNH ₃ /L)	10 – 2.100	30 – 3.000	0,2 – 1.590	159 – 5.975

Fonte: Bove et al. (2105); Ehrig (1989); Lema et al., (1988); Renou et al. (1988)

¹ Alcalinidade; ² Nitrogênio Amoniacal; N.D – Não determinado

Souto (2009) fez um levantamento na literatura de alguns parâmetros físico-químicos do lixiviado de 55 aterros sanitários de todas as regiões do Brasil, que estão apresentados de forma resumida na Tabela 02. Embora os parâmetros apresentem um amplo intervalo de valores, é possível notar a diferença nas características entre os lixiviados jovens e maduros.

Tabela 2. Parâmetros químicos de lixiviados jovens e maduros no Brasil.

Parâmetros (mg/L)	Intervalo de valores	
	Lixiviado jovem	Lixiviado maduro
pH	4,4 – 8,4	5,9 – 9,2
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	170 – 32.000	125 – 20.200
DBO _(5,20) (mgO ₂ /L)	1 – 55.000	3 – 17.200
DQO (mgO ₂ /L)	90 – 100.000	20 – 35.000
Nitrogênio Kjeldahl total (NKT) (mgNH ₃ /L)	1,7 – 3.000	0,6 – 5.000
N-Amoniacal (mgNH ₃ /L)	0,07 – 2.000	0,03 – 3.000

Fonte: Souto (2009)

Os primeiros trabalhos publicados sobre a formação e as características dos lixiviados são datados das décadas de 1970 e 1980. Ehrig (1983), Harmsen (1983), Lema et al. (1988) e Farquhar (1989) foram alguns dos autores a definirem os intervalos de valores para alguns parâmetros dos lixiviados nas diferentes fases de degradação dos resíduos orgânicos aterrados.

A despeito do avanço no conhecimento científico, a literatura mais recente indica que não houve grandes alterações na forma de classificar os lixiviados, como é possível observar na revisão da literatura realizada por Bove et al. (2015). Esta questão é reforçada pelos dados apresentados na Tabela 03, onde são apresentados os intervalos de valores obtidos por alguns autores que aplicaram o processo Fenton em lixiviados maduros.

Tabela 3. Intervalo de valores para os parâmetros pH, DBO, DQO, DBO/DQO e N-Amoniacal em lixiviados maduros.

Parâmetros	Amirhossein et al. (2012)	Baccot et al. (2017)	Liu et al. (2015)	Moreira et al. (2015)
pH	7,9 – 8,1	7,6±0,1	7,9 – 8,47	8,2 – 9,0
DBO _(5,20) (mgO ₂ /L)	1.738±36	375±53	374 – 824	180 – 300
DQO (mgO ₂ /L)	5.691±83	3.152±150	3.000 – 4.500	3.106 – 4.057
DBO/DQO	N.I	0,12±0,01	0,09 – 0,22	0,04 – 0,10
N-Amoniacal (mgNH ₃ /L)	726±25	N.I	1.750 – 2530	1.300 – 1.355
Local (País)	Irã	França	China	Portugal

Fonte: Amirhossein et al. (2012); Baccot et al. (2017); Liu et al. (2015); Moreira et al. (2015)

N.I – Não informado

Ainda deve-se destacar o trabalho de Tatsi e Zouboulis (2002), que estudou a relação entre alguns parâmetros dos lixiviados com o objetivo de estabelecer o grau de decomposição da matéria orgânica no aterro sanitário e conseqüentemente classificá-los. Além do pH e da razão DBO/DQO, os autores apresentam a razão entre os sólidos totais voláteis e os sólidos totais (STV/ST) e a razão entre a concentração dos íons sulfatos e cloretos ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$).

Os sólidos voláteis, ainda que indiretamente, podem ser usados como um indicador da concentração de matéria orgânica. A redução da razão STV/ST indica que a concentração de sólidos voláteis está diminuindo, logo, há diminuição na concentração da matéria orgânica. Portanto, os lixiviados jovens tendem a apresentar essa razão maior que os lixiviado maduros, como pode ser observado na Tabela 03.

A razão dos íons sulfatos e cloretos está relacionada com a solubilidade destes nas diferentes fases de degradação da fração orgânica aterrada. Os íons cloretos tendem manter a concentração na fase ácida e metanogênica (EHRIG, 1983; CHRISTENSEN et al., 2001), ao passo que os íons sulfatos são reduzidos a sulfetos na fase metanogênica (CHRISTENSEN et al., 2001; FARQUHAR e ROVERS, 1973). Portanto, a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ tende a diminuir com a passagem da fase ácida para a fase metanogênica de degradação, refletindo nas características dos lixiviados jovens e maduros, como apresentado na Tabela 04.

Tabela 4. Relação dos parâmetros DBO/DQO, STV/ST, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ e pH para lixiviados jovens e maduros.

Parâmetros	Lixiviado jovem		Lixiviado maduro	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo
DBO/DQO	0,54	0,14 – 0,97	0,26	0,05 – 0,64
pH	6,2	4,8 – 6,7	7,9	7,3 – 8,8
STV/ST	0,48	0,21 – 0,66	0,28	0,22 – 0,37
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	0,73	0,08 – 3,40	0,06	0,02 – 0,15

Fonte: Tatsi e Zouboulis (2002)

Lema et al. (1988) destacam que o amplo intervalo de valores observados para as características dos lixiviados jovens e maduros se deve aos demais fatores que contribuem para a formação dos lixiviados, além do estágio de degradação dos resíduos. Scott et al. (2005) ainda enfatiza que esta situação impede que existam modelos universais para estimar com precisão o tempo de duração das fases de degradação da fração orgânica aterrada.

Os índices pluviométricos da região de implantação do aterro sanitário contribuem de forma importante nas características dos lixiviados. Neste sentido, é

possível encontrar alguns trabalhos que relacionam a variação destes índices com a variação dos parâmetros físico-químicos, são modelos restritos aos locais para os quais foram desenvolvidos, mas ilustram o efeito da sazonalidade sobre as características dos lixiviados.

Chu et al. (1994) acompanharam, ao longo de um ano, a variação nos valores dos parâmetros físico-químicos do lixiviado de dois aterros sanitários, com idades de 3 e 11 anos. De maneira geral, os valores dos parâmetros analisados apresentaram correlação negativa com o índice pluviométrico observado, ou seja, nos períodos secos os parâmetros analisados apresentaram maior concentração que nos períodos úmidos. Essa situação também foi observada por Chen (1996), Tatsi e Zouboulis (2002) e Fan et al. (2006).

Os autores também estudaram o efeito acumulado das chuvas e aplicaram o teste Duncan, com nível de significância $\alpha=5\%$. Este teste objetivou verificar quais parâmetros apresentaram diferenças estatísticas em relação aos grupos de precipitações analisados. As precipitações foram divididas nos seguintes grupos: acumulado em 3, 7, 14 e 28 dias, em seis datas ao longo de um ano. Para 3 dias o acumulado variou de 0 a 8,3 mm, para 7 dias de 0,1 a 98,3 mm, para 14 dias de 2,1 a 153 mm e para 28 dias de 28,8 a 410 mm.

Os autores observaram que a condutividade, a DQO e a concentração de nitrogênio apresentaram correlação significativa positiva para a chuva acumulada em 3 dias e a correlação tornou-se negativa apenas a partir da chuva acumulada em 7 dias. Esse resultado indica que num primeiro momento a água pluvial que percolou pelo maciço sanitário dissolveu e carregou alguns compostos presentes nos resíduos aterrados, por isso a correlação positiva. A partir do sétimo dia, a água pluvial passou a diluir esses compostos que já se encontravam dissolvidos no lixiviado e a correlação passou a ser negativa.

Chen (1996) não realizou um estudo tão detalhado quanto ao anterior, mas também observou que a distribuição do índice pluviométrico ao longo do tempo pode alterar o efeito de diluição da concentração de alguns compostos presentes. O autor observou que ao longo do tempo a água pluvial provocou a diluição na concentração do Carbono Orgânico Total (COT) e da condutividade do lixiviado.

Fan et al. (2006) estudaram, ao longo de dois anos, a variação sazonal nas características físico-químicas do lixiviado gerado em um aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos com 25 anos de idade. Aplicando o método de Scheffé,

que verifica o contraste entre médias, os autores concluíram que os valores para os parâmetros pH, DQO, sólidos totais e condutividade apresentaram grande variação em função da época do ano em que o lixiviado foi coletado. Os menores valores foram obtidos na época do verão, período chuvoso para o local estudado, indicando o efeito de diluição causado pela percolação da água pluvial.

Na Tabela 05 são apresentados os valores para alguns parâmetros químicos de lixiviados maduros de diferentes aterros sanitários, cujas análises foram realizadas ao longo de pelo menos um ano. Os valores elucidam o efeito de diluição, no período úmido, e de concentração, no período seco.

Tabela 5. Intervalo de valores dos parâmetros químicos de lixiviados de aterro sanitário observadas para o período mínimo de um ano.

Autor	pH	DBO _(5,20) (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	N - Amoniacal (mgCaCO ₃ /L)
Chen (1996)	7,9 – 9,8	162 – 438	1.940 – 5.704	1.540 – 2.312
Chu et al. (1994)*	7,2 – 8,4	N.D	147 – 1.590	65 – 883
Fan et al. (2006)	7,0 – 8,5	12 – 97	320 – 1340	N.D
Tatsi e Zouboulis (2002)	7,3 – 8,8	50 – 4.200	685 – 15.000	39 – 1.750

*informações para o aterro com 11 anos de operação; N.D – não determinado

Oman et al. (2008) caracterizaram os lixiviados de 12 aterros sanitários na Suécia e identificaram mais de 90 compostos orgânicos e 50 elementos inorgânicos. Dentre os compostos identificados, destacam-se os compostos alifáticos halogenados, benzenos, fenóis, compostos aromáticos, ésteres, dioxinas, pesticidas e metais pesados. Segundo os autores, a presença de alguns destes compostos ainda não havia sido relatada na literatura e atenta-se a possibilidade de alguns compostos oferecerem riscos à saúde humana e prejudicar o funcionamento dos processos de tratamento, especialmente os biológicos. A análise microbiana de Naveen et al. (2017) indicou a presença relevante de comunidades bacterianas com diferentes tipos de bacillus nos lixiviados avaliados e, em menor quantidade, algumas cianobactérias.

A fim de facilitar o estudo dos lixiviados, é possível agrupar os compostos orgânicos e inorgânicos nos seguintes grupos:

- matéria orgânica dissolvida: caracterizada principalmente pelos ácidos graxos voláteis nos lixiviados jovens e as substâncias húmicas nos lixiviados maduros (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002);
- compostos orgânicos xenobióticos: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, compostos alifáticos e pesticidas, em concentrações inferiores a 1,0 mg/L (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005);

- compostos inorgânicos: cloretos (Cl^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) são encontrados em maior concentração, mas ainda pode-se encontrar cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), manganês (Mn), sulfatos (SO_4^{2-}) e sulfetos (S^{2-}) (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005);
- compostos nitrogenados: presentes na forma de íon amônio (NH_4^+) ou gás amônia (NH_3), formando o N-amoniaco. (CHRISTENSEN et al., 2001; EHRIG, 1989; EL-FADEL et al., 2002; KJELDSEN et al., 2002; LEMA et al., 1988; TATSU E ZOUBOULIS, 2002; WANG et al., 2003);
- metais pesados: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), ferro (Fe), níquel (Ni) e zinco (Zn), encontrados principalmente em lixiviados jovens, já nos lixiviados maduros, em geral, não se identifica a presença destes devido à precipitação e/ou a complexação nas células dos aterros sanitários (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005; WU et al., 2011).
- outros elementos e substâncias em menores concentrações: boro (B), arsênico (As), selênio (Se), bário (Ba), lítio (Li), mercúrio (Hg) e cobalto (Co) (KJELDSEN et al., 2002), além de hormônios, fármacos (SCOTT et al., 2005; OMAN et al., 2008) e éteres (WU et al., 2011)

Diante do que foi apresentado, nota-se que os lixiviados de aterros sanitários apresentam duas características principais: a variabilidade e a complexidade. A variabilidade ocorre em função do tempo de aterramento dos resíduos sólidos, da diferença entre os aterros sanitários e da sazonalidade. A complexidade está relacionada a composição heterogênea dos lixiviados, com uma grande quantidade de compostos presentes e alguns em elevadas concentrações.

Apesar da imprecisão em estimar o tempo de duração de cada fase de degradação da fração orgânica aterrada e, conseqüentemente, o tipo de lixiviado produzido, os intervalos de valores dos parâmetros apresentados entre as Tabelas 1 e 3 são representativos. Com o aumento do tempo de aterramento dos resíduos orgânicos, os lixiviados tendem a apresentar pH mais alcalino, presença de compostos orgânicos recalcitrantes, elevada concentração de nitrogênio amoniaco e a presença de elementos inorgânicos em elevada concentração, como os cloretos e carbonatos. Os valores e as características destes parâmetros interferem de maneira importante na eficiência do processo de tratamento a ser aplicado. Portanto, estes serão detalhados ao longo dos próximos capítulos da revisão bibliográfica deste trabalho.

3.1.4. Toxicidade dos lixiviados de aterros sanitários

A toxicidade dos lixiviados maduros pode ser oriunda da elevada concentração de N-amoniaco, da presença das moléculas orgânicas recalcitrante, do pH alcalino, da elevada alcalinidade e da presença de alguns íons, como os cloretos. Nos lixiviados jovens, soma-se ainda a presença dos metais pesados. A análise isolada desses compostos não é suficiente para avaliar a toxicidade do efluente, pois não é possível analisar o efeito sinérgico da matriz como um todo. Logo, é recomendado que testes específicos de toxicidade sejam realizados (BERNARD, COLIN e ANNE, 1997; KJELDSEN et al., 2002; OLLER et al., 2011).

De maneira geral, para lixiviados, observa-se na literatura a aplicação de testes de toxicidade crônica e aguda envolvendo a utilização de organismos vivos. A toxicidade aguda é a mais usual e pode ser avaliada em relação ao valor da Concentração Efetiva Média (CE₅₀) ou Concentração Letal Média (CL₅₀). O valor CE₅₀ indica a concentração da amostra que causa um efeito agudo (inibição ou imobilidade) a 50% dos organismos expostos ao teste, o valor CL₅₀ indica a concentração da amostra que causa a mortalidade de 50% dos organismos. Para ambos os índices, menores valores numéricos indicam maiores toxicidades (BERNARD, COLIN e ANNE, 1997; BUDI et al., 2016; FAN et al., 2006; KAWAHIGASHI, KOGA e KURODA, 2013; MAIA et al., 2015; MARTTINEN et al., 2002; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA JR., 2004).

Bernard, Colin e Anne (1997) utilizaram organismos de diferentes níveis tróficos, como microalgas, rotíferos, crustáceos, protozoário e bactérias, para avaliarem a toxicidade de vinte e duas amostras de lixiviados de treze aterros sanitários diferentes. Por meio de Análise de Componentes Principal (ACP) e regressão linear, os autores relacionaram a toxicidade dos lixiviados com seus parâmetros físico-químicos. Os resultados sugeriram que o aumento da toxicidade esteve relacionado com a amônia, alcalinidade e DQO, entretanto, pondera-se que compostos não analisados, como os fenóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos também podem ter contribuído para a toxicidade observada. Por fim, os autores destacam que alguns lixiviados de aterros sanitários industriais registraram baixa toxicidade, que pode estar relacionada à menor concentração de amônia se comparado aos lixiviados de aterros sanitários de RSU.

Outros estudos de toxicidade aguda dos lixiviados estão apresentados na Tabela 06. São apresentados os valores dos índices CE_{50} e CL_{50} de alguns lixiviados brutos, que não foram submetidos a nenhum processo de tratamento.

Tabela 6. Toxicidade aguda de lixiviados de aterro sanitário para diferentes organismos testes.

Autores	Organismo	CE_{50} ou CL_{50} % (v/v) (Tempo de exposição)
da Costa et al. (2018)	<i>A. fisheri</i>	CE_{50} = 13,0 (15 min)
Bolobajev et al. (2014)	<i>Daphnia magna</i>	CE_{50} = 7,9 a 19,5 (24 horas)
Dantas et al. (2020)	<i>Daphnia magna</i>	CE_{50} = 12,5 (48 horas)
Fan et al. (2006)	<i>Vibrio fisheri</i>	CE_{50} = 3,0 a 19,0 (15 min)
Goi et al. (2010)	<i>Daphnia magna</i>	CE_{50} = 2,7 (24 horas)
Kawahigashi, Koga e Kuroda (2013)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Daphnia magna</i> <i>Artemia salina</i>	CE_{50} = 4,7 (72 horas) CE_{50} = 2,6 (24 horas) CE_{50} = 3,0 (24 horas) CL_{50} = 8,0 (24 horas)
Maia et al. (2015)	<i>Daphnia magna</i>	CE_{50} < 10,0 (48 horas)
Marttinen et al. (2002)	<i>Raphidocelis subcapitata</i> <i>Daphnia similis</i>	CE_{50} = 2,0 a 17,0 (24 horas) CL_{50} = 16,0 a 29,0 (24 horas)
Silva et al. (2004)	<i>Vibrio fisheri</i> <i>Daphnia similis</i> <i>Artemia salina</i> <i>Brachydanio rerio</i>	CE_{50} = 11,3 a 15,0 (15 min) CE_{50} = 2,0 a 2,3 (N.I.) CL_{50} = 11,9 a 25,6 (48 horas) CL_{50} = 2,2 (48 horas)
Susuki, Batista e Kuroda (2013)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Daphnia magna</i> <i>Artemia salina</i>	CL_{50} = 3,8 (72 horas) CE_{50} = 3,3 (24 horas) CE_{50} = 10,70 (24 horas) CL_{50} = 64,81 (24 horas)

Fan et al. (2006) e Maia et al. (2015) apontam que o efluente não é tóxico quando os valores de CE_{50} ou CL_{50} são próximos a 100 % (v/v). Observa-se que a grande maioria dos lixiviados apresentaram os valores de CE_{50} ou CL_{50} abaixo de 10, indicando que uma concentração de apenas 10% da amostra testada foi tóxica aos organismos testados.

Além da toxicidade do efluente bruto, deve-se avaliar a toxicidade dos lixiviados após os processos de tratamento. Maia et al. (2015) aplicaram apenas processos biológicos (sistema australiano de lagoas e lodos ativados) para o tratamento de lixiviado e observaram que a cada processo, a toxicidade do lixiviado era reduzida.

Kawahigashi, Koga e Kuroda (2013) observaram que o processo de *stripping* combinado com processos biológicos de tratamento reduziram a toxicidade do lixiviado bruto, provavelmente pela remoção do nitrogênio na forma amoniacal. Entretanto, os processos de coagulação e adsorção por carvão ativado, apesar de

removerem a cor e a matéria orgânica recalcitrante, ou aumentaram a toxicidade ou não a reduziram.

Silva, Dezotti e Sant'anna Jr. (2004) realizaram ensaios de toxicidade em lixiviado ao longo de dois sistemas de tratamento: coagulação/floculação seguido de ozonização e coagulação/floculação seguido por *stripping* da amônia. A última combinação promoveu a maior redução da toxicidade para os quatro organismos testes (Tabela 06). Entretanto, os autores recomendam que haja cautela na interpretação dos resultados quando se utiliza mais de um tipo de organismo para o teste da toxicidade, em função dos diferentes níveis tróficos.

Os ensaios de toxicidade usando organismos vivos exigem o controle e manutenção desses seres, o que pode ser uma desvantagem para sua aplicação. Dessa forma, outros métodos para avaliar a toxicidade de efluentes vêm sendo aplicados, com o uso de plantas e vegetais. Alguns exemplos dessa aplicação são o uso de sementes de tomates utilizadas por Budi et al. (2016), a avaliação do crescimento radicular de cebolas realizada por Bolonhesi (2016) e a avaliação da germinação de sementes de *Lactuca Sativa* por Poblete e Pérez (2020).

Por fim, os ensaios de toxicidade em lixiviados podem ser utilizados como indicadores da possibilidade dos impactos ocasionados por esse efluente ao meio ambiente e aos seres humanos. Essa análise deve ser realizada não apenas no efluente *in natura*, mas também após aos sistemas de tratamento, uma vez que há possibilidade de formação de subprodutos tóxicos ao longo dos processos de tratamento.

3.2. CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

A matéria orgânica presente em lixiviados é complexa e heterogênea e estudar suas características torna-se importante para avaliar os processos de tratamento mais adequados para sua remoção. Uma das formas de classificar a matéria orgânica dissolvida nos lixiviados é através do fracionamento dos seus compostos em função de intervalos de massa molecular. Neste sentido, o modelo atômico de Dalton é bastante utilizado, onde a massa atômica de um elemento é igual $1,66054 \cdot 10^{-24}$ g, que equivale a um doze avos (1/12) da massa de um átomo de carbono-12 (IUAPC, 1997).

Os intervalos de massa molecular podem ser obtidos através da filtração em membranas ou por cromatografia. Os resultados podem ser apresentados através da relação entre a quantidade dos compostos observados para cada intervalo de massa molecular e o total de compostos da amostra (CALACE et al., 2001; KANG et al., 2002; MORAIS e ZAMORA, 2005) ou ainda pela relação entre a concentração da matéria orgânica para cada intervalo de massa molecular e a concentração total de matéria orgânica em determinada amostra (HARMSSEN, 1983; LIU et al., 2015).

A concentração da matéria orgânica pode ser medida na forma da demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) ou carbono orgânico dissolvido (COD). Os compostos podem ser identificados por análises de espectroscopia, de cromatografia ou de imagem (CALACE et al., 2001; HARMSSEN, 1983; KANG et al., 2002; LIU et al., 2015; MORAIS e ZAMORA, 2005).

Harmsen (1983) avaliou a massa molecular de compostos orgânicos presentes em lixiviado oriundo de aterro sanitário com 02 anos de operação, fase jovem, e com 09 anos de operação, fase madura. No lixiviado jovem os autores identificaram que menos de 1% da concentração total da matéria orgânica, na forma de COT, estava com massa molecular acima de 1 kDa. No maduro, 20% da concentração estava entre 1 e 50 kDa e 12% acima de 50 kDa.

Liu et al. (2015) separaram os intervalos de massa molecular da matéria orgânica dissolvida por meio de filtração em membranas para os valores de 2, 4, 10, 50 e 100 kDa, a porcentagem foi apresentada em relação à DQO. No lixiviado maduro, 40% da concentração total da matéria orgânica dissolvida apresentou massa menor que 2 kDa e aproximadamente 18% da concentração de matéria orgânica massa superior a 100 kDa.

Calace et al. (2001) também avaliaram lixiviado jovem (aterro com 04 anos) e maduro (09 anos). Os autores identificaram os compostos orgânicos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), após a separação por membranas. No lixiviado jovem concluíram que 70% das moléculas orgânicas apresentaram massa molecular inferior a 0,5 kDa e apenas 18% das moléculas massa superior a 10 kDa. No lixiviado maduro, os autores identificaram que a porcentagem de moléculas orgânicas com massa molecular menor que 0,5 kDa foi de apenas 28%, além disso 48% entre 10 e 100 kDa e 19% acima de 100 kDa.

Morais e Zamora (2005) realizaram a segregação das moléculas da matéria orgânica em função da massa molecular utilizando cromatografia (*Ge/*

Permeation Chromatograph - GPC) em sistema HPLC. O lixiviado maduro apresentou mais de 75% das moléculas orgânicas com massa molecular acima de 6 kDa. A predominância foi observada no intervalo de 10 a 35 kDa, onde registrou-se 45% do total das moléculas orgânicas. Por fim, aproximadamente 15% do total das moléculas apresentou massa molecular acima de 35 kDa.

A massa molecular é um importante parâmetro a ser considerado na avaliação da facilidade de biodegradação da matéria orgânica. Apesar de certa disparidade entre os dados apresentados, é possível observar que em lixiviados maduros a maior parte dos compostos orgânicos apresentam massa molecular acima de 1kDa, inclusive sendo observados compostos com valores acima de 100 kDa.

Esta situação indica que os compostos orgânicos com menor massa molecular são os primeiros a serem degradados no interior das células. Dessa forma, a matéria orgânica residual apresenta compostos com maior massa molecular, representados principalmente pelas substâncias húmicas e responsáveis pela recalcitrância da matéria orgânica em lixiviados (CALACE et al., 2001; GUPTA et al., 2014; HARMSSEN, 1983; KANG et al., 2002; LIU et al., 2015).

3.2.1. Substâncias húmicas presentes em lixiviados

As substâncias húmicas (SH) são substâncias orgânicas com características heterogêneas, cuja composição química ainda é motivo de muitos estudos. Estas podem ser divididas em três frações, de acordo com a solubilidade em água: Humina, Ácido Húmico (AH) e Ácido Fúlvico (AF). A humina é a fração insolúvel em água e não se encontra em soluções, os ácidos húmicos são insolúveis para pH menor que 2,0 e o ácidos fúlvicos são solúveis em qualquer pH (CHRISTENSEN et al., 1998).

Os métodos para determinação das substâncias húmicas em lixiviados são divididos em três etapas: filtração, extração (fracionamentos) e análise (quantificação). Primeiramente a amostra deve ser filtrada em membrana 0,45 µm, no intuito de remover a humina e obter-se uma amostra dissolvida. Na sequência ocorre a segregação da matéria orgânica dissolvida através da extração dos AH, AF e da fração não húmica. Os compostos orgânicos presentes em cada extrato podem ser analisados sob diferentes formas (BACCOT et al., 2017; BERTHE et al., 2008; CHRISTENSEN et al., 1998; FAN et al., 2006; ISKANDER et a., 2019; KANG et al.,

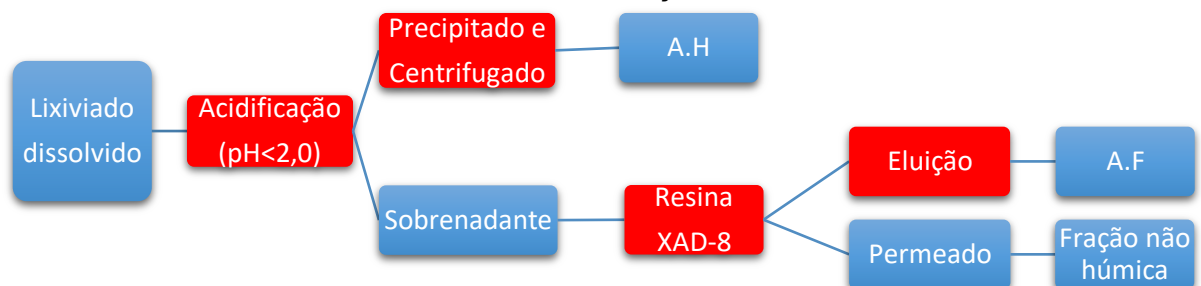
2002; KATTEL et al., 2016; LIU et al., 2015; SILVA et al., 2013a; WU et al., 2010b; WU et al., 2011; XIAOLI et al., 2008).

A extração e separação das substâncias húmicas inicia-se com a acidificação da amostra, para o valor de pH 2,0. Neste pH os ácidos húmicos precipitam e podem ser separados fisicamente. Alguns pesquisadores recomendam a separação dos AH pela centrifugação da amostra, com agitação de 4.000 a 8.000 rpm durante 15 a 30 minutos (CHRISTENSEN et al., 1998; LIU et al., 2015; LIMA et al., 2017; ISKANDER et a., 2019; XIAOLI et al., 2008; WU et al., 2010b; WU et al., 2011), outros sugerem uma nova filtração em membrana 0,45 μm (BACCOT et al., 2017; BERTHE et al., 2008; KANG et al., 2002).

Após a remoção dos ácidos húmicos, encontram-se dissolvidos no sobrenadante da amostra os ácidos fúlvicos e a fração não húmica. Para a extração dos AF o sobrenadante deve ser permeado em uma coluna com resinas poliméricas XAD, que adsorvem os AF e permitem a passagem da fração não húmica. A resina XAD-8 é a mais usada para esse ensaio e o extrato retirado da eluição desta resina é analisado posteriormente (BACCOT et al., 2017; BERTHE et al., 2008; CHRISTENSEN et al., 1998; FAN et al., 2006; ISKANDER et a., 2019; KANG et al., 2002; KATTEL et al., 2016; LIU et al., 2015; SILVA et al., 2013a; WU et al., 2010b; WU et al., 2011; XIAOLI et al., 2008).

A Figura 1 apresenta um esquema resumido de como a matéria orgânica dissolvida nos lixiviados pode ser dividida em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e fração não húmica. Nos retângulos vermelhos são apresentados os procedimentos físicos e/ou químicos envolvidos.

Figura 1. Esquema que indica a forma de separação das frações da matéria orgânica dissolvida em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e fração não húmica.



Fonte: Adaptado de (Baccot et al., 2017; Christensen et al., 1998; Iskander et al. 2019)

Apesar de padronizada, a extração dos ácidos húmicos e fúlvicos de uma amostra de lixiviado não é completa. Além dos erros experimentais, pode haver

diferença na qualidade e integridade da resina empregada para a extração/fracionamento (CHRISTENSEN et al., 1998).

Os extratos de uma amostra podem ser analisados sob as seguintes formas: concentração das substâncias húmicas em relação à concentração de matéria orgânica dissolvida no lixiviado (DQO, COT ou COD), distribuição da massa molecular de cada fração da SHs (AH e AF), espectroscopia e ensaios de imagem dos extratos com objetivo de identificar os compostos e elementos químicos presentes.

A Tabela 07 traz a relação entre a concentração da matéria orgânica de cada fração húmica (AH e AF) e a concentração total de matéria orgânica observada em lixiviados maduros por diferentes autores. A concentração de matéria orgânica foi medida na forma da Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) ou Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

Tabela 7. Distribuição das frações húmicas em lixiviados maduros.

Autor	Medida da M.O	Valor (mg/L)	Frações AH (%)	Frações AF (%)	Frações SH (%)	Frações NH (%)
Baccot et al. (2017)	DQO	3.152	23,0	30,0	53,0	47,0
Berthe et al. (2008)	DQO	5.000	45,0	25,0	70,0	30,0
Christensen et al. (1998)	COD	176	8,8	62,3	71,2	28,8
Fan et al. (2006)	DQO	336	28,0	30,0	58,0	42,0
Iskander et al. (2019)	COT	3.360	22,7	22,0	44,7	55,3
Liu et al. (2015)	DQO	4.460	38,1	43,7	81,8	18,2
Silva et al. (2013a)	COD	1.707	19,7	39,3	59,0	41,0
Silva et al. (2013c)	COD	2.503	22,0	17,0	39,0	61,0
Wu et al. (2010a)	COD	3.885	40,0	43,3	83,3	16,7
Wu et al. (2011)	DQO	6.722	20,3	55,0	75,3	24,7
Zhang et al. (2009)	COD	2.742	40,9	34,2	75,1	24,9

M.O – matéria orgânica; AH – ácidos húmicos; AF – ácidos fúlvicos; NH – fração não húmica

Observa-se pela Tabela 07 que nos lixiviados maduros a parcela das substâncias húmicas foi quase sempre superior a 50%, em alguns casos superando 80%. Outros autores também observaram a tendência de aumento na concentração AH e AF nos lixiviados em função do tempo de aterramento da fração orgânica, resultando no aumento da recalcitrância da matéria orgânica, devido a maior quantidade de compostos aromáticos (BU et al., 2010; HUO et al., 2008; KANG et al., 2002; LIMA et al., 2017; SU et al., 2016; XIALOI et al., 2008).

Além da segregação das moléculas orgânicas em função do seu tamanho e da extração das substâncias húmicas, os compostos orgânicos dissolvidos nos lixiviados podem ser identificados de forma mais detalhada utilizando-se ensaios

espectroscópicos e de imagem. Para realizar esse levantamento foi estabelecida o seguinte código de pesquisa: ((*landfill*) AND (*leachate*) AND (*humic*) AND (*substances*) AND (*character**)). A partir das bases *Scopus*, *Web of Science* e *Compendex* foram selecionados 55 trabalhos que utilizaram as seguintes análises: análise elementar, EEM (*Excitation-emission matrix* – Espectroscopia de fluorescência matriz excitação/emissão) ou 3DEEM, espectroscopia de fluorescência, FTIR (espectroscopia infravermelho transformada de Fourier), SUVA₂₅₄ (ABS Ultravioleta específica), UV-VIS ou UV-ABS e NMR (*Nuclear Magnetic Resonance* - Ressonância Magnética Nuclear).

De forma geral, os métodos mais empregados foram UV-vis, espectroscopia infravermelho transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fluorescência matriz excitação/emissão (EEM). A seguir serão comentados os dois primeiros métodos, pois são os que serão utilizados na presente pesquisa.

O UV-Vis é interpretado por valores de absorvância (ABS) em incidência de radiação de ondas com comprimento igual a 254 nm (UV₂₅₄), 280 nm (e₂₈₀), 465 nm (e₄) ou 665 nm (e₆). Quanto maior o valor de ABS para UV₂₅₄, maior a aromaticidade dos compostos (DIA et al., 2017; HUANG et al., 2019; LIMA et al., 2017; LIU et al., 2015; LUO et al. 2019; YAMAN et al., 2016). Entretanto, devido à variabilidade dos lixiviados e as diferentes formas de preparação das amostras, evita-se comparar os valores absolutos deste ensaio. Para comparação da aromaticidade da matéria orgânica presente em diferentes lixiviados, a literatura apresenta a razão e₄/e₆. Quanto menor essa razão, maior a massa molecular dos compostos presentes e provavelmente maior a aromaticidade da matéria orgânica (FAN et al., 2006; KANG et al., 2002; TAHIRI et al., 2016).

Kang et al. (2002) analisaram três lixiviados oriundos de células com diferentes idades através da técnica UV-Vis, sendo os extratos de AH e AF analisados de forma separada e sob pH 6,0. Os valores absolutos obtidos pelos autores variaram de 3,0 a 12,6 para os AHs e de 0,8 a 8,4 para os AFs. Os maiores valores foram obtidos para os lixiviados maduros, indicando que a fração orgânica aterrada há mais tempo é mais complexa. Além disso, pode-se perceber que a estrutura molecular dos AHs também é mais aromática que dos AFs.

Fan et al. (2006) também analisaram os lixiviados de três diferentes aterros através da técnica UV-Vis. Os valores absolutos de e₂₈₀ variaram de 1,63 a 2,26 e a razão e₄/e₆ entre 5,0 e 11,0. Os valores relativos e₄/e₆ podem ser comparados

com os valores relativos de Kang et al. (2002), que variaram de 5,1 a 6,5, indicando que os lixiviados analisados por estes autores apresentam matéria orgânica com cadeias mais complexas que os analisados por Fan et al. (2006).

Liu et al. (2015) aplicaram UV-vis para determinação do UV_{254} e e_{280} . Os autores obtiveram os valores de $UV_{254}=2,65$ e $e_{280}=2,16$ para os ácidos húmicos, $UV_{254}=3,20$ e $e_{280}=3,10$ para os ácidos fúlvicos e $UV_{254}=0,44$ e $e_{280}=0,382$ para a fração não húmica. Segundo os autores esse resultado indica que a fração húmica apresenta compostos aromáticos policíclicos com dupla ligação, o que não é observado na fração não húmica. Não é possível comparar diretamente estes valores com os demais autores, uma vez que não foi apresentada a razão e_4/e_6 .

Por fim, Tahiri et al. (2016) chegaram a conclusões parecidas com as dos autores anteriores: maiores valores de ABS em regiões espectrais com comprimento de onda menor que 250 nm e menores valores para a razão e_4/e_6 . O lixiviado estudado pelos autores apresentou razão e_4/e_6 igual a 3,1 para o efluente como um todo e 3,0 para fração dos AHs e 4,4 para os AFs. Os autores indicam que a razão $e_4/e_6 < 5,0$ indica maior grau de concentração de cadeias aromáticas, maior massa molecular da matéria orgânica e menor acidez.

A análise FT-IR identifica quais grupos funcionais estão presentes na amostra através da intensidade da absorbância ou transmitância em determinadas bandas medidas no espectro. Em lixiviados maduros a literatura reporta os seguintes picos (CALACE et al., 2001; FAN et al., 2006; KANG et al., 2002; LENZ et al., 2016; LIU et al., 2015; TAHIRI et al., 2016):

- 3.500 cm^{-1} : compostos nitrogenados, como as amidas primárias, ou ligações de grupos hidroxilas;
- 2.900 cm^{-1} : compostos alifáticos de metil e metileno, caracterizados por facilidade de biodegradação;
- 1.800 a 1600 cm^{-1} : compostos aromáticos de ligações duplas, região característica de ácidos húmicos e de compostos de difícil biodegradação.
- 1.500 cm^{-1} : ácidos carboxílicos de ligação simples e compostos alifáticos, característica dos ácidos fúlvicos;
- 1.000 cm^{-1} : compostos minerais e compostos orgânicos com ligações simples. Nessa região destaca-se as amostras de frações não-húmicas.

Deve-se destacar que os valores apresentados acima são as faixas de valores mais identificadas, entretanto, isso não significa que todos os lixiviados apresentem as mesmas características. Como já visto em tópicos anteriores, este efluente apresenta grande variabilidade que se reflete nas análises aqui apresentadas. Ao mesmo tempo, Lenz et al. (2016) recomendam que as interpretações das análises da matéria orgânica por meio do FT-IR precisam ser mais bem compreendidas, apesar de salientarem a importância e rapidez dos ensaios.

Por fim, pode-se observar que a matéria orgânica dissolvida no lixiviado maduro é caracterizada por moléculas com cadeias aromáticas e elevada massa molecular, em que as substâncias húmicas são os compostos que se encontram em maior concentração. Essas características conferem à matéria orgânica dissolvida baixa biodegradabilidade.

3.2.2. Avaliação da biodegradabilidade da matéria orgânica em lixiviados

A avaliação da biodegradabilidade da matéria orgânica solubilizada em lixiviados é de suma importância para subsidiar as decisões sobre o sistema de tratamento a ser aplicado. Na literatura, dois métodos para essa avaliação são os mais citados: o cálculo da razão DBO/DQO do efluente e o índice de Zahn-Wellens.

Ao se estabelecer a razão DBO/DQO objetiva-se estimar a parcela da matéria orgânica presente no lixiviado que pode ser removida por processos biológicos de tratamento. Quanto menor esta razão, menor o potencial de degradação biológica da matéria orgânica, características dos lixiviados maduros. Neste caso, as moléculas orgânicas presentes apresentam elevada massa molecular e as bactérias não conseguem realizar a hidrólise e oxidação dos compostos, o que caracteriza a recalcitrância da matéria orgânica.

O método de Zahn-Wellen (1995) apresenta similaridade com o ensaio de DBO padronizado em APHA (2005), utilizando-se a adição de nutrientes (tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto férrico e cloreto de cálcio) e de um inóculo (semente) ao reator, a diferença consiste no tempo de duração dos ensaios. Neste método o reator deve ser mantido sob agitação por 28 dias a temperatura de 25° C (MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2013a), ao passo que o ensaio de DBO ocorre em 5 ou 7 dias, sob temperatura de 20° C. A biodegradabilidade é medida em porcentagem de matéria orgânica removida ao longo do ensaio, sendo que de acordo

com EMPA (1992), após os 28 dias de ensaio a amostra será considerada biodegradável caso a remoção seja superior a 70%.

Silva et al. (2013c) sugerem que o ensaio seja dividido em duas partes, neste caso uma alíquota da amostra deve ser retirada com 8 dias de ensaio para avaliar a parcela rapidamente biodegradável e outra alíquota retirada com 28 dias para avaliar a parcela lentamente biodegradável. Os autores obtiveram índice de biodegradabilidade de 27% para a primeira alíquota e 37% para a segunda.

A Tabela 08 apresenta a biodegradabilidade através da razão DBO/DQO e do índice de Zahn-Wellen de alguns lixiviados.

Tabela 8. Razão DBO/DQO e índice de Zahn-Wellen para lixiviados de aterro sanitário.

Autor	Razão DBO/DQO	Índice de Zahn-Wellen
Deng (2007)	<0,05	N.D
Iskander et al. (2019)	0,08	N.D
Kattel et al. (2016)	0,63*	N.D
Kochany e Lipczynska-Kochany (2009)	0,63	N.D
Liu et al. (2015)	0,09 a 0,22	N.D
Luo et al. (2019)	0,08	N.D
Morais e Zamora (2005)	0,13	N.D
Moravia et al. (2011)	0,03	46,6
Moreira et al. (2015)	0,04 a 0,10	24,0
Silva et al. (2013a)	0,04 a 0,09	10,0 a 20,0
Silva et al. (2013c)	0,18	37,0
Wu et al. (2010b)	0,01	N.D
Wu et al. (2011)	0,19	N.D

*foi utilizado DBO₇ ao invés de DBO₅/ N.D – não determinado

Moravia et al. (2011), além da razão DBO/DQO e do índice de Zahn-Wellen, também aplicaram o método de Germili et al. (1991). A principal diferença deste ensaio para o método de Zahn-Wellen é a utilização de um reator paralelo com substrato conhecido e biodegradável, por exemplo a glicose, que será utilizado para avaliar a efetividade do inóculo. Moravia et al. (2011) constataram no lixiviado bruto estudado que a DQO inerte correspondente a 44%, valor similar ao encontrado pelo método de Zahn-Wellen (46,6%).

Por fim, conforme indica a Tabela 08, a maioria dos autores encontraram a razão DBO/DQO inferior a 0,20, ratificando a característica recalcitrante da matéria orgânica solubilizada em lixiviados maduros. Kattel et al. (2016) e Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) obtiveram razão DBO/DQO acima de 0,60, indicando que os lixiviados apresentaram elevada biodegradabilidade e provavelmente indicam que a fração orgânica aterrada ainda não atingiu a

estabilização.

Os autores que aplicaram a metodologia de Zahn-Wellen obtiveram os mesmos resultados quanto à biodegradabilidade da matéria orgânica, indicando que ambos os ensaios podem ser aplicados para avaliar a biodegradabilidade.

3.3. PROCESSOS DE TRATAMENTO PARA LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO

A grande maioria dos aterros sanitários é projetada para um tempo de operação superior a 20 anos, portanto, em um mesmo aterro é possível encontrar células com frações orgânicas em diferentes estágios de degradação e gerando lixiviados com diferentes características. De forma geral, a coleta destes diferentes lixiviados são direcionadas a um mesmo tanque de equalização e posteriormente são misturadas. Em um primeiro momento a mistura altera as características do lixiviado, mas na sequência os ácidos orgânicos são rapidamente consumidos e as características dos lixiviados maduros prevalecem (KJELDSEN et al., 2002; SCOTT et al., 2005). Esta situação pode induzir a concepção de sistemas de tratamento apenas para os lixiviados maduros, entretanto, nos primeiros meses de operação os aterros sanitários produzem apenas lixiviados jovens.

El Fadel et al. (1997) realizaram uma revisão de literatura sobre os principais impactos dos aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos, onde destacaram a formação dos lixiviados e dos gases. Esses subprodutos além de possíveis riscos à saúde humana, acarretam riscos de incêndios e explosões, danos à vegetação, odores desagradáveis, recalques e instabilidade do maciço sanitário, poluição do ar e poluição das águas superficiais e subterrâneas. Destacando-se os dois últimos itens em relação aos impactos dos lixiviados ao meio ambiente.

Alguns autores destacam o potencial poluidor dos lixiviados aos mananciais de abastecimento público e conseqüentemente à saúde pública (CALACE et al., 2001; EL-FADEL et al., 2002; KJELDSEN et al., 2002; NAVEEN et al., 2017; SCOTT et al., 2005). Os compostos orgânicos recalcitrantes presentes no lixiviados maduros, como as substâncias húmicas, apesar de não acarretam consumo imediato de oxigênio nos corpos hídricos, podem causar problemas operacionais nas estações de tratamento de água para abastecimento humano (ETA). Esses compostos não são removidos nos sistemas convencionais e chegarão à etapa de cloração, formando subprodutos e exigindo maiores dosagem do desinfetante, onerando assim o sistema

(KOROTTA-GAMAGE E SATHASIVAN, 2017; MATILAINEN e SILLANPÄÄ, 2010; SADIQ e RODRIGUEZ, 2004).

Além dos compostos orgânicos, o nitrogênio também é considerado um importante poluente do lixiviado. O nitrogênio amoniacal, na forma do íon amônio (NH_4^+) ou da amônia livre (NH_3), é tóxico à várias espécies da fauna e flora do ambiente aquático, pode causar consumo de oxigênio e favorecer a eutrofização. A oxidação do N-Amoniacal leva a formação dos íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), que também podem ser tóxicos ao ambiente aquático e à saúde humana (JOKELA et al., 2002; KJELDSEN et al., 2002; KUMAR e PAL, 2015; NAVEEN et al., 2017).

Portanto, os sistemas de tratamento para lixiviados maduros devem ser desenvolvidos no intuito de remover o nitrogênio, especialmente na forma amoniacal, e a matéria orgânica solubilizada, em grande parte recalcitrante.

3.3.1. Processos biológicos para o tratamento de lixiviados

Os processos de tratamento biológico têm como objetivo remover os sólidos coloidais e estabilizar a matéria orgânica, e ainda se possível, remover nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo. A utilização destes processos está atrelada à criação de condições ideais para a atividade bacteriana, exigindo o controle da disponibilidade de nutrientes, do oxigênio dissolvido, do pH do meio, da presença de compostos tóxicos à biomassa e da biodegradabilidade da matéria orgânica presente.

A toxicidade dos lixiviados interfere diretamente na utilização de processos biológicos. Em lixiviados maduros a elevada concentração de nitrogênio amoniacal, alcalinidade e de compostos orgânicos aromáticos, como as substâncias húmicas, pode causar toxicidade ou inibição da biomassa. Em lixiviados jovens, a presença de metais, mesmo em baixas concentrações, também pode ser tóxica à atividade bacteriana (EHRIG, 1984; GAO et al., 2015; KAMARUDDIN et al., 2015; WISZNIOWSKI et al., 2006). Além disso, a presença de elevada concentração de sais e a tendência de formação de espuma são outros fatores críticos aos processos biológicos (BOVE et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2010).

Em processos biológicos para o tratamento de lixiviados os organismos quimioautótrofos e quimioheterótrofos são utilizados, respectivamente, para a remoção de nitrogênio e matéria orgânica. Devido a cor escura do lixiviado,

não há o desenvolvimento de organismos fototróficos (EHRIG, 1984; KURNIAWAN et al., 2010; WISZNIOWSKI et al., 2006).

A biomassa quimioheterótrofa realiza seu catabolismo através dos processos oxidativos e fermentativos. Nos processos oxidativos, também denominado de respiração, a matéria orgânica (doadora de elétrons e fonte de carbono) é oxidada por um agente oxidante (receptor de elétrons) presente no meio líquido. A respiração é classificada em relação ao aceptor de elétrons, sendo aeróbia quando o aceptor é o oxigênio e anaeróbia quando os aceptores são os sulfatos, dióxido de carbono, nitratos e nitritos (LEMA et al., 1988; POHLAND e HARPER, 1987; WISZNIOWSKI et al., 2006). Na fermentação, devido à ausência de um receptor externo de elétrons, o processo de oxirredução ocorre por meio de um rearranjo de elétrons (METCALF e EDDY INC, 2003).

A partir da consulta de revisões sistemáticas da literatura, foi possível listar os seguintes processos biológicos para o tratamento de lixiviados (ABBAS et al., 2009; BOVE et al., 2015; EHRIG, 1984; GAO et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2010; LEMA et al., 1988; LIPPI et al., 2018; MOJIRI et al., 2021; POHLAND e HARPER, 1987; RENOUE et al., 2008; TORETTA et al., 2017):

- Co-tratamento com esgoto sanitário;
- Recirculação do lixiviado no maciço sanitário;
- Lagoas aeradas;
- Lodos ativados;
- UASB: *Up-Flow anaerobic sludge blanket*; e
- Filtros anaeróbios.

Em algumas situações também se observa a utilização de lagoas de estabilização, principalmente os sistemas australianos. Esses processos geralmente são utilizados em locais de clima tropical e com grandes áreas disponíveis (FERNANDES et al., 2013; MAIA et al., 2015; MARTINS et al., 2013).

Os processos aeróbios oxidam compostos orgânicos gerando compostos mais estabilizados, sendo que ainda podem remover nutrientes e colaborar com a remoção de patógenos. Entretanto, demandam o controle na concentração de oxigênio dissolvido e produzem elevada quantidade de lodo (ABBAS et al., 2009; LEMA et al., 1988; TORETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Os processos anaeróbios possuem algumas vantagens em relação

aos aeróbios, como menor produção de lodo e a possibilidade de aproveitamento do gás metano produzido (CH_4). Entretanto, a matéria orgânica, mesmo a mais facilmente biodegradável, não é totalmente estabilizada e, praticamente, não há remoção de nutrientes (ABBAS et al., 2009; LEMA et al., 1988; TORETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Independentemente do tipo de catabolismo realizado, a molécula de matéria orgânica precisa penetrar pela membrana celular, pois as reações ocorrem em seu interior. Dessa forma, as moléculas orgânicas com menor estrutura molecular permeiam facilmente pelas membranas, já as maiores moléculas orgânicas precisam ser hidrolisadas por exoenzimas (METCALF e EDDY INC, 2003).

Em lixiviados, Lema et al. (1988) indica que a razão DBO/DQO deve ser superior a 0,5 para que os processos biológicos apresentem boa eficiência. Entretanto, grande parte dos compostos orgânicos presentes em lixiviados maduros apresentam moléculas com elevada massa molecular, resultando em razão DBO/DQO geralmente inferior a 0,2 (Tabela 08).

Nessas condições, as exoenzimas não apresentam energia suficiente para realizar a hidrólise das moléculas orgânicas, que não permeiam pela membrana celular das bactérias e não sofrem a oxidação biológica. Peng (2017) acrescenta mais duas desvantagens: a área requerida pelas plantas de tratamento em escala real e as interferências das condições ambientais para a eficiência do processo, destacando a temperatura.

Deste modo, os processos biológicos apresentam uma grande limitação para atender a remoção da matéria orgânica de lixiviados maduros, sendo necessária a utilização de processos físico-químicos para esse objetivo.

3.3.2. Processos físico-químicos para o tratamento de lixiviados

Os processos de tratamentos físico-químicos são baseados em mecanismos para retenção de sólidos e na adição de produtos químicos para a alteração das características dos lixiviados, visando à remoção dos compostos indesejáveis. A partir da consulta de revisões sistemáticas da literatura, é possível listar os seguintes processos físico-químicos para o tratamento de lixiviados (ABBAS et al., 2009; GAO et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2006a; LEMA et al., 1988;

POHLAND e HARPER, 1987; MOJIRI et al., 2021; RENOUE et al., 2008; TORETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006):

- Coagulação/floculação;
- Adsorção com Carvão Ativado Granular (CAG);
- Precipitação química;
- *Stripping*;
- Filtração por membranas: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa;
- Troca iônica;
- Oxidação química; e
- Processos oxidativos avançados, que serão detalhados em 3.6.

A variabilidade nas características dos lixiviados e a complexidade da matéria orgânica indicam que os sistemas de tratamento a serem projetados devem ser flexíveis e apresentarem combinações entre processos físicos, químicos e biológicos (ABBAS et al., 2009; BOVE et al., 2015; GAO et al., 2015; KAMARUDDIN et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2006a; MOJIRI et al., 2021; PENG, 2017; RENOUE et al., 2008; TORETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Nesse sentido, é possível observar na literatura vários trabalhos que avaliaram a combinação entre processos biológicos e físico-químicos para o tratamento de lixiviados maduros. A Tabela 09 apresenta alguns desses trabalhos, indicando a combinação de processos utilizados e a eficiência na remoção da matéria orgânica e nitrogênio alcançada por esta combinação.

Tabela 9. Combinação de processos biológicos e físico-químicos para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

Autor	Combinação de processos	Remoção (%) DQO inicial (mgO ₂ /L)	Remoção (%) N-NH ₃ inicial (mgN-NH ₃ /L)
Bae et al. (1997)	Filtro Anaeróbio Lodos ativados Processo Fenton Lodos ativados	96,8% 5.000 a 6.000	87,5% 1.400 a 1.800
Baumgarten e Seyfried (1996)	Lodos ativados Osmose Reversa	99,5% 3.176	99,0% 884
di Iacomi, Ramadori e Lopez (2006)	<i>Stripping</i> Biológico Processo Fenton	97,0% 24.400	99% 3.190
Fang et al. (2006)	UASB / Processo Fenton / Ozonização	99,3%	N.A

Tabela 9. Combinação de processos biológicos e físico-químicos para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário (cont.).

Autor	Combinação de processos	Remoção (%) DQO inicial (mgO ₂ /L)	Remoção (%) N-NH ₃ inicial (mgN-NH ₃ /L)
Liu et al. (2015)	<i>Stripping</i> Processo Fenton SBR Coagulação	92,8% 3.000 a 4.500	98,0% 1.750 a 2.530
Moravia et al. (2013)	Processo Fenton Microfiltração Nanofiltração	98,4% 2.863	92,9% 1.099
Moreira et al. (2015)	Aeração/nitrificação Coagulação Foto-eleto-Fenton	90,7 a 92,9% 3.106 a 4.057	99,0% 1.300 – 1.355
Silva et al. (2013a)	Lagoa aerada Foto-Fenton Lodos ativados	75,0 a 98,0% 3.428 a 4.235	68,2 a 99,0% 1.700 a 2.200
Wu et al. (2011)	SBR Coagulação Processo Fenton Filtro bio. aerado	98,4 % 6.722	99,3% 850
Yong et al. (2018)	SBR Coagulação	84,9% 3.560 a 6.420	91,82% 958 a 1403

*CAG: Carvão ativado granular / N.A – Não apresentado

De forma geral, os processos biológicos têm sido utilizados para a oxidação da matéria orgânica biodegradável e do nitrogênio amoniacal, enquanto os processos físico-químicos são aplicados para a remoção da matéria orgânica recalcitrante (GAO et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2006a; RENOUE et al., 2008).

Nos processos biológicos de tratamento destaca-se o uso dos reatores em bateladas sequenciais (SBR - *sequencing batch reactors*) para a remoção de nitrogênio. Este sistema de alimentação intermitente tem evoluído em função do desenvolvimento de mecanismos cada vez mais simples de automação, que ajudam a criar condições mais adequadas para a nitrificação e desnitrificação em um mesmo reator (BOVE et al., 2015; GAO et al., 2015; KAMARUDDIN et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2010; LIU et al., 2015; RENOUE et al., 2008; WU et al., 2011).

A elevada eficiência na remoção da matéria orgânica e do nitrogênio amoniacal, apresentada na Tabela 9, reforça que a combinação de processos tem se mostrado uma estratégia adequada para o sistema de tratamento de lixiviados. O efeito sinérgico dos processos permite a remoção de poluentes e a alteração das

características do meio para os processos subsequentes, resultando em sistemas mais eficientes, mais baratos e com menor geração de subprodutos. Mojiri et al. (2021) acrescenta que, apesar disso, mais estudos ainda são necessários para que os processos de tratamento continuem evoluindo e atinjam a máxima eficiência.

Alguns autores destacam que também deve-se verificar a remoção dos micropoluentes orgânicos, metais pesados e compostos inorgânicos. Ao longo dos processos de tratamento é possível que haja a formação de subprodutos tóxicos devido a não remoção ou conversão incompleta das substâncias presentes (MARTTINEN et al., 2002; OLLER et al., 2011; WU et al., 2011).

Os resultados satisfatórios na remoção de matéria orgânica não são exclusividade dos estudos mais recentes. Entretanto, existe uma grande dificuldade dos sistemas desenvolvidos em escala de bancada ou piloto se adequarem à elevada vazão de lixiviados gerado nos aterros sanitários, especialmente em aterros sanitários implantados em regiões úmidas (RENOU et al., 2008).

Em escala real observa-se o emprego de processos biológicos de forma isolada, com baixa eficiência e sem adequar o efluente aos padrões de lançamento das legislações em vigência (ABBAS et al., 2009; BOVE et al., 2015; KAMARUDDIN et al., 2015; TORETTA et al., 2017). Os processos físico-químicos acabam sendo menos utilizados, pois exigem maiores investimentos para implantação e operação (KURNIAWAN et al., 2010; RENOU et al., 2008; TORETTA et al., 2017).

A partir dos dados fornecidos pelo SNIS 2016, Ley et al. (2018) verificaram que, dos 3670 municípios brasileiros participantes da pesquisa do governo federal, 15% apresentaram sistemas de tratamento para os lixiviados no próprio aterro sanitário e 8% indicaram sistemas externos. Não há detalhamento dos processos de tratamento utilizados, mas evidencia-se que apenas 23% dos municípios indicaram alguma forma de tratamento.

Os processos com uso de membrana têm sido aplicados em escala real com elevada eficiência no tratamento dos lixiviados, entretanto, o custo de implantação e operação do sistema é a principal desvantagem. Na operação destaca-se a preocupação com a limpeza e durabilidade das membranas e a disposição final do concentrado (LIPPI et al., 2018; PENG, 2017). Nesse sentido, a literatura continua apresentando novos processos e sistemas de tratamento para que sejam aplicados em escala real, com a eficiência adequada e custos praticáveis. Um exemplo são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que serão estudados no tópico 3.4.

3.3.3. Legislação Pertinente

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), lei nº 12.305/2010 e regulamentada pelo decreto nº 7.404/2010, fornece diretrizes para a correta gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos produzidos no país. Em nenhum desses documentos há menção aos lixiviados de aterros sanitários, entretanto, entende-se que a coleta e o tratamento dos percolados são atividades inerentes ao gerenciamento dos resíduos sólidos.

A resolução nº 94/2014 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) do Paraná em seu artigo 16º, aponta que o chorume gerado pelo aterro sanitário deverá ser tratado por algumas das seguintes opções: recirculação no próprio aterro, tratamento no local seguido de lançamento em corpo hídrico, tratamento por empresas terceirizadas, combinação dos métodos acima e demais tecnologias de tratamentos válidas.

Com relação aos parâmetros para o lançamento dos lixiviados tratados em corpos hídricos, deve-se consultar a resolução CONAMA nº430/2011. Essa resolução é a primeira a citar os lixiviados (§1º Artigo16º), alterando e complementando o capítulo IV da resolução CONAMA nº357/2005.

O lançamento de qualquer efluente em corpos hídricos receptores não poderá alterar a classe de enquadramento deste após a zona de mistura. Além do mais, o efluente tratado deverá atender minimamente aos seguintes parâmetros para o lançamento:

- pH entre 5 e 9;
- Temperatura inferior a 40° C, não podendo causar ao corpo receptor variação superior a 3° C na zona de mistura;
- Materiais sedimentáveis até 1mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff;
- Concentração de óleos minerais de até 20 mg/L e óleos vegetais até 50 mg/L;
- Ausência de materiais flutuantes; e
- Remoção mínima de 60% de DBO.

Outros parâmetros que devem ser atendidos estão apresentados na Tabela 10. Essa tabela também traz os parâmetros adotados nos Estados Unidos da América (EUA) e China.

Tabela 10. Padrões de lançamento de lixiviado tratado em corpos hídricos em alguns países.

Parâmetros	Concentração máxima (mg/L)		
	EUA	China	Brasil
DQO	N.D	100	N.D
DBO ₅	N.D	30	Rem. 60%
N-NH ₃ / Nitrogênio Total	N.D / N.D	25,0 / 40	20,0 / N.D
Cádmio total	0,01	0,01	0,2
Chumbo total	0,03	0,1	0,5
Cobre II	0,07	N.D	1,0
Cromo hexavalente	0,05	0,05	0,1
Ferro dissolvido	N.D	N.D	15,0
Níquel total	0,013	N.D	2,0
Prata total	0,05	N.D	0,1
Zinco total	0,3	N.D	5,0
Fósforo	N.D	3,0	25

ND: Não determinado / Fonte: KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a (EUA; CHINA); CONAMA nº430/2011

3.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Alternativamente à oxidação biológica, a oxidação química pode ser usada na remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. Nesta, os agentes oxidantes (aceptores de elétrons) são adicionados de forma artificial ao processo de tratamento. Os principais agentes oxidantes químicos estão apresentados na Tabela 11, em ordem decrescente de potencial de oxidação em meio ácido (pH=0) utilizando como referência o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) (BRILLAS et al., 2009; EPA, 2001).

Tabela 11. Potencial de oxidação de alguns compostos químicos.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V vs. ENH)
Flúor (F _{2(g)})	3,03 ^b
Radical Hidroxila (•OH)	2,80 ^b
Ânion radical sulfato (SO ₄ ^{•-})	2,60 ^a
Íon Ferrato (FeO ₄ ²⁻)	2,20 ^a
Ozônio (O _{3(g)})	2,07 ^b
Íon Peroxodisulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,01 ^a
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77 ^b
Radical Hidroperoxila (HO ₂ [•])	1,65 ^a
Cloro (Cl _{2(g)})	1,36 ^b
Oxigênio (O _{2(g)})	1,23 ^b

Fonte: ^aBRILLAS et al. (2009); ^bEPA (2001).

Dentre estes agentes oxidantes, destacam-se, pela utilização em escala comercial, o ozônio (O₃), o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o cloro (Cl₂), na

forma gasosa ou na forma líquida. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) apresenta o potencial padrão de oxidação ($E^\circ=2,80 \text{ V vs. ENH}$) superior aos oxidantes citados, por esse motivo seu uso tem sido cada vez mais frequente e denominado como Processo Oxidativo Avançado (POA) (HUANG; DONG; TANG, 1993).

A constante de velocidade da reação do radical $\bullet\text{OH}$ com compostos orgânicos presentes na água também apresenta valores superiores aos oxidantes comerciais. O radical $\bullet\text{OH}$ pode ser de um milhão a um bilhão de vezes mais reativo que o ozônio, como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Constante de velocidade para reação do O_3 e $\bullet\text{OH}$ com alguns compostos orgânicos presentes em água.

Composto	Constante de velocidade ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
	O_3	$\bullet\text{OH}$
Aromáticos	$1\text{-}10^2$	$10^8\text{-}10^{10}$
Ácidos carboxílicos	$10^{-3}\text{-}10^{-2}$	$10^7\text{-}10^9$
Nitrogênio Orgânico	$10\text{-}10^2$	$10^8\text{-}10^{10}$
Fenóis	10^3	$10^9\text{-}10^{10}$

Fonte: Adaptado de EPA (2001)

Os POAs foram primeiramente estudados para aplicação em processos de tratamento de água, mas devido ao potencial de oxidação e a elevada constante de velocidade de reação do radical $\bullet\text{OH}$, esses processos passaram a ser aplicados no tratamento de efluentes, inclusive em lixiviados (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; DENG, 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993).

A produção dos radicais $\bullet\text{OH}$ ocorre a partir das reações de oxirredução dos oxidantes na presença de catalisadores e/ou algum tipo de radiação, em processos que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os oxidantes geralmente utilizados são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ozônio (O_3), o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO_2), os catalisadores são metais férricos e/ou radiação que pode ser originada dos raios ultravioletas (UV) ou do ultrassom (US), a escolha é dependente do comprimento de onda que o oxidante é capaz de absorver (HUANG; DONG; TANG, 1993). A Tabela 13 apresenta as algumas possibilidades de POAs.

Tabela 13. Processos Oxidativos Avançados aplicados em lixiviados de aterro sanitário.

Processos Homogêneos		Processos heterogêneos	
Sem radiação	Com radiação	Sem radiação	Com radiação
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/UV	Fenton ZVI ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0$)	$\text{ZnO}/\text{O}_2/\text{UV}$
Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
Fenton like ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$)	Foto-Fenton		$\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
Eletro-Fenton	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: (HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; WANG et al., 2003; WISZNIOWSKI et al., 2006).

A aplicação dos POAs em lixiviados é bastante promissora, especialmente na remoção da matéria orgânica recalcitrante. A Tabela 14 traz a eficiência alcançada por alguns processos, sendo os intervalos de valores obtidos através das revisões de literatura realizadas por Deng (2009), Kurniawan et al. (2006b), Renou et al. (2008) e Wang et al. (2003).

Tabela 14. Remoção da matéria orgânica recalcitrante em lixiviados maduros com a aplicação de Processos Oxidativos Avançados.

Referências	Processos Oxidativos Avançados – Remoção de DQO (%)					
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ UV	Fenton	Foto-Fenton
Deng (2009)	18 a 78	31 a 83	57 a 92	N.A	35 a 90	N.A
Kurniawan et al. (2006b)	28 a 50	54	56 a 90	72 a 89	52 a 85	20 a 70
Renou et al. (2008)	40 a 97	47 a 63	22 a 99	N.A	14 a 75	70 a 78
Wang et al. (2003)	28 a 97	47 a 63	22 a 99	N.A	45 a 75	70 a 78

N.A – Não apresentou.

O amplo intervalo na eficiência da remoção da matéria orgânica pode ser justificado pela variação nas dosagens dos reagentes empregados e em função da variabilidade característica dos lixiviados, principalmente na concentração inicial da matéria orgânica.

Ainda deve-se ressaltar que os mecanismos de remoção dos compostos orgânicos por meio dos POAs podem ser múltiplos, não apenas a oxidação pelos radicais •OH, mas também outros mecanismos como a coagulação na aplicação do processo Fenton, a oxidação pelo ozônio e a fotólise direta nos processos irradiados (DENG, 2009).

A partir da bibliografia foi possível listar as principais vantagens e desvantagens dos POAs aplicados em efluentes (ABBAS et al., 2009; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; GAO et al., 2015; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; RENOUE et al., 2008; WANG et al., 2003). As principais vantagens observadas foram:

- Elevado potencial padrão de oxidação e baixa seletividade do radical •OH;
- Modificação química dos compostos presentes, não apenas mudança de fase;
- Mineralização de alguns compostos orgânicos;
- Transformação de compostos orgânicos recalcitrantes em compostos biodegradáveis;
- Menor consumo de energia que outros processos físico-químicos.

As principais desvantagens:

- Complexidade operacional e custo elevado em alguns processos;
- Alguns reagentes podem apresentar periculosidade para os operadores;
- Alguns compostos não são oxidados pelos radicais hidroxila, como o nitrogênio amoniacal;
- Reação do radical $\bullet\text{OH}$ com íons presentes nos efluentes;
- Os subprodutos gerados na oxidação podem ser tóxicos;
- Produção de lodo em alguns casos, como no uso do processo Fenton;
- O radical $\bullet\text{OH}$ apresenta o tempo de vida curto, impedindo seu armazenamento.

Os POAs não são indicados para efluentes com concentração de matéria orgânica (DQO) acima de 5.000 mg/L (PERA-TITUS et al., 2004). Neste caso a dosagem de reagentes torna-se muito elevada, onerando o sistema e apresentando efeitos colaterais, como a formação de subprodutos e maior produção de lodo. Essa situação é pertinente aos lixiviados e deve ser levada em consideração, especialmente na aplicação do processo Fenton. Almeida et al. (2015) estudaram a oxidação de corantes e observaram que os subprodutos eram recalcitrantes e não foram mineralizados pelo radical hidroxila.

A elevada concentração de íons em efluentes como os lixiviados não pode ser desconsiderada. A reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ com estes íons reduz a concentração dos radicais disponíveis para a oxidação dos compostos desejados. No lixiviado de aterro sanitário deve-se atentar à presença dos cloretos, carbonatos e bicarbonatos, sendo a concentração dos dois últimos relacionados com a alcalinidade do efluente (DENG, 2009; KURNIAWAN et al., 2006b WANG et al., 2003).

As desvantagens dos POAs podem ser minimizadas com a combinação destes com outros processos físico-químicos ou com processos biológicos, sendo que esta última combinação pode ser aplicada em qualquer ordem. O pré-tratamento biológico permite a remoção de nutrientes e de íons, a aplicação dos POAs como pré-tratamento permite a transformação de compostos orgânicos recalcitrantes em compostos biodegradáveis, com menor massa molecular, beneficiando os pós-tratamentos biológicos.

Independente da ordem, a combinação dos POAs com processos biológicos acarreta maior remoção da matéria orgânica, menor formação de subprodutos e menor consumo de reagentes químicos (ABBAS et al., 2009; DENG,

2009; DEWIL et al., 2017; GAO et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2006b; OTURAN e AARON, 2014; WANG et al., 2003; WISZNIOWSKI et al., 2006).

3.5. PROCESSO FENTON APLICADO EM LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO

O processo Fenton é um processo oxidativo avançado (POA) em que a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ocorre através da reação entre os sais ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta reação leva o nome do primeiro pesquisador a estudá-la, Henry J. H. Fenton, em 1894 (FENTON, 1894). No entanto, ela só despertou o interesse após Haber e Weiss conseguirem demonstrar o poder oxidante do radical $\bullet\text{OH}$, em 1934 (BIGDA, 1995; BRILLAS et al., 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; NEYENS e BAEYENS, 2003; OTURAN e AARON, 2014; PERA-TITUS et al., 2004; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010; WALLING, 1975; WANG et al., 2003).

A forma mais comum do processo Fenton pode ser classificada como um POA homogêneo, com o peróxido de hidrogênio e os sais de ferro misturados no meio reacional. Os estudos sobre este processo aplicado em lixiviados de aterro sanitário têm se intensificado desde o início da década de 2000.

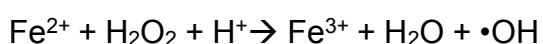
A reação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio para a formação do radical $\bullet\text{OH}$ é apresentada na Equação 01, onde o H_2O_2 é catalisado pelo Fe^{2+} favorecendo a produção do radical $\bullet\text{OH}$. O H_2O_2 também atua como agente oxidante, promovendo a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e sendo reduzido a OH^- (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; NEYENS e BAEYENS, 2003; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010; WALLING, 1975).



$$k_1 = 40\text{-}80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Eq.01

A Equação 02 apresenta as relações estequiométricas da Equação 01, a presença dos íons H^+ indica que a reação de Fenton deva ocorrer em meio ácido para que não haja a precipitação dos íons de ferro (BIGDA, 1995; BRILLAS et al., 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; WALLING e GOOSEN, 1973).



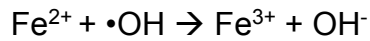
Eq.02

As reações desencadeadas pela reação da Equação 01 estão apresentadas nas equações 03 a 07 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014;

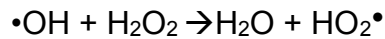
BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; KURNIAWAN et al., 2006b; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010):



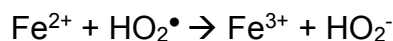
$$k_3 = 0,001-0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 03}$$



$$k_4 = (3,0-4,3) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq.04}$$



$$K_5 = (1,2-4,5) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq.05}$$



$$K_6 = (0,72-1,5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq.06}$$



$$K_7 = (0,33-2,1) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq.07}$$

As reações da Eq. 01 e da Eq. 03 ocorrem simultaneamente, mas como a constante de velocidade da Eq. 01 ($40 \text{ a } 80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) é superior à da Eq. 03 ($0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) os íons ferrosos (Fe^{2+}) são consumidos mais rapidamente do que gerados, portanto, a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ é maior que de radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$). O radical $\text{HO}_2\bullet$ apresenta menor poder oxidante ($1,65 \text{ V vs ENH}$) que o radical $\bullet\text{OH}$ ($2,80 \text{ V vs ENH}$), logo, para maior eficiência do processo de oxidação deve-se favorecer as condições do meio para que ocorra a reação da Eq. 01 (BRILLAS et al., 2009).

As reações apresentadas nas equações 04 a 07 indicam a reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$ com os próprios reagentes de Fenton e devem ser evitadas, pois diminuem a disponibilidade destes radicais para reagirem com a matéria orgânica (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; HUANG, DONG e TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; NEYENS e BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010; WALLING, 1975).

O processo Fenton, apesar de envolver reagentes baratos e de fácil aplicação, deve seguir uma sequência de etapas para que a remoção da matéria orgânica em lixiviados alcance elevada eficiência. As etapas a serem seguidas são (BAUTISTA et al., 2008; BIGDA, 1995; DENG e ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004; LI et al., 2010; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010):

- ajuste do pH reacional anterior ao início das reações;
- adição dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} ;
- formação dos radicais $\bullet\text{OH}$;

- oxidação da matéria orgânica por parte dos radicais;
- neutralização seguida de coagulação e floculação; e
- sedimentação do lodo.

O tempo de reação do processo é contado a partir do momento da adição dos reagentes e engloba a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e a oxidação dos compostos orgânicos presentes. Por fim, o efluente ainda deve ser neutralizado, objetivando-se interromper a oxidação e promover a adequação do efluente tratado aos parâmetros de lançamento em corpos hídricos e, quando houver, aos processos de tratamentos subsequentes.

Durante e logo após a neutralização da solução, dependendo da concentração dos íons Fe^{3+} e OH^- presentes, é possível que haja formação de precipitados e lodo. Sendo assim, o tratamento deve ser completado com as etapas de floculação e sedimentação, para a separação do lodo produzido.

A literatura aponta que a aplicação do processo Fenton em lixiviados maduros tem obtido eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante superior a 60%, além da remoção de cor do efluente, aumento da sua biodegradabilidade e redução da massa molecular dos compostos não mineralizados (BAUTISTA et al., 2008; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2009; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010; WANG et al., 2003; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Outras vantagens observadas são o baixo custo dos reagentes, a simplicidade e praticidade em sua aplicação. Destaca-se ainda que o H_2O_2 pode ser catalisado pelos íons de ferro em processos que não envolvam radiação, com redução nos gastos com energia e a inexistência de limite para a transferência de massa (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BIGDA 1995; BRILLAS et al., 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; OTURAN e AARON, 2014).

Contudo, a aplicação do processo Fenton apresenta como principais desvantagens a necessidade de redução do pH do meio, a grande quantidade de reagentes empregados e a produção de grande volume de lodo rico em ferro (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHART, 2006; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; NEYENS e BAEYENS, 2003; OTURAN e AARON, 2014; WISZNIOSWKI et al., 2006).

Outras desvantagens observadas são o aumento na concentração dos sulfatos no efluente tratado (WISZNIOSWKI et al., 2006), a menor constante de velocidade de reação em temperatura inferior a 18° C (DENG e ENGLEHART, 2006) e a corrosividade e periculosidade dos reagentes (BAUTISTA et al., 2008; GOGATE e PANDIT, 2004; OTURAN e AARON, 2014).

Alguns compostos orgânicos presentes nos lixiviados apresentam resistência à oxidação do radical $\bullet\text{OH}$, destacando-se os ácidos carboxílicos, geralmente encontrados em lixiviados ácidos. Além do mais, a oxidação parcial de alguns compostos orgânicos presentes nos lixiviados pode levar à formação de subprodutos tóxicos (BIGDA, 1995; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004; PIGNATELLO et al., 2006).

O processo Fenton também tem se mostrado pouco eficiente na remoção do N-Amônia em lixiviados maduros (DENG e ENGLEHART, 2006; DENG, 2009; MORAVIA et al., 2013; MOREIRA et al., 2015). Considerando que a concentração dos compostos nitrogenados nestes efluentes é elevada, outros processos devem ser combinados para que o sistema de tratamento os remova. (DENG e ENGLEHART, 2006; DENG, 2009; KURNIAWAN et al., 2006b).

Apesar de existir uma série de publicações, este processo ainda é pouco empregado em escala real, fato que pode ser justificado pelas desvantagens apresentadas acima, somadas a complexidade e variabilidade dos lixiviados.

Considerando a elevada eficiência do processo na remoção da matéria orgânica, há dois caminhos que podem ser seguidos para minimizar as desvantagens: a combinação com processos eletro e fotoquímicos ou o aprofundamento dos estudos sobre os fatores envolvidos nesse processo e a relação com as características dos lixiviados, que é o objetivo do presente trabalho.

A formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ na reação de Fenton não depende apenas da concentração dos reagentes adicionados (H_2O_2 e Fe^{2+}), outros fatores também devem ser considerados, que podem ser agrupados em (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2009; GOGATE e PANDIT, 2004; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010):

- Intervalo de pH do meio reacional;
- Dosagem e características dos reagentes;
- Condições operacionais;

- Características físico-químicas dos lixiviados a serem tratados.

3.5.1. Intervalo de pH do meio reacional

O poder oxidante do radical $\bullet\text{OH}$ é alterado em função do pH do meio, variando de $E_{\text{pH}0}=2,80\text{V}$ a $E_{\text{pH}14}=1,95\text{V}$, em relação aos valores do eletrodo de referência ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio (KIM e VOGELPOHL, 1998). O aumento do pH reduz o poder oxidante do radical, entretanto, outras características das reações e do meio reacional também são alteradas e devem ser analisadas.

A máxima atividade catalítica da reação de Fenton ocorre em pH no intervalo de 3,0 a 4,0 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BIGDA, 1995; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; NEYENS e BAEYENS, 2003; OTURAN e AARON, 2014). Este fenômeno é atribuído à hidrólise progressiva do íon férrico, que fornece uma superfície ativa para o contato com o H_2O_2 , catalisando a decomposição do H_2O_2 para a produção de mais radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$ (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Para valores de pH inferior a 2,0, há redução na velocidade de decomposição do H_2O_2 e menor reatividade entre esse reagente e os íons de ferro, o que pode acarretar menor produção de radicais $\bullet\text{OH}$. Além disso, em valor de pH muito ácido o excesso dos íons H^+ podem reagir com os radicais $\bullet\text{OH}$ e diminuir os radicais disponíveis para a oxidação da matéria orgânica (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; DENG e ENGLEHARDT, 2006; KURNIAWAN et al., 2006b).

Ainda na faixa de pH 2,0, outro fenômeno que pode ser observado é a precipitação dos ácidos húmicos. Caso haja a separação do lodo gerado, essa precipitação pode ser considerar como uma etapa do processo de tratamento, todavia, na ausência da separação, o aumento do pH do meio em processos subsequentes pode solubilizar novamente estes compostos (RIVAS et al., 2004; SILVA et al., 2013c).

Em revisão da literatura, Deng e Englehardt (2006) apontam as principais desvantagens da aplicação do reagente de Fenton em intervalo de pH acima de 2,0 a 4,0: redução da constante de velocidade da reação entre o H_2O_2 e os íons de ferro devido à falta dos íons H^+ , decomposição do H_2O_2 em água, formação do hidróxido de ferro, presença dos carbonatos (HCO_3^- e CO_3^{2-}) e a redução na quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ disponíveis.

A solubilidade dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é alterada em função do pH. Os íons Fe^{2+} tendem a precipitar somente a partir do pH 8,5, ao passo que os íons Fe^{3+} tendem a se precipitar a partir do pH igual a 3,2, formando o hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARTD, 2006; KANG e HWANG, 2000; KIM e VOGELPOHL, 1998; KURNIAWAN et al., 2006b; PIGNATELLO et al., 2006; RIVAS et al., 2004).

Logo, a alteração da solubilidade dos íons de ferro em função do pH do meio implica no mecanismo químico predominante na remoção da matéria orgânica. A oxidação é predominante em pH menor que 4,0, acima desse valor a coagulação pode ocorrer e sua participação se torna cada vez maior com o aumento do pH. Próximo ao pH 7,0, praticamente toda a matéria orgânica presente é removida por coagulação (DENG e ENGLEHARTD, 2006; DENG, 2007; GOI et al., 2010; KANG E HWANG, 2000; LAU et al., 2001; Wu et al., 2010a).

A coagulação no processo Fenton colabora com a eficiência na remoção de matéria orgânica, entretanto, quanto maior a participação deste mecanismo, maior será a produção de lodo. O equilíbrio entre esses processos depende também da razão molar dos reagentes empregados e será discutida em 3.5.2.

Em uma busca sistemática, usando o código de busca (*“landfill leachate” AND (Fenton*) AND (sludge) NOT (bio*)*) e consultando as bases de dado *Scopus*, *Web of Science* e *Compendex*, foram selecionados 14 artigos com a aplicação do processo Fenton em lixiviados de aterros sanitários e apresentados na Tabela 15. Os valores de pH estudados pela literatura consultada ficaram entre 2,8 e 4,0, mesmo em processos de Fenton eletroquímicos e fotoquímicos, em convergência com o apresentado no início do presente tópico (da COSTA et al., 2018; GOMES et al., 2018; POBLETE e PEREZ, 2020; SANCHIS et al., 2018; SILVA et al., 2017).

Deve-se também analisar o comportamento do pH do meio ao longo do tempo de reação, durante a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e a oxidação da matéria orgânica. Deng (2007) aplicou o reagente de Fenton para diferentes valores iniciais de pH (3,0, 5,0 e 8,0) e verificou que independentemente do pH inicial, o pH final do meio reacional manteve-se entre 2,3 e 2,5. Goi et al. (2010) também aplicaram Fenton em pH na faixa alcalina e observaram a redução do valor inicial de 8,1 para 3,3, após 24 horas de reação. Silva et al. (2013b) observaram que ao final da reação de oxidação, o pH do meio apresentou valor igual a 2,4, para um valor inicial de 2,8.

Tabela 15. Valores iniciais de pH para o meio reacional adotados pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.

Referência	Tipo de Processo Fenton	pH inicial
Huang et al. (2019)	Convencional	3,0
Iskander et al. (2019)	Convencional	3,0
Kattel et al. (2016)	Convencional c/ reuso	3,0
Kochany e Lipczynska-Kochany (2009)	Convencional	3,5
Liu et al. (2015)	Convencional	4,0
Luo et al. (2019)	Eletro-Fenton	3,2
Morais e Zamora (2005)	Foto-Fenton	2,8
Moravia et al. (2011)	Convencional	3,8
Moreira et al. (2015)	Foto-Eletro-Fenton	2,8
Silva et al. (2013a)	Foto-Fenton	2,8
Silva et al. (2013b)	Foto-Fenton	2,8
Silva et al. (2013c)	Foto-Fenton	2,8
Wu et al. (2010b)	Convencional	3,7
Wu et al. (2011)	Convencional	3,5

A redução do pH reacional durante a aplicação do reagente de Fenton em lixiviados ocorre pela formação de ácidos orgânicos, produtos da oxidação parcial das moléculas orgânicas recalcitrantes (DENG, 2007; SILVA et al., 2013b; ZHOU e ZHANG, 2017). Silva et al. (2013b) cita a formação dos ácidos oxálico, fórmico, pirúvico e malônico. Deng (2007) acrescenta que a redução do pH reacional também pode ser resultado da liberação do gás carbônico (CO_2) durante a mineralização dos compostos e a possibilidade de dissolução desse gás, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). A hidrólise dos reagentes fonte de ferro também podem contribuir para a redução do pH.

Os resultados e as justificativas apresentadas acima sinalizam que a condição de pH ácido do meio pode ser atingida sem a necessidade de uma intervenção externa, diferentemente do que indica o levantamento bibliográfico apresentado até esse ponto do trabalho. Nesse sentido, observa-se desde o final da década de 2010 trabalhos que aplicaram o reagente de Fenton em meio reacional neutro ou levemente alcalino, alcançando resultados satisfatórios.

Amiri e Sabour (2014) utilizaram valor de pH próximo a neutralidade (5,7), mesmo assim, obtiveram aproximadamente 70% da remoção de matéria orgânica medida na forma de DQO. Koc-Jurczyk e Jurczyk (2015) obtiveram remoção de até 58,3% da DQO de lixiviado com a aplicação do processo Fenton sem o ajuste prévio do pH, cujo valor inicial era de 8,57. Goi et al. (2010) apresentaram resultados com a remoção de até 70% da DQO mesmo sem alterar o pH inicial do lixiviado, que

apresentava valor de 8,1. A possibilidade de utilização de pH próxima a neutralidade pode trazer algumas vantagens ao processo de tratamento, como a redução no consumo de ácido e menor concentração de sulfatos e cloretos no efluente tratado.

Wu et al. (2011) observaram em um sistema de tratamento de lixiviado, formado por SBR (*Sequence batch reactor*), coagulação, processo Fenton e BAF (*biological aerated filter*), que a concentração de sulfatos passou de 48,1 mg/L no efluente bruto para 1.987,2 mg/L no tratado. Os autores explicaram que esse aumento ocorreu devido ao uso de ácido sulfúrico para a redução do pH do meio, que foi realizado no início do processo. Essa situação também foi observada por Iskander et al. (2019), Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) e Wisznioswki et al. (2006).

Moreira et al. (2015) corrobora com essa questão afirmando que o excesso de sulfato pode reagir com os radicais e reduzir a eficiência do processo. Silva et al. (2013b) acrescenta que mesmo optando-se pelo uso do ácido clorídrico, haverá aumento na concentração de cloretos, que também podem reagir com os radicais disponíveis.

Diante do que foi apresentado nesse subitem, nota-se que há uma linha de estudo acerca do pH do meio, que ainda deve ser aprimorada. A complexa matriz dos lixiviados, com a presença de vários compostos orgânicos e inorgânicos em elevada concentração, pode interferir na reação em função do pH.

3.5.2. Dosagem dos reagentes

A eficiência na remoção da matéria orgânica dissolvida nos lixiviados depende da disponibilidade dos radicais $\bullet\text{OH}$, gerados de acordo com a reação mostrada na Equação 01. De maneira geral, o aumento de ambos os reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) promove maior formação de radicais $\bullet\text{OH}$, entretanto, outros fatores devem ser verificados (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; HUANG, DONG e TANG, 1993; PIGNATELLO et al., 2006; SINGH e TANG, 2013; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Primeiramente, deve-se observar as demais reações desencadeadas pela reação da Equação 01, apresentadas entre as Eq. de 03 a 07. Estas reações ocorrem quando não há substrato para reagir com os radicais $\bullet\text{OH}$, em casos de superdosagens. Dessa forma há o consumo dos radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em menor

eficiência na oxidação da matéria orgânica e maior produção de lodo (HUANG, DONG e TANG, 1993). Logo, reforça-se a importância da correta dosagem do H_2O_2 e Fe^{2+} .

O H_2O_2 em excesso pode reagir com o próprio radical $\bullet\text{OH}$ formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), como apresentado na Equação 05. Além da menor disponibilidade dos radicais $\bullet\text{OH}$, o radical $\text{HO}_2\bullet$ tem menor poder oxidante (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; DENG, 2009; GOGATE; PANDIT, 2004; KURNIAWAN et al., 2006b; SINGH e TANG, 2013; WU et al., 2010b).

A parcela de H_2O_2 residual, que não reagiu com os sais de ferro, seguirá dissolvido no meio e poderá causar toxicidade a processos biológicos subsequentes ou exercer demanda química de oxigênio (DQO), podendo interferir na adequação do efluente tratado à legislação vigente (DENG; ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004).

Somado a isto, problemas operacionais poderão ser observados. O H_2O_2 em excesso pode liberar o gás oxigênio (O_2) conforme a reação mostrada na Equação 08 (DENG e ENGLEHARDT, 2006; PIGNATELLO et al., 2006; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WALLING, 1975). O desprendimento do oxigênio pode provocar a flotação do lodo ao final do processo de tratamento (LAU, WANG e FANG, 2001; SINGH e TANG, 2013).



Os íons Fe^{2+} em excesso reagem com o radical $\bullet\text{OH}$ e são oxidados nos íons Fe^{3+} (Eq. 04). Por apresentar constante de velocidade de reação ($k_4=3,0$ a $4,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) superior a constante da reação da Eq. 01 ($k_1=40$ a $80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a reação da Eq. 04 será predominante e haverá perda de radicais efetivos (HUANG; DONG; TANG, 1993). Diante disso, para se manter a eficiência na remoção dos compostos orgânicos, um ciclo vicioso é criado, com a necessidade de adição de maior dosagem de íons ferrosos (BRILLAS et al., 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; OTURAN e AARON, 2014; PIGNATELLO et al., 2006).

Os íons férricos em excesso reagem com os radicais $\bullet\text{OH}$ gerando o radical $\text{HO}_2\bullet$, com menor poder oxidante (Eq. 03). Os íons Fe^{3+} ainda promovem aumento na salinidade e condutividade do efluente, além do mais, se precipitam e podem aumentar a produção de lodo ao final do processo de tratamento (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BOLOBAJEV et al., 2014; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; DENG, 2009; KATTEL et al., 2016; SINGH e TANG, 2013).

A dosagem ideal de cada reagente deve ser definida em função da estequiometria das reações apresentadas nas Equações 01 e 02, da concentração de matéria orgânica a ser removida, das características dos lixiviados e dos custos envolvidos.

Kang e Hwang (2000) definiram teoricamente, através da estequiometria, que uma dosagem de 1.000 mgH₂O₂/L seria suficiente para remover por oxidação 470,6 mgDQO/L. Esta relação é bastante citada pela literatura, entretanto, a complexidade e a variabilidade das características dos lixiviados impede que haja dosagens fixas dos reagentes.

Singh e Tang (2013), em uma revisão sistemática da literatura, verificaram a relação das dosagens dos reagentes em função da concentração inicial de matéria orgânica dos lixiviados, medida na forma de DQO. Os autores encontraram o intervalo de dosagem de 0,01 a 14,9 mgFe²⁺/mgDQO, com mediana igual 0,9 mgFe²⁺/mgDQO, e intervalo de 0,01 a 73,1 mgH₂O₂/mgDQO, com mediana igual a 1,2 mgH₂O₂/mgDQO.

O estudo das dosagens adequadas dos reagentes não deve ocorrer de forma individual, a razão molar H₂O₂/Fe⁺² também deve ser analisada. Devido ao efeito coagulante dos íons de ferro e a precipitação dos íons férricos a partir do valor de pH 3,2, quanto menor a razão H₂O₂/Fe⁺², maior será a participação da coagulação na remoção total de matéria orgânica. O inverso é verdadeiro, maior será a oxidação quanto maior for a razão molar (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG, 2007; GOI et al., 2010; KANG E HWANG, 2000; KOC-JURCZYK et al., 2015; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WU et al., 2010b).

Wu et al. (2010b), em análise estatística, confirmaram o efeito positivo da [Fe²⁺] para remoção por coagulação e o efeito positivo da [H₂O₂] na remoção de DQO por oxidação. Deng (2007) e Wu et al. (2010b) apontam que a razão [H₂O₂]/[Fe²⁺]=3,0 é o ponto de equilíbrio para os mecanismos de oxidação e coagulação na remoção da matéria orgânica presente nos lixiviados. Para valores abaixo de 3,0 a coagulação tem maior efeito, quando a razão estiver acima deste valor a oxidação prevalecerá.

Juntamente com as dosagens dos reagentes, o ponto de saturação destes também deve ser analisado. A partir desse ponto, o aumento na dosagem leva a um pequeno ganho de eficiência, gerando gastos desnecessários ao sistema de tratamento e acarretando os efeitos colaterais já mencionados (AMIRI e SABOUR,

2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG, 2007, KANG e HWANG, 2000, LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WU et al., 2010b).

A Tabela 16 apresenta alguns valores de saturação para os reagentes de Fenton, aplicados em lixiviados com diferentes concentrações iniciais de matéria orgânica, medida na forma de DQO. As referências apresentadas indicam apenas os processos convencionais, sem o uso de eletrólise ou fotólise.

Tabela 16. Ponto de saturação dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} adotados pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.

Referência	DQOo (mg/L)	Ponto de saturação $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	Ponto de saturação $[\text{Fe}^{2+}]$ mM	Razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$
Amiri e Sabour (2014)	11.260	N.D	150	17,7
Biglarijoo et al. (2017)	18.725	N.D	150	20,0
Deng (2007)	1.200	N.D	N.D	3,0
Hermosilla et al. (2009)	1.498 – 2.072	N.D	N.D	2,0
Kang e Hwang (2000)	1.200 – 1.500	N.D	1,80	N.D
Li et al. (2010)	570 – 585	N.D	12	2,4
Wu et al. (2010b)	4.284	240	100	2,4

*N.D – não determinado.

Entende-se que os pontos de saturação devem ser obtidos através de análises estatísticas. Dos trabalhos relacionados na Tabela 16, apenas Deng (2007) e Kang e Hwang (2000) não citaram a técnica estatística empregada, entretanto, são autores bastante citados pela literatura.

Em relação aos valores apresentados, observa-se uma grande variação, com $[\text{Fe}^{2+}]$ entre 1,80 e 150 mM e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 2,0 e 20,0. Singh e Tang (2013) também observaram esta variação e reportaram a razão molar entre 0,5 e 60,7. A variabilidade das características dos lixiviados pode justificar esta situação, o que ratifica a dificuldade em padronizar a dosagem dos reagentes.

Os reagentes devem ser adicionados separadamente, sendo recomendado primeiro a adição do íon Fe^{2+} , geralmente na forma do sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) granular, seguido da adição do H_2O_2 , geralmente em solução de 30% v/v (AMIRI e SABOUR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BIGLARIJOO et al., 2017; BIGDA, 1995; DENG e ENGLEHARDT, 2006; ISKANDER et al., 2019; WU et al., 2010b). Bigda (1995) recomenda que o sulfato ferroso seja adicionado apenas quando o meio reacional já estiver em pH ácido, a fim de evitar a precipitação dos íons de ferro. Além disso, o autor também recomenda que o pH seja novamente verificado antes da adição do peróxido de hidrogênio.

A adição dos reagentes em uma única dose pode gerar os efeitos da superdosagem no ponto de aplicação, desta forma, recomenda-se que a dosagem a ser empregada seja distribuída ao longo do tempo de reação (BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Deng (2007) concluiu que a adição dos reagentes em nove etapas aumentou a eficiência da remoção de DQO por oxidação de 18 para 24% e a remoção total de 46 para 56%. Entretanto, levando em consideração a remoção total de DQO, o fracionamento em 6 etapas forneceu o melhor valor, 61% de remoção de DQO, para uma concentração inicial de 1.200 mg/L.

Zhang, Choi e Huang (2005) também observaram ganho de eficiência na remoção da matéria orgânica com a dosagem dos reagentes em etapas. Em uma única etapa de dosagem os autores constaram a remoção de 60%, medida em DQO, enquanto para a dosagem em 5 etapas, a remoção foi superior a 70%. Goi et al. (2010) testaram a aplicação do processo Fenton em várias condições e em todas elas eles observaram ganho de eficiência com a divisão da dosagem em três etapas.

No tópico 3.5.5 os fatores envolvidos na aplicação do processo Fenton serão novamente discutidos, mas à luz da análise estatística, visando avaliar se estes apresentam interferência significativa no processo. Portanto, o aumento de eficiência na remoção da matéria orgânica em função do fracionamento dos reagentes pode não ser estatisticamente significativo, entretanto, os efeitos operacionais devem ser considerados, como a redução na formação de espuma durante do tempo de reação e a melhor distribuição dos reagentes.

Apesar da constante de velocidade de reação do Fe^{3+} sobre o H_2O_2 ser menor que a do íon Fe^{2+} e gerar um radical menos oxidante (PIGNATELLO et al., 2006), é possível encontrar na literatura a escolha dos íons férricos para o desencadeamento das reações de Fenton. Essa adaptação ao processo Fenton é conhecida como *fenton-like* (BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006).

Outras adaptações são apresentadas em estudos mais recentes, destacando-se a utilização dos processos eletroquímicos e fotoquímicos juntamente com o processo Fenton, com o principal objetivo de reduzir a dosagem dos íons de ferro (HERMOSILLA et al., 2009; MOHAJERI et al., 2010).

Alguns trabalhos indicam que o ferro presente no próprio lixiviado pode ser utilizado como reagente de Fenton. Os lixiviados maduros, em geral, apresentam pequena concentração de metais pesados, uma vez que parte desses

metais se precipitam nas células onde a fração orgânica aterrada encontra-se em estágio de degradação mais avançado. Apesar disso, nestes lixiviados é possível identificar certa concentração de ferro total, como é possível observar na Tabela 17.

Tabela 17. Concentração média ou intervalo de valor para a concentração de ferro total em lixiviados maduros.

Referência	Ferro total (mg/L)
Goi et al. (2010)	112,00
Hermosilla et al. (2009)	12,99
Kochany e Lipczynska-Kochany (2009)	56,20
Lopez et al. (2004)	2,70
Morais e Zamora (2005)	13,21
Moravia et al. (2013)	2,20 – 11,36
Moreira et al. (2015)	2,20 – 2,80
Silva et al. (2013c)	4,80
Souto (2009)	0,01 - 720
Wu et al. (2011)	28,6

Destaca-se os valores obtidos por Souto (2009). O autor fez um extenso levantamento dos parâmetros observados em lixiviados de 55 aterros sanitários no território brasileiro, sendo que o amplo intervalo registrado é reflexo da variabilidade das características destes lixiviados.

Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) aproveitaram-se da concentração de 56 mg/L de ferro total do lixiviado testado e adicionaram apenas o H_2O_2 , há uma razão molar $[H_2O_2]/Fe_{total}$ de aproximadamente 19:1 (650 mg H_2O_2 /L). A reação ocorreu sob pH=3,5, durante 60 minutos, agitação constante e alcançou remoção de 66% da matéria orgânica na forma de DQO (DQO₀=5.700 mg/L).

Morais e Zamora (2005) utilizaram o planejamento fatorial para analisar quais fatores (pH, $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$) seriam significativos à aplicação do foto-Fenton. Os autores concluíram que a concentração de íons ferrosos não foi significativa e justificaram o resultado em função presença de ferro no efluente bruto (13,2 mg/L), que acabou sendo utilizado durante a reação.

3.5.3. Condições operacionais

Além do pH, outras condições operacionais podem afetar a eficiência da aplicação do processo Fenton, como o tempo de reação, a velocidade de agitação da mistura, o tempo de sedimentação após o fim da reação, a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido do meio (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR,

2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2009; GOGATE e PANDIT, 2004; KURNIAWAN et al., 2006b; LI et al., 2010; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

A literatura considera o tempo de reação como o intervalo entre a adição dos reagentes e a neutralização do meio. Portanto, engloba a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e a oxidação da matéria orgânica. A coagulação é favorecida em pH próximo ao neutro, logo, ela ocorre principalmente após a neutralização do meio, no período destinado a sedimentação do efluente.

A Tabela 18 apresenta algumas condições operacionais na aplicação do processo Fenton convencional em lixiviados de aterros sanitários, sendo elas: tempo de reação, velocidade de agitação, pH de neutralização e tempo de sedimentação.

Tabela 18. Condições de operação adotadas pela literatura consultada na aplicação de processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário.

Referência	Tempo de reação	Velocidade de agitação	pH de neutral.	Tempo de sediment.
Amiri e Sabour (2014)	30 min	175 rpm	7,0	60 min
Biglarijoo et al. (2017)	90 min	175 rpm	8,0	60 min
Deng (2007)	120 min	N.I	8,0	90 min
Goi et al. (2010)	24 h	N.I	8,0	24 h
Hermosilla et al. (2009)	60 min	N.I	8,0	Não houve
Iskander et al. (2019)	150 min	800 rpm	6,5	30 min
Kang e Hwang (2000)	180 min	N.I	N.I	<20% de lodo
Kattel et al. (2016)	24 h	N.I	8,0	19 a 24h
Li et al. (2010)	330 min	N.I	7,5	60 min
Liu et al. (2015)	180 min	200 rpm	8,0	180 min
Lopez et al. (2004)	120 min	N.I	N.I	N.I
Moravia et al. (2013)	28 min	115 rpm	7,0	120 min
Rodrigues (2013)	120 min	120 rpm	7,0	60 min
Santin Gusmam et al. (2015)	20 min	250 / 30 rpm	N.I	120 min
Wu et al. (2010b)	120 min	N.I	8,0	30 min
Zhang et al. (2009)	180 min	1.750	N.I	N.I

Neutral. – neutralização; Sediment. – sedimentação / N.I – não informado

De maneira geral, o tempo de reação encontra-se no intervalo de 60 a 180 minutos. Entretanto, alguns autores, como Amiri e Sabour (2014) e Moravia et al. (2013), alcançaram, respectivamente, remoção de 70,6 e 63,0% da DQO com o tempo de reação de 30 e 28 minutos.

A definição do tempo de reação também deve considerar a variabilidade nas características dos lixiviados e a possibilidade de distribuição da

dosagem dos reagentes ao longo do tempo de reação. Os resultados satisfatórios obtidos para um menor tempo de reação podem estar relacionados a matriz menos complexa dos lixiviados estudados. Contudo, essa condição deve ser sempre aperfeiçoada, pois quanto menor o tempo de reação, menor o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) do processo, resultando no menor volume dos reatores.

A maior parte das pesquisas sobre o processo Fenton são realizadas em escala de bancada e acabam utilizando agitadores magnéticos para a mistura do meio, sem registro ou controle da rotação utilizada. Como pode ser observado na Tabela 18, para as pesquisas que apresentaram controle de agitação, os valores utilizados geralmente estiveram no intervalo entre 100 e 200 rpm.

Após a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e a oxidação da matéria orgânica, as reações devem ser interrompidas com a neutralização do meio, para valores de pH entre 7,0 e 8,0, preparando o efluente para os próximos processos de tratamento. A neutralização somada a precipitação dos íons de ferro resulta na coagulação da matéria orgânica que não foi removida pela oxidação e na produção de lodo, que deve ser separado em um processo de sedimentação (DENG e ENGLEHARDT, 2006; BAUTISTA et al., 2008; GOGATE e PANDIT, 2004; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Por fim, outras condições operacionais ainda são citadas pela literatura, como a temperatura e o oxigênio dissolvido. A reação provocada pelo reagente de Fenton é exotérmica, desse modo, quanto maior a temperatura, maior será a constante de velocidade de reação e de produção dos radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em melhor eficiência do tratamento (BIGDA 1995; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Entretanto, Wu et al. (2010a) concluíram que acima de 60°C o incremento de eficiência na remoção de matéria orgânica foi ínfimo, provavelmente pela diminuição do oxigênio dissolvido somada a auto decomposição do H_2O_2 . Desse modo, os autores avaliaram que aumentar artificialmente a temperatura do meio não é recomendada. Zhang, Choi e Huang (2005) e Rodrigues (2013) também observaram que o controle da temperatura não é necessário e que a temperatura registrada durante a reação é adequada para a produção dos radicais $\bullet\text{OH}$.

A reação apresentada na Eq. 08 indica que o oxigênio dissolvido (OD) mantém a estabilidade do H_2O_2 na produção dos radicais $\bullet\text{OH}$ (DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; UTSET et al., 2000). Nesse sentido, Deng (2007) observou o efeito positivo da aeração do meio, contribuindo para o ganho de eficiência

na remoção da matéria orgânica. Além de garantir o equilíbrio do reagente H₂O₂, a presença do O₂ no meio permite que haja a completa mineralização da matéria orgânica (KIM; VOGELPOHL, 1998; PIGNATELLO et al., 2006).

3.5.4. Características físico-químicas dos lixiviados a serem tratados

Os radicais •OH são pouco seletivos e irão reagir com a maioria das substâncias presentes no meio, independente da complexidade do composto, seja ele orgânico ou inorgânico. O lixiviado é um efluente de matriz complexa, com a presença de várias substâncias em elevadas concentrações que podem reagir com os radicais hidroxila, destacando-se a reação com os íons inorgânicos, agentes quelantes e substâncias húmicas (BADAWY et al., 2013; BRILLAS et al., 2019; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, ROSARIO-MUNIZ e MA, 2012; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; PIGNATELLO et al., 2006; WANG et al., 2003).

Os íons inorgânicos presentes em maiores concentrações em lixiviados maduros são os cloretos, os carbonatos e bicarbonatos, sendo os dois últimos relacionados com a alcalinidade. A concentração desses íons pode ser observada na Tabela 19, que também apresenta o pH e condutividade.

Tabela 19. Características dos lixiviados maduros de aterro sanitário que podem interferir no Processo Fenton.

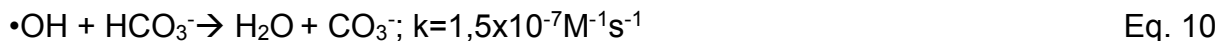
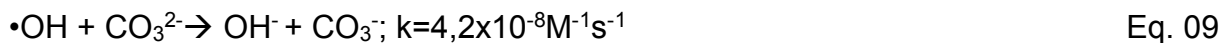
Referência	pH	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Condutividade (ms/cm)	Cloretos (mgCL ⁻¹ /L)
Badawy et al. (2013)	8,5	17.400	N.I	4.325
Deng (2007)	8,2	3.050	8,30	N.I
Goi et al. (2010)	8,1	12.650	27,80	3.770
Hermosilla et al. (2009)	8,5	2.203	8,04	1.335
Iskander et al. (2019)	8,5	N.I	30,63	N.I
Kang e Hwang (2000)	8,7	5.900	N.I	4.500
Kattel et al. (2016)	7,0	2.900	8,70	N.I
Li et al. (2010)	8,2	1.825	N.I	1.175
Lopez et al. (2004)	8,2	21.470	N.I	4.900
Moravia et al. (2013)	8,1 – 8,6	4.791 – 8.089	N.I	2.033 – 2.533
Moreira et al. (2015)	8,2 – 9,0	7.653 – 10.593	21,0 a 23,3	2.220 – 2.780
Rodrigues (2013)	8,2 – 8,5	4.831 – 7.205	N.I	N.I
Silva et al. (2013c)	8,1	17.100	N.I	3.549
Santin Gusmam et al. (2015)	8,4	6.034	N.I	N.I
Wu et al. (2010b)	7,9	6.100	39,2	N.I
Zhang et al. (2009)	6,7	3.500 - 4.600	N.I	N.I

N.I – não informado

Kurniawan et al. (2006b) indicam que a determinação da condutividade dos lixiviados é um parâmetro adequado para indicar a concentração dos íons presentes, visto que a elevada condutividade indica a elevada concentração de íons, que podem reagir com os radicais disponíveis no meio reacional.

Moravia et al. (2013) observaram que após a aplicação do processo Fenton em lixiviado houve a redução de 94,1% da alcalinidade do efluente, atribuída pelos autores a reação do radical hidroxila com os carbonatos e bicarbonatos. Entretanto, eles não mencionaram que a correção do pH do meio que eles realizaram para o valor de 3,8, também pode contribuir para essa redução.

As equações 09 e 10 apresentam as reações entre os íons carbonatos e bicarbonatos com radical $\bullet\text{OH}$ (WANG et al., 2003).



Wu et al. (2011) também registraram a redução da alcalinidade do lixiviado de aproximadamente 200 para 80 mg/L, ao passo que o pH passou de 5,0 para 7,0. Os autores também observaram a redução da condutividade de aproximadamente 10 para 5 ms/cm.

Badawy et al. (2013) avaliaram o efeito da alcalinidade na dosagem do peróxido de hidrogênio em lixiviados semelhantes, diferenciados pelo valor de alcalinidade. A dosagem necessária para lixiviado com alcalinidade igual a 17.400 mg/L apresentou razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ igual a 4,4, já em lixiviado com alcalinidade igual a 870 mg/L a razão foi igual a 3,3. Os autores reduziram a alcalinidade do lixiviado a partir da aeração do efluente por 10 minutos, segundo eles, este processo converteu o carbonato e bicarbonato em dióxido de carbono.

Deng et al. (2012) estudaram o efeito dos íons nitrato, sulfato e cloreto na eficiência da remoção de DQO na aplicação do processo Fenton. Os nitratos não apresentaram efeito significativo para a eficiência do processo, em contrapartida, os sulfatos e cloretos reduziram de forma considerável a remoção da matéria orgânica. Os autores atribuem esta situação a competição entre os íons e a matéria orgânica presente no meio.

Para manter a eficiência na remoção de matéria orgânica sem a necessidade em empregar maior dosagem dos reagentes, a literatura aponta duas alternativas para a redução da alcalinidade em lixiviados: a adição de soluções ácidas

no meio reacional e a combinação de processos biológicos anteriores à aplicação do processo Fenton.

A primeira alternativa é a mais praticada. Como discutido em 3.5.1, é recomendado que o pH do meio seja ajustado para o intervalo de 2,0 a 4,0, com isto também há redução da alcalinidade. Entretanto, foram apontadas as desvantagens desta prática, como: elevado consumo de reagentes e aumento na concentração de sulfatos ou cloretos.

Dessa forma, outras estratégias vêm sendo estudadas com o objetivo de reduzir a alcalinidade do lixiviado. Silva et al. (2013a) consideram que um processo biológico prévio com nitrificação pode contribuir para a redução da alcalinidade do efluente e economizar no consumo de soluções ácidas. Os autores ainda complementam que em alguns casos, dependendo da eficiência da nitrificação, pode haver remoção de praticamente toda a alcalinidade.

Silva et al. (2013c) utilizaram a combinação de lodos ativados seguido da aplicação do foto-Fenton em lixiviado com alcalinidade igual a 17.100 mgCaCO₃/L. Após o processo biológico, a alcalinidade foi reduzida para aproximadamente 8.000 mg/L. Apesar da considerável redução, os autores destacam que ainda foi necessário utilizar uma dosagem de 3,0 L H₂SO₄/m³ de lixiviado para diminuir a alcalinidade e reduzir o pH do valor de 8,4 para 3,0. Por fim, os autores calcularam que aproximadamente 77% do volume de ácido foi utilizado para primeiramente diminuir a alcalinidade e apenas o restante para redução do pH.

Moreira et al. (2015) avaliaram a combinação do processo biológico de nitrificação seguido pela aplicação do processo Fenton. Essa combinação permitiu que a nitrificação dos íons de amônio diminuísse a alcalinidade do lixiviado do valor de 7.623 para 419 mg/L, aproximadamente 95% de redução. Apesar da nitrificação reduzir a alcalinidade do lixiviado, houve aumento na concentração de nitritos (NO²⁻), que também podem reagir com os radicais hidroxila. Portanto, os autores optaram por acrescentar o processo de coagulação posterior ao processo biológico e anterior a aplicação do processo Fenton.

Iskander et al. (2019) realizaram, anterior a aplicação do processo Fenton, a remoção dos ácidos húmicos do lixiviado. A remoção foi feita com a redução do pH do lixiviado para 2,0 e a separação do lodo (ácidos húmicos) e do sobrenadante após centrifugação. Os autores estimaram que com esse processo foi possível reduzir

a alcalinidade do lixiviado em 46,4%, economizando reagentes. Além do mais, observaram uma produção de lodo ao final do tratamento 30% menor.

Singh e Tang (2013) observaram, em revisão da literatura, que a dosagem dos reagentes de Fenton em lixiviados previamente submetidos à processos biológicos foi menor do que a dosagem dos reagentes aplicados em lixiviado bruto. Os autores calcularam a mediana dos valores observados e verificaram que nos lixiviados brutos para a remoção de 66% da matéria orgânica foi necessária razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 2,4 e dosagem dos reagentes igual a 1,3 $\text{mgFe}^{2+}/\text{mgDQO}$ e 2,4 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{mgDQO}$. Em lixiviados já tratados biologicamente obteve-se remoção de 71% da matéria orgânica com razão molar igual 0,9 e dosagem dos reagentes igual a 0,9 $\text{mgFe}^{2+}/\text{mgDQO}$ e 0,8 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{mgDQO}$. Por fim, o intervalo ótimo de pH para aplicação do reagente em lixiviados brutos foi de 2,5 a 4,5, com mediana em 3,0, ao passo que para lixiviados com pré-tratamento biológico o intervalo foi de 2,5 a 6,0 e mediana igual a 4,2.

A presença dos íons inorgânicos nos lixiviados pode ser um obstáculo para a eficiência do tratamento. A adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico ao meio para reduzir a alcalinidade acarreta efeitos colaterais, com o aumento na concentração de sulfatos ou cloretos no efluente tratado. Desta forma, os estudos acerca do pH reacional, da alcalinidade e da concentração dos diversos íons presentes nos lixiviados devem ser intensificados para compreender melhor as reações envolvidas. Adicionalmente, a combinação dos processos biológicos com a aplicação do processo Fenton também deve ser mais bem avaliada, buscando os efeitos sinérgicos entre os processos.

3.5.5. Processo Fenton em lixiviados de aterro sanitário

A Tabela 20 apresenta a eficiência de remoção da matéria orgânica em lixiviados de aterros sanitários para a utilização do processo convencional, com a adição externa de H_2O_2 e Fe^{2+} , na forma de sulfato ferroso, para ensaios em escala de bancada.

Todos os trabalhos apresentaram eficiência na remoção de matéria orgânica superior a 60%. Nota-se que esta eficiência foi alcançada independente da concentração inicial de matéria orgânica, com valores de DQO variando de 344 a 18.725 mgO_2/L . Este amplo intervalo de valores condiz com a variabilidade dos

lixiviados e justifica as diferentes condições de ensaios apresentadas: dosagem dos reagentes ($[H_2O_2]$ de 14,7 a 3.459 mM e $[Fe^{2+}]$ de 3,6 a 447 mM), pH (3,0 a 8,1), tempo de reação (20 minutos a 24 horas) e intensidade de agitação (30 a 1.750 rpm).

Tabela 20. Eficiência de remoção de matéria orgânica em lixiviados maduros obtidos pela literatura a partir da aplicação do processo Fenton convencional.

Referência	Remoção (%) DQOo (mg/L)	Dosagem dos reagentes (mM)	pH	Tempo	Rotação
Amiri e Sabour (2014)	69,0% 11.260	$[H_2O_2]$ = 3.459,3 $[Fe^{2+}]$ = 195,0	5,7	30 min	175 rpm
Biglarijoo et al. (2017)	67,6% 18.725	$[H_2O_2]$ = 3.840,0 $[Fe^{2+}]$ = 192,0	6,0	90 min	175 rpm
Dantas et. al (2020)	87,0% 17.988	$[H_2O_2]$ = 1.935 $[Fe^{2+}]$ = 215,0	2,0	30 min	1.000 rps
Deng (2007)	61,0% 1.100 a 1.300	$[H_2O_2]$ = 240,0 $[Fe^{2+}]$ = 80,0	3,0	120 min	N.D
Goi et al. (2010)	70,0% 14.000	H_2O_2 = 1235,0 $[Fe^{2+}]$ = 123,5	8,1	24 h	N.D
Iskander et al. (2019)	75,2% 10.750	$[H_2O_2]$ = 671,0 $[Fe^{2+}]$ = 447,0	3,0	150 min	800 rpm
Kang e Hwang (2000)	75,0% 1.200 a 1.500	$[H_2O_2]$ = 48,5 $[Fe^{2+}]$ = 6,3	3,5	180 min	N.D
Kattel et al. (2016)	70,0% 6.650	$[H_2O_2]$ = 640,0 $[Fe^{2+}]$ = 64,0	3,0	24 h	N.D
Li et al. (2010)	72,8% 570 - 585	$[H_2O_2]$ = 22,9 $[Fe^{2+}]$ = 9,6	5,9	330 min	N.D
Lima et al. (2017)	73,0% 1.515	H_2O_2 = 45,0 $[Fe^{2+}]$ = 9,0	3,0	60 min	N.D
Liu et al. (2015)	60,0% 3.250	$[H_2O_2]$ = N.D $[Fe^{2+}]$ = 80,0	4,0	180 min	200 rpm
Lopez et al. (2004)	60,0% 10.540	$[H_2O_2]$ = 97,0 $[Fe^{2+}]$ = 4,9	3,0	120 min	N.D
Moravia et al. (2013)	63,0% 2.834	$[H_2O_2]$ = 470,0 $[Fe^{2+}]$ = 53,7	3,8	28 min	115 rpm
Rodrigues (2013)	89,0% 2.565 a 2.819	$[H_2O_2]$ = 480,0 $[Fe^{2+}]$ = 80,0	3,5	120 min	120 rpm
Santin Gusmam et al. (2015)	81,0% 2.296	$[H_2O_2]$ = 14,7 $[Fe^{2+}]$ = 3,9	4,0	20 min	30 rpm
Subramaniam et al. (2017)	91,0% 344	$[H_2O_2]$ = 14,7 $[Fe^{2+}]$ = 3,6	2,8	255 min	N.D
Wu et al. (2010b)	71,8% 4.284	$[H_2O_2]$ = 240,0 $[Fe^{2+}]$ = 100,0	3,7	120 min	N.D
Zhang et al. (2009)	87,8% 500	$[H_2O_2]$ = 107,8 $[Fe^{2+}]$ = 37,5	4,0	180 min	1.750 rpm
Zhang et al. (2009)	60,8% 6.350	$[H_2O_2]$ = 200,0 $[Fe^{2+}]$ = 50,0	3,0	180 min	1.750 rpm

*N.D – não determinado

A remoção do N-Amoniacal tem se mostrado praticamente nula. Dessa forma, há necessidade de que esse processo seja combinado a outros processos físico-químicos ou biológicos (ISKANDER et al., 2019; LIU et al., 2015; MORAVIA et al., 2013; MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2013a; WU et al., 2011b).

As análises estatísticas podem ser utilizadas para melhor avaliar o processo Fenton na remoção da matéria orgânica, seja na determinação dos fatores significativos ao processo ou na determinação de condições ótimas. Em ambos os casos, a variabilidade dos lixiviados exige cautela na extrapolação das análises.

Dos trabalhos apresentados na Tabela 20, Amiri e Sabour (2014), Biglarijoo et al. (2017), Li et al. (2010), Moravia et al. (2013), Santin Gusmam et al. (2015), Subramaniam et al. (2017) e Wu et al. (2010b) foram os autores que definiram os pontos ótimos através de modelos otimizados a partir de superfícies de respostas. Mesmo assim, observa-se a grande diferença entre as condições ótimas obtidas por cada autor, especialmente no que diz respeito a concentração dos reagentes empregados.

Nota-se que o estudo de condições ótimas para o uso do processo Fenton apresenta grandes limitações, uma vez que estas condições são válidas apenas para o lixiviado estudado. Portanto, a definição de pontos ótimos deve ser investigada caso a caso. Apesar disso, a dosagem dos reagentes e o pH do meio são fatores que sempre são mencionados como estatisticamente significativos na remoção da matéria orgânica no processo Fenton.

Zhang et al. (2009) observaram que o pH apresentou efeito negativo para a remoção de matéria orgânica, ao passo que a concentração de íons de Fe^{2+} e a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ apresentaram efeito positivo para a remoção de DQO.

Rodrigues (2013) observou que, para as condições ensaiadas, apenas a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi significativa para o lixiviado estudado, indicando a necessidade de uma pequena dosagem de ferro para a geração dos radicais hidroxila. O efluente testado pelo autor foi previamente submetido ao processo biológico de nitrificação, o que pode ter motivado o fator pH não ter sido significativo no processo de tratamento, uma vez que o processo biológico reduziu a alcalinidade do efluente. Por fim, o autor também verificou que o fracionamento da dosagem dos reagentes não foi significativo, mas produziu melhorias operacionais como apresentado em 3.5.4.

Amiri e Sabour (2014) concluíram que para a remoção de DQO no lixiviado testado, os fatores ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) e o fator $[\text{Fe}^{2+}]$ foram mais significativos que

o pH do meio, ao passo que para a variável Razão de Lodo Produzido em relação à dosagem de ferro aplicada (RLP ou *Sludge Iron Ratio* - *SIR*) o fator $[Fe^{2+}]$ foi o mais significativo e para a variável Razão de Matéria Orgânica Removida por Lodo Produzido (REMOL ou *Organic Removal to Sludge Ratio* - *ORSR*) o principal fator foi $([H_2O_2]/[Fe^{2+}])$.

Outra limitação dos estudos do processo Fenton é a escassez de trabalhos aplicados em escala real, como é reportado pela própria literatura (AUGUSTO et al., 2019; CASADO et al., 2019). Todavia, é possível citar alguns sistemas estudados em escala real.

Gomes et al. (2019) avaliaram um sistema de tratamento de lixiviado em escala real, formado pelos processos de oxidação biológica, coagulação/sedimentação e foto-Fenton. O processo Fenton foi aplicado em reator com 25 m³ de volume e alcançou remoção de 72% da DQO ($DQO_0 = 3.154$ a 8.302 mg/L). Ao todo o processo removeu 99% do N-amoniaco e 98% da DQO, num custo unitário de 6,7 €/m³ de lixiviado tratado. Destaca-se que o custo só com a disposição do lodo representou de 9 a 15% deste valor. O sistema gerou 150 m³ de lodo, sendo 132,1 m³ nos processos biológicos e 18,4 m³ no processo Fenton, 6,6m³ na etapa de acidificação e 11,8m³ na etapa de sedimentação. Por fim, a formação de espuma e a precipitação dos íons de ferro foram os principais problemas operacionais citados.

Outro sistema em escala real é reportado por Silva et al. (2016), projetado para funcionar em fluxo contínuo e tratar 100 m³ de lixiviado por dia. O sistema apresentou a combinação de oxidação biológica, seguida de foto-Fenton e novamente outra oxidação biológica. A fim de reduzir a DQO inicial do lixiviado da faixa de 2.945 a 4.864 mg/L para um efluente com DQO final menor que 150 mg/L, os autores estimaram o custo de 11,0 €/m³, considerando o uso de radiação solar. A utilização de radiação artificial apresentou um custo de 11,7 €/m³.

Outros valores são reportados na literatura, Almeida et al. (2020) estimaram o custo de US\$ 8,26/m³ para o tratamento de lixiviado a partir de nanofiltração, para valores de DQO inicial entre 2.116 a 2.368 mg/L. Em revisão da literatura, Casado et al. (2019) apresentam o custo de € 6,80/m³ para eletro-Fenton.

Oloibiri et al. (2017) estimaram o custo para escala real de oito combinações de processos de tratamento para lixiviados, com valores de DQO iniciais entre 548 e 1.846 mg/L. O sistema mais barato obtido foi a combinação de nitrificação, coagulação e carvão ativado granular (CAG), com estimativa de 0,94 €/m³. A

combinação de nitrificação, processo Fenton e CAG foi estimada em 1,42 €/m³ e a combinação ozonização, processo Fenton e CAG em 1,96 €/m³. Os autores destacam que o custo apenas com a disposição do lodo é de aproximadamente 0,5 €/m³.

Os valores apresentados pela última referência são menores que as demais, entretanto, a comparação de custos pode não ser precisa devido à variabilidade nas características dos lixiviados. Os primeiros trabalhos citados apresentaram valores de DQO inicial superiores a última citação, o que pode interferir numa comparação direta. Portanto, a definição de pontos ótimos e de custos dos sistemas de tratamento para lixiviados de aterro sanitário podem sofrer interferência direta das características dos lixiviados.

3.5.6. A oxidação da matéria orgânica pela aplicação do processo Fenton

Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados a partir das reações desencadeadas pelo reagente de Fenton (Eq. 01 a 07) podem reagir com os compostos orgânicos presentes nos lixiviados de três maneiras distintas (BAUTISTA et al., 2008; DENG; ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2009; HUANG; DONG; TANG, 1993; PIGNATELLO et al., 2006; WALLING, 1975):

- Abstração de hidrogênio: O radical $\bullet\text{OH}$ perde um átomo de hidrogênio para o composto orgânico e há formação de molécula de água;
- Transferência de elétrons: O radical $\bullet\text{OH}$ recebe elétrons, sofre redução, e transforma-se no íon OH^- ;
- Hidroxilação: O radical $\bullet\text{OH}$ quebra-se e combina-se aos compostos orgânicos.

As reações apresentadas acima são complexas e vários compostos intermediários podem ser formados, a velocidade e a forma como os radicais reagem com a matéria orgânica dependem dos fatores que foram mencionados ao longo dos tópicos de 3.5.1 a 3.5.4. Os compostos $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e *ferryl ion* são alguns exemplos dos produtos intermediários formados, que também apresentam efeito oxidante e participam da remoção dos compostos orgânicos (WALLING, 1975). Deve-se ainda destacar que o radical $\bullet\text{OH}$ reage de forma diferente com os compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos (GOGATE e PANDIT, 2004; NEYENS e BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006; WALLING, 1975).

Rondina (2020) realizou ensaios para verificar a participação dos radicais $\bullet\text{OH}$ na remoção da matéria orgânica de uma solução com corante têxtil. O

ensaio foi baseado no efeito sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$ que o ácido isopropílico possui. A autora definiu uma condição experimental e a testou sem e com a adição do ácido, sendo que sem a adição obteve-se a descoloração média de 95,0% e com a adição 57,1%. Esse resultado indica que apesar do sequestro do $\bullet\text{OH}$, houve ainda a remoção de matéria orgânica por outros radicais, como $\text{HO}_2\bullet$.

De forma resumida, a oxidação da matéria orgânica pelos radicais $\bullet\text{OH}$ produzirá gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e subprodutos. Dessa forma, alguns compostos orgânicos serão totalmente mineralizados, transformados em CO_2 e H_2O , outros terão suas ligações quebradas e serão modificados em compostos orgânicos mais simples, os subprodutos (BRILLAS et al., 2009; KURNIAWAN et al., 2006b; NEYENS e BAEYENS, 2003).

Os subprodutos continuam presentes no meio e, dependendo da quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ ainda disponíveis, podem ser oxidados até a completa mineralização. Mesmo que essa última situação não se concretize, a redução da complexidade dos compostos já pode ser vista como uma vantagem desse processo de tratamento, uma vez que processos biológicos subsequentes podem ser aplicados (DENG e ENGLEHARDT, 2006; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; NEYENS e BAEYENS, 2003).

O aumento da biodegradabilidade dos lixiviados após a aplicação do processo Fenton pode ser verificada na Tabela 21, que traz a razão DBO/DQO de alguns lixiviados, anterior e posterior ao processo de tratamento. Os autores listados aplicaram o processo Fenton convencional e os processos foto e eletro-Fenton.

Tabela 21. Razão DBO/DQO de lixiviados de aterro sanitário anterior (inicial) e posterior (final) à aplicação do processo Fenton.

Referência	Razão DBO/DQO inicial	Razão DBO/DQO final
Amiri e Sabour (2014)	0,26	0,57
Biglarijoo et al. (2017)	0,09 a 0,27	0,35 a 0,58
Goi et al. (2010)	0,30	0,50 a 0,60
Kochany e Lipczynska-Kochany (2009)	0,63	0,88
Li et al. (2010)	0,05	0,21
Liu et al. (2015)	0,09 a 0,22	0,56
Lopez et al. (2004)	0,22	>0,5
Kattel et al. (2016)	0,39 a 0,43	0,68 a 0,69
Mahdad et al. (2016)	0,20	0,52
Morais e Zamora (2005)	0,13	0,37 a 0,42
Moravia et al. (2013)	0,03	0,17
Moreira et al. (2015)	0,04 a 0,10	0,20

A comparação da razão DBO/DQO anterior e posterior ao processo Fenton indica que as moléculas orgânicas se alteraram, entretanto, ensaios específicos devem ser realizados para verificar quais as características dos compostos formados.

Os resultados apresentados pela literatura indicam que o processo Fenton remove preferencialmente as moléculas de maior massa molecular, sendo que os compostos menores que 1 kDa praticamente não foram removidos (GUPTA et al., 2014; LIU et al., 2015; MORAIS e ZAMORA, 2005; MORAVIA et al., 2011).

Morais e Zamora (2005) observaram a remoção de aproximadamente 80% das moléculas acima 35 kDa, ao mesmo tempo houve aumento na quantidade de moléculas com massa molecular menor que 6 kDa, reforçando o conceito do aumento de biodegradabilidade do efluente. A remoção preferencial de compostos orgânicos com maior massa molecular é uma característica da oxidação pelos radicais $\bullet\text{OH}$, que também é observada em outros POAs (OULEGO et al., 2016).

Em relação às alterações das substâncias húmicas, observou-se na literatura consultada a remoção entre 82 e 92% destes compostos após a aplicação do processo Fenton. Ao mesmo tempo, os autores destacaram a formação de subprodutos orgânicos e o aumento da biodegradabilidade do efluente (LIU et al., 2015; SILVA et al., 2013a; WU et al., 2010a). Mais especificamente, Wu et al. (2011) e He et al. (2015) obtiveram a remoção preferencial de ácidos húmicos em comparação aos ácidos fúlvicos.

Os compostos orgânicos remanescentes podem ser mais biodegradáveis, mas também mais tóxicos. Dantas et al. (2020) observaram que após o processo Fenton o efluente tratado ($\text{CE}_{50(48\text{h})} = 8,8\%$) apresentava toxicidade maior que o efluente bruto ($\text{CE}_{50(48\text{h})} = 12,5\%$). Os autores atribuíram essa situação a formação de subprodutos orgânicos tóxicos, a elevada concentração de nitrogênio amoniacal do efluente após o processo de tratamento e a presença de H_2O_2 residual.

Goi et al. (2010) observaram uma ligeira redução da toxicidade após o processo Fenton, o efluente bruto apresentou $\text{CE}_{50(24\text{h})} = 2,7\%$ e o efluente tratado valores entre 3,1 e 4,7%. Os autores elencaram os mesmos motivos anteriores para a elevada toxicidade do efluente tratado.

Nos ensaios realizados por Bolobajev et al. (2014) alcançou-se maior redução de toxicidade. Os autores testaram três diferentes lixiviados com valores de $\text{CE}_{50(24\text{h})}$ iguais a 7,9, 15,3 e 19,5%, que após processo Fenton passaram a apresentar

toxicidade igual 20,6, 80,7% e 44,6%. Apesar de melhores resultados, um efluente deixa de ser tóxico quando o valor é igual a 100% (FAN et al., 2006). Deve-se ainda destacar que, apesar da redução da toxicidade, cada lixiviado apresentou um comportamento. Novamente, a variação nas características dos compostos orgânicos presentes em cada lixiviado podem gerar subprodutos mais ou menos tóxicos.

Diante disso, os ensaios espectroscópicos colaboram para verificar as alterações nos compostos orgânicos. Silva et al. (2013a) aplicaram UV-vis em 254 nm para verificar a alteração da matéria orgânica após o foto-Fenton e obtiveram decréscimo de 88 a 94% nos valores de ABS, indicando a remoção de polifenóis e aromáticos e a preferência dos radicais $\bullet\text{OH}$ por estes compostos.

Liu et al. (2015) observaram a redução dos picos de absorbância no UV_{254} após o processo Fenton em lixiviado, com os valores de ABS sendo reduzidos do intervalo de 2,6 a 3,2 para 0,04 a 0,4. Este resultado indica a remoção de compostos aromáticos e foi corroborado com a análise FT-IR, que apontaram a redução das bandas correspondendo às substâncias húmicas.

Ainda na avaliação das características da matéria orgânica em lixiviados após o processo Fenton, Luo et al. (2019) observaram a redução dos valores de ABS em UV_{254} de aproximadamente 0,85 para 0,45 após aplicação do eletro-Fenton em lixiviados. Huang et al. (2019) alcançaram a redução de 64% do valor de ABS em UV_{254} e Lima et al. (2017) de 84 a 93%.

Apesar de simples, o processo Fenton envolve vários fatores e a geração de subprodutos. Além das condições do meio reacional, as características dos lixiviados apresentam papel fundamental na eficiência do processo. Assim, a combinação do Fenton, anteriormente ou posteriormente, aos processos biológicos tem se mostrado pertinente. Quando aplicado anterior aos processos biológicos tem o objetivo principal de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado para a posterior remoção da matéria orgânica e do nitrogênio. Após os processos biológicos removem a matéria orgânica persistente, mas é aplicado em um efluente com menor alcalinidade e concentração de N-amoniacoal.

3.6. LODO PRODUZIDO NA APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON

Após a aplicação do processo Fenton e finalizado o tempo de reação, o meio reacional deve ser neutralizado, garantindo a interrupção da oxidação. Com o

pH próximo a neutralidade, os íons de ferro presentes na mistura precipitam sob diferentes formas, gerando importante volume de lodo. O lodo é uma das principais desvantagens da aplicação do processo Fenton, sua formação e características estão relacionadas a qual íon de ferro está presente no meio, a sua solubilidade e ao pH do meio reacional.

3.6.1. Solubilidade dos íons de ferro no meio reacional

A solubilidade dos íons de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} se altera em função do pH do meio reacional. Os íons ferrosos (Fe^{2+}) são solúveis em meio ácido e alcalino, precipitando-se a partir de $\text{pH}=8,5$ (SILVA et al., 2013b). Os íons férricos (Fe^{3+}) deixam de ser solúveis a partir do $\text{pH } 3,2$, o que favorece a produção de lodo na aplicação do reagente de Fenton (KOCHANY e LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; ZHANG, CHOI e HUANG, 2005). Há ainda a possibilidade dos íons ferrosos se precipitarem juntamente com os íons férricos, o que reforça a importância do controle da superdosagem dos reagentes (BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KIM e VOGELPOHL, 1998; KURNIAWAN et al., 2006b; PIGNATELLO et al., 2006; NEYENS e BAYENS, 2003; UMAR et al, 2010).

Em soluções ácidas, o ferro II está predominantemente na forma do íon $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e quando hidrolisado este íon pode se apresentar da seguinte forma: Fe^{2+} , FeOH^+ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A fração de cada íon no meio depende do pH. Em pH inferior a 3,0 os íons majoritariamente se apresentam na forma de Fe^{2+} , no intervalo entre 3,0 e 4,0 há a presença dos três tipos de íons e em pH superior a 4,0, observa-se apenas a fração $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (BRILLAS et al., 2009; KIM e VOGELPOHL, 1998; PIGNATELLO et al., 2006).

O ferro III, em soluções ácidas, se apresenta na forma do íon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Com o aumento do pH e da sua hidrólise, os íons passam a se apresentar como: Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e no precipitado na forma de óxido-hidróxido de ferro $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Em pH 0 a única espécie presente é Fe^{3+} , entretanto, em pH 4,0 essa espécie praticamente inexistente, sendo substituída pelas formas $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (BRILLAS et al., 2009; KIM e VOGELPOHL, 1998; PIGNATELLO et al., 2006).

Em $\text{pH}=2,8$, metade dos íons Fe^{3+} estão livres na solução e a outra metade estão precipitadas no lodo (BRILLAS et al., 2009). A presença das espécies

hidrolisadas é revelada pela turbidez e pela ligeira cor amarelo-laranja (PIGNATELLO et al., 2006).

É importante destacar que a presença das diferentes formas dos íons relacionados ao ferro II e ferro III não dependem apenas do pH do meio, mas também da presença de outros elementos e compostos químicos, como os cloretos e sulfatos.

A literatura apresenta alguns modelos e diagramas para calcular a concentração dos íons de ferro. Moreira et al. (2015) construíram um diagrama teórico da solubilidade dos íons Fe^{3+} a partir do modelo adotado pelo programa computacional MINEQL+, baseado em Schecher e McAvoy (2007). A maior proporção de íons férricos ativos $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ foi encontrada em $\text{pH}=2,8$, além do mais, para esse valor de pH não se observou a precipitação do íon na forma de óxido-hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que ocorreu somente a partir do pH 4,0.

Silva et al. (2013b) simularam a solubilidade dos íons de ferro durante a aplicação do reagente de Fenton, utilizando as equações de Davies e Debye-Hückel. Os íons ferrosos tiveram o início da precipitação em $\text{pH}=8,5$, ao passo que a precipitação dos íons férricos ocorreu a partir do $\text{pH}=3,2$. Os autores observaram que a concentração dos íons sulfatos (2.000 mg/L) e dos íons cloretos (4.000 mg/L) alteraram a concentração das diferentes formas dos íons férricos. Os autores calcularam que para pH igual a 2,8, sem a presença dos sulfatos e cloretos, aproximadamente 48,0% dos íons de ferro III presentes seriam da espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, 46,9% da espécie Fe^{3+} e 5,0% da espécie de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Com a presença desses íons, a participação dos íons $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ caiu para 19,5%, quando o pH foi igual a 4,1, e 2,6% quando o pH foi igual a 2,8, uma vez que houve a formação dos compostos $\text{Fe}(\text{SO})_4^+$ e FeCl^+ . A menor disponibilidade dos íons $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ prejudica a utilização da fotólise, utilizada para a regeneração dos íons Fe^{2+} . Dessa forma, os autores reforçam a necessidade da redução da alcalinidade do lixiviado através de processos biológicos, acarretando o menor volume de ácido sulfúrico ou clorídrico necessário para o ajuste de pH do meio.

A precipitação dos íons férricos em pH superior a 3,0 pode ser evitada pela presença de quelantes no meio reacional (GEORGI et al., 2007). Os agentes quelantes são substâncias que reagem com os íons metálicos formando complexos que facilitam a remoção destes metais do meio reacional. Os agentes quelantes mais utilizados em processos de tratamento de efluentes são EDTA (ácido etileno

diaminotetracético), EDDS (ácido etileno diaminodissuccínio) e oxalato (POURAN et al., 2015).

No processo Fenton, os agentes quelantes estabilizam os íons férricos em soluções com pH superior a 4,0, reduzindo a geração de lodo. O complexo formado fica disponível no meio e pode ser reutilizado como catalisador do peróxido de hidrogênio ou possibilitar a redução dos íons férricos a ferrosos pela ação da fotólise nos processos foto-Fenton (PAPOUTSAKIS et al., 2015; POURAN et al., 2015).

No subitem 3.1.3 comentou-se sobre a complexação dos metais pesados com as substâncias húmicas presentes na fração orgânica com maior tempo de aterramento. Diante disso, os lixiviados maduros tendem a apresentar menor concentração de metais, inclusive o ferro (CHRISTENSEN et al., 2001; HARMSEN, 1983; PIGANELLO et al., 2006). Jansen et al. 1999 (apud SCOTT et al., 2005) estudaram a complexação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com a matéria orgânica dissolvida em solos e concluíram que houve preferencialmente complexação com os íons Fe^{3+} .

Os ácidos húmicos e fúlvicos contêm maior densidade de grupos funcionais que podem reagir com íons Fe^{3+} e apresentarem a função de agentes quelantes, formando um complexo metálico (SCOTT et al., 2005). As propriedades redutoras das substâncias húmicas ainda permitem a catálise do H_2O_2 a partir do ferro presente nos complexos metálicos e no lodo (KATTEL et al., 2016). Dessa forma, os agentes quelantes podem ser usados para minimizar a geração do lodo ou serem aplicados como catalisadores heterogêneos.

Com a menor concentração dos íons férricos no meio reacional é possível que a aplicação do reagente de Fenton ocorra com o pH próximo a neutralidade, haja vista que há menos íons disponíveis para a precipitação e formação do lodo. Walling (1975) apontou que a formação do EDTA-Fe(III) permitiu a catalisação do H_2O_2 e oxidação da matéria orgânica em pH acima de 8,0. Trabalhos mais recentes, como de Jurczyk et al. (2017), Papoutsakis et al. (2015) e Wang et al. (2015), também chegaram a resultados similares, apontando a ação quelante de algum composto orgânico com o ferro III e a possibilidade da aplicação do reagente de Fenton em pH no intervalo entre 6,0 e 8,0.

Os lixiviados apresentam elevada concentração de substâncias húmicas dissolvidas, dessa forma, a formação de complexos metálicos Fe(III)-SHs é possível de ocorrer e deve ser investigada para minimizar a produção de lodo e

permitir pH reacional próximo a neutralidade. Nota-se que o estudo da solubilidade dos íons de ferro, da precipitação dos íons férricos e da formação do lodo não dependem apenas do pH do meio, mas também da concentração de outros íons e da presença de agentes quelantes.

3.6.2. A coagulação da matéria orgânica

Os coagulantes têm por objetivo desestabilizar a carga superficial dos compostos a serem removidos, permitindo que estes se aglutinem, formem flocos e sejam removidos por sedimentação. A coagulação pode ocorrer através de 4 mecanismos distintos:

- Compressão da camada difusa;
- Adsorção e neutralização;
- Varredura;
- Adsorção e formação de pontes.

O processo Fenton apresenta uma particularidade em relação aos outros POAs, pois além de contar com as reações de oxidação, a presença dos íons de ferro permite que a remoção dos compostos orgânicos também ocorra pela coagulação.

Devido à concentração de íons de ferro aplicados e da variação do pH do meio, o mecanismo de coagulação observado é o de varredura dos compostos. Os íons férricos (Fe^{3+}) deixam de ser solúveis a partir do pH igual a 3,2, reagem com os íons OH^- e se precipitam na forma do óxido-hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), arrastando os compostos orgânicos dissolvidos no meio e aumentando a eficiência na remoção da matéria orgânica, entretanto, produzindo maior volume de lodo ao final do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KANG E HWANG, 2000; KURNIAWAN et al., 2006b; LI et al., 2010; NEYENS; BAEYENS, 2003; UMAR et al., 2010).

Em função da precipitação dos íons férricos, a neutralização do meio ao final do tempo de reação é recomendada, desta forma haverá a coagulação da maior parte dos compostos orgânicos remanescentes, que posteriormente poderão ser separados por sedimentação (AMIRI e SABOUR, 2014; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; DENG, 2007; GOGATE e PANDIT,

2004. GOI et al., 2010; KOC-JURCZYK et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2006b; WU et al., 2010b).

Na Tabela 18 foi possível verificar que a neutralização geralmente ocorre no intervalo de pH entre 7,0 e 8,0, sendo utilizado um intervalo de 30 minutos a 24 horas para a coagulação e sedimentação do lodo.

A fim de estimular a coagulação e obter um efluente com menor concentração de sólidos, alguns autores acrescentaram a etapa de floculação entre a oxidação e a sedimentação, caracterizada por baixa agitação (30 rpm) ao longo de 20 a 30 minutos (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; ISKANDER et al., 2019; SANTIN-GUSMAN et al., 2015).

No processo Fenton, a participação da coagulação está relacionada as dosagens dos reagentes, a razão molar entre estes e ao pH do meio no início do processo de tratamento (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG; ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; KANG e HWANG, 2000; KURNIAWAN et al., 2006b; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; NEYENS; BAEYENS; UMAR et al., 2010).

Estes fatores atuam simultaneamente e deveriam ser analisados de forma multifatorial, entretanto, a literatura quase sempre apresenta a discussão de forma individualizada. Além do mais, a oxidação é o primeiro mecanismo a ocorrer, logo, se as condições do meio favorecem a remoção dos compostos por meio deste, menor será a remoção por coagulação (AMIRI e SABOUR, 2014).

De maneira geral, a coagulação só ocorre quando o pH inicial do meio é ajustado para valores acima de 4,0 e quanto maior o pH, maior sua participação (DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; GOI et al., 2010; KANG E HWANG, 2000; LAU et al., 2001; WU et al., 2010a).

Kang e Hwang (2000) aplicaram reagente de Fenton em lixiviado e observaram que para valores de pH abaixo de 2,0 a coagulação não ocorreu, ao passo que para pH maior que 7,0 praticamente toda matéria orgânica foi removida por coagulação. Os autores apontam que o intervalo de pH entre 3,0 e 6,0 é o ideal para que haja a maior remoção de matéria orgânica, com a participação da oxidação e da coagulação. A maior eficiência de remoção (75%) ocorreu em pH=3,5, sendo que aproximadamente 45% da remoção ocorreu por oxidação e 30% por coagulação.

Wu et al. (2010a) concluíram que o pH=4,0 foi o adequado para a oxidação e o pH=6,0 para a coagulação. Em pH=4,0 os autores obtiveram remoção

de aproximadamente 70% da matéria orgânica (DQO), sendo que aproximadamente 50% foi removida por oxidação e 20% por coagulação.

Deng (2007) observou, para a dosagem de 14 mM de Fe^{2+} e 23,5 mM de H_2O_2 , que a coagulação sempre prevaleceu sobre a oxidação para o intervalo de pH entre 2,0 e 8,0. A maior participação da oxidação na remoção da matéria orgânica ocorreu em pH entre 3,0 e 4,0, sendo que a partir do pH 6,0 a remoção por coagulação foi 10 vezes superior à remoção por oxidação.

A razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ também pode afetar a forma de remoção da matéria orgânica. Deng (2007) e Wu et al. (2010b) apontam que para valores $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 3,0$ os mecanismos de coagulação prevalecem na remoção da matéria orgânica presente nos lixiviados de aterro sanitário. Goi et al. (2010) observaram que em pH 8,0, para razões molares menores que 5,0 houve predominância da coagulação. Para razões molares superiores a 10, mesmo em pH 8,0 a remoção da matéria orgânica por coagulação não ultrapassou 10%.

Wu et al. (2010b), mesmo em pH 2,0, observaram remoção da matéria orgânica por coagulação igual a 42,6% para uma remoção total de 67,8% e uma DQO inicial de 4.284 mg/L. Neste caso aplicou-se a razão molar igual 1,0 e concentração dos reagentes igual a 180 mM, dessa forma, a menor razão molar prevaleceu sobre o pH na determinação do mecanismo de remoção da matéria orgânica.

As divergências acima apresentadas ressaltam a importância de analisar os fatores de forma conjunta, uma vez que os efeitos combinados do pH, da dosagem dos reagentes e da proporção aplicada são determinantes na forma de remoção da matéria orgânica. Diante da relevância em se verificar qual mecanismo agiu para a remoção da matéria orgânica dissolvida, três métodos são citados com frequência na literatura consultada: Kang e Hwang (2000), Deng (2007) e Wu et al. (2010b). Os métodos foram desenvolvidos para calcular a parcela da matéria orgânica removida por coagulação e oxidação, sendo os dois últimos adaptações do primeiro.

Kang e Hwang (2000) aplicaram processo de sedimentação para separar as alíquotas referentes a remoção de DQO por oxidação e coagulação. O efluente tratado, sem nenhum ajuste no valor do pH, foi transferido para uma proveta e aguardou-se que o volume de lodo precipitado fosse menor que 20% do volume da amostra. Desta forma, a alíquota retirada do sobrenadante correspondeu a DQO da oxidação e a alíquota do lodo a DQO da coagulação.

Deng (2007) dividiu sua análise em duas alíquotas, a primeira retirada do sobrenadante indicou a remoção total de matéria orgânica, ou seja, a remoção por oxidação e coagulação somadas. A segunda alíquota, retirada do lodo após 90 minutos de sedimentação, indicou a parcela removida por coagulação. Por fim, a subtração entre as alíquotas anteriores resulta na remoção por oxidação.

Wu et al. (2010b) propuseram alterações aos métodos anteriores. A alíquota do sobrenadante continuou se referindo a remoção total da matéria orgânica, entretanto, a remoção por oxidação foi calculada através de uma alíquota retirada imediatamente após o fim da reação, anterior a neutralização e sedimentação. A remoção de matéria orgânica por coagulação foi calculada como sendo a diferença entre a remoção total e a remoção por oxidação.

Lau, Wang e Fang (2001) aplicaram reagente de Fenton em pH=6,0 para as concentrações $[H_2O_2]=5,88$ mM e $[Fe^{2+}]=5,37$ mM e alcançaram 70% de remoção de matéria orgânica, sendo que apenas 14% foi removida pela oxidação. Deng (2007) alcançou remoção de 61% da DQO, sendo 34,9% por coagulação e 26,1% por oxidação, para razão molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=3,0$ e pH 3,0.

Wu et al. (2010b) obtiveram remoção de 71,81% da DQO com a aplicação de reagente de Fenton, para relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=2,4$ e pH=3,7. Do total removido, os autores calcularam que 64,2% da matéria orgânica foi removida por oxidação e 35,8% por coagulação. Os autores identificaram a preferência dos processos de oxidação e coagulação pela remoção das substâncias húmicas, os compostos de maior massa molecular. Esta situação também já havia sido observada por Deng e Englehardt, 2006, Deng (2007) e Liu et al. (2015).

A partir do que foi exposto ao longo desse tópico, ressalta-se a importância em avaliar a participação de cada reação na remoção da matéria orgânica presente no lixiviado, com o intuito de encontrar as condições ideais para que ao final do tratamento obtenha-se uma adequada eficiência de remoção, menor consumo de reagente e menor produção de lodo.

3.6.3. Característica do lodo gerado na aplicação processo Fenton

O lodo gerado da aplicação do processo Fenton deve ser cuidadosamente removido após a etapa de sedimentação, uma vez que a ressuspensão desse material irá prejudicar a qualidade do sobrenadante (LI, ZHOU e

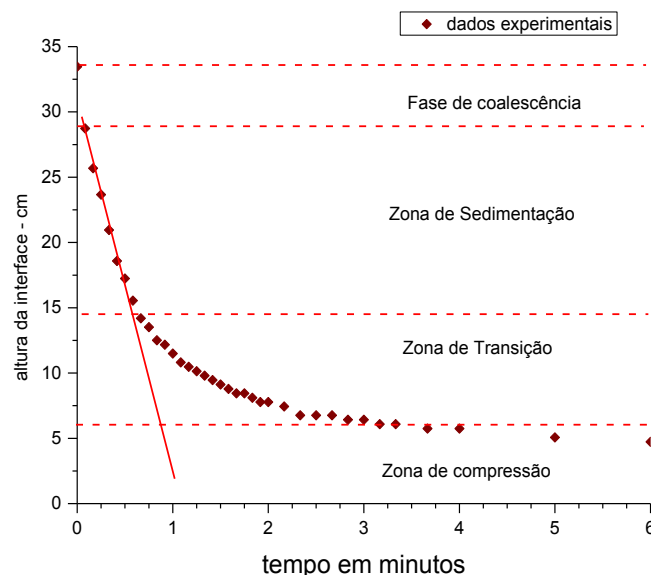
HUA et al., 2010; SILVA et al., 2013a).

Em alguns casos este material pode ser caracterizado pela NBR 10.004/04 como um resíduo sólido Classe I, ou seja, um resíduo perigoso. Esta classificação deve-se a possível presença de metais pesados, especialmente o ferro no seu estado de oxidação Fe^{3+} . Segundo a norma, em seu anexo G, o extrato do lodo submetido à um ensaio de lixiviação não pode apresentar concentração de ferro superior 0,3 mg/L.

O custo de disposição dos resíduos sólidos perigosos em aterros sanitários é superior ao custo dos não perigosos, portanto, o menor volume de lodo ao final do processo de tratamento permitirá que o sistema seja menos oneroso. Além da vantagem econômica, tem-se a vantagem ambiental, com menor volume de material perigoso disposto no solo. A literatura consultada aponta o custo de disposição do lodo entre 0,5 e 1,1 €/m³ (GOMES et al., 2019; OLOIBIRI et al., 2017).

De acordo com Zodi et al. (2009), a sedimentação do lodo gerado em processos físico-químicos de coagulação é compreendida por quatro fases: coalescência, sedimentação, transição e compressão. A Figura 2 ilustra as quatro fases da sedimentação por meio de uma curva hipotética.

Figura 2. Curva hipotética de sedimentação do lodo com a identificação das zonas de sedimentação.



Fonte: Adaptado de Zodi et al. (2009).

A fase de coalescência é definida pela aglutinação dos sólidos e formação dos flocos. O aumento do tamanho destes flocos permite que a sedimentação se inicie, sob velocidade constante e com a formação de uma nítida

interface sólido-líquido. A terceira fase é um período de transição entre a sedimentação e a compressão do lodo, caracterizada pela redução na velocidade de sedimentação. Por fim, a última fase é a compressão do lodo, período em que a velocidade de sedimentação é extremamente baixa.

A partir desta curva é possível determinar a velocidade de sedimentação do lodo, que corresponde ao coeficiente angular da reta ajustada formada pelos pontos presentes na zona de sedimentação (CHO et al., 1993; LAI e LIN, 2004; ZODI et al., 2009).

Alguns modelos de curvas de sedimentação foram observados na literatura, desenvolvidos principalmente para a avaliação do lodo formado em processos biológicos e baseados na relação entre a velocidade de sedimentação e a concentração de sólidos (CHO et al., 1993; LAI e LIN, 2004; ZODI et al., 2009). Entretanto, é possível adaptar estes modelos para o lodo produzido na aplicação do processo Fenton em lixiviados de aterro sanitários.

Modelos mais recentes foram desenvolvidos para relacionar parâmetros do lodo com a velocidade de sedimentação. Bakiri e Nacef (2020) estabeleceram uma equação para determinar a velocidade de sedimentação do lodo a partir do IVL, com lodo agitado em concentração $3,5 \text{ kg/m}^3$ (SSVI 3,5 – *Stirred sludge volume index*).

Moravia et al. (2013) aplicaram processo Fenton em lixiviado e verificaram que o lodo gerado apresentou tempo crítico de sedimentação igual a 27 minutos, velocidade de sedimentação igual a $0,56 \text{ m/h}$ e tempo de compactação igual a 70 minutos. O tempo crítico corresponde ao tempo decorrido entre o início da sedimentação e a fase de transição, determinado pela tangente da curva de sedimentação.

Os autores também avaliaram outras características deste lodo, a concentração de sólidos totais igual a 12.900 mg/L , a concentração de ferro igual a 1.757 mg/L , a concentração de matéria orgânica medida na forma de DQO igual a 2.465 mg/L e o COT igual a 1.734 mg/L . Além disso, os autores destacaram que apenas $5,1\%$ da DQO do lodo era formada por substâncias húmicas, indicando a baixa adsorvidade desses compostos no lodo.

Outro parâmetro avaliado pelos autores foi o Índice Volumétrico de Lodo (IVL), utilizado para classificar a qualidade de sedimentação do lodo. De acordo com Von Sperlin g e Fróes (1999), valores menores abaixo de 50 mL/g indica um lodo

de excelente sedimentabilidade e acima de 300 de qualidade muito ruim. Moravia et al. (2013) obtiveram lodo com IVL igual a 321 mL/g.

O volume de lodo gerado após o período de sedimentação também é uma variável pertinente de ser analisada. Kattel et al. (2016) registraram a formação de 400 mL de lodo para cada litro de efluente tratado após a aplicação do processo Fenton, com dosagem de $[H_2O_2]=640\text{mM}$ e $[Fe^{2+}]=64\text{ mM}$, sob pH 3,0 e alcançando a remoção de 70,0% de DQO, para valores iniciais de 6.650 mg/L. Ismail et al. (2016) observaram a produção de 280 mL/L, após reação de 15 min sob pH 3,5, razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ igual a 5 e $[H_2O_2]=815\text{ mM}$.

Nos últimos anos, a literatura tem apresentada outras variáveis para avaliar a remoção da matéria orgânica e a produção de lodo após a aplicação do processo Fenton em lixiviados. Segundo Amiri e Sabour (2014) a melhor dosagem nem sempre é aquela que apresenta maior remoção da matéria orgânica, mas pode ser aquela que consiga conciliar adequada remoção da matéria orgânica com menor geração de lodo. Nesse sentido os autores desenvolveram duas variáveis respostas para quantificar melhor o lodo gerado, a Razão de Lodo Produzido (RLP ou *Sludge Iron Ratio - SIR*) e Razão de Matéria Orgânica Removida por Lodo Produzido (REMOL ou *Organic Removal to Sludge Ratio - ORSR*). O RLP e o REMOL são calculados de acordo com as Equações 11 e 12.

$$RLP = \frac{\text{volume de lodo produzido (l)}}{[Fe^{2+}] \text{ (molar)}} \quad \text{Eq.11}$$

$$REMOL = \frac{\text{remoção de DQO (g)}}{\text{volume de lodo produzido (l)}} \quad \text{Eq.12}$$

Para $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=17,72$ e $[Fe^{2+}]=195\text{ mM}$ sob pH=5,7 os autores obtiveram a remoção de aproximadamente 69% da matéria orgânica (DQO inicial igual a 11.250 mg/L), o que resultou em RLP igual 2,4 L/mol e REMOL igual a 16,6 g/L. Segundo os autores, quanto maior o valor de REMOL e menor o valor de RLP, menos lodo está sendo produzido, além do mais, observaram que para a variável RLP o fator $[Fe^{2+}]$ foi o mais significativo e para a variável REMOL o principal fator foi $([H_2O_2]/[Fe^{2+}])$.

Entretanto, deve ser realizada uma análise crítica do RLP, pois ele indica o volume de lodo produzido em função da concentração de ferro aplicada. Caso a dosagem de ferro aplicada seja elevada, pode-se chegar a interpretações equivocadas.

Biglarijoo et al. (2017) também utilizaram as variáveis RLP e REMOL

para avaliar a qualidade do lodo gerado na aplicação do processo Fenton. Para uma remoção de 68,1% (DQO inicial = 9560 mg/l), os autores aplicaram razão molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 19,2$ e $[Fe^{2+}] = 240$ mM sob pH=6,0 e obtiveram RLP=2,85 L/mol e REMOL=15,56 g/L. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por Amiri e Sabour (2014).

Wu et al. (2010b) utilizaram o índice SVR (*Sludge Volume Ratio*) para avaliar o lodo gerado, apesar de usarem nomenclatura diferente, o cálculo é realizado da mesma forma que o índice RLP. Os autores obtiveram o valor de 3,5 mL/mM (3,5 L/mol) com a remoção de 71,8% da DQO (DQO inicial =4.284 mg/L), com a aplicação de $[H_2O_2] = 240$ mM e $[Fe^{2+}] = 100$ mM em pH=3,64.

Ainda nessa linha de raciocínio, Sabour et al. (2017) apresentam mais dois índices para avaliação da matéria orgânica removida e do lodo gerado. A proporção de conteúdo de massa (MCR – *Mass Content Ratio*), aplicado ao lodo ou efluente, e a eficiência de remoção de massa (MRE – *Mass Removal Efficiency*). Esses índices estão apresentados respectivamente pelas equações 13 e 14.

$$MCR (\%) = \frac{\text{massa orgânica remanescente no lodo ou efluente (gDQO)}}{\text{massa orgânica inicial (gDQO)}} \quad \text{Eq.13}$$

$$MRE (\%) = \frac{\text{massa orgânica total no lodo e efluente (gDQO)}}{\text{massa orgânica total inicial (gDQO)}} \quad \text{Eq.14}$$

Outros processos envolvidos na aplicação do processo Fenton podem produzir lodo. Silva et al. (2013b) observaram a formação de 2,7g de lodo por litro de lixiviado após o processo de ajuste do pH anterior ao início da reação. O valor de pH 2,8 promoveu a precipitação dos ácidos húmicos e outros compostos orgânicos, como remoção de 27% do COD, para um valor inicial igual a 1.707 mg/L. Por fim, os autores concluíram que 72% dos compostos orgânicos precipitados eram ácidos húmicos.

Além dos parâmetros físico-químicos apresentados acima, ensaios de imagem como difração de raio-X (XRD), microscopia de varredura eletrônica (SEM) espectroscopia de energia dispersiva (EDS) E espectroscopia infravermelho transformada de Fourier (FT-IR) podem aprofundar as análises acerca das características do lodo (ZHANG et al., 2017).

3.6.4. Justificativa da proposta do presente trabalho

Diante do conteúdo apresentado ao longo dessa revisão é possível concluir que a aplicação do processo Fenton como processo oxidativo avançado

apresenta resultados satisfatório na remoção da matéria orgânica recalcitrante em lixiviados maduros de aterros sanitários. Entretanto, a produção de grande volume de lodo com características de periculosidade é a maior desvantagem.

Apesar dos reagentes aplicados (H_2O_2 e ferro) serem de baixo custo, a disposição final do lodo poderá onerar o sistema de tratamento. Os processos eletro-Fenton, o foto-Fenton e o eletro-foto-Fenton promovem uma redução na quantidade de reagentes empregados e, conseqüentemente, no volume de lodo produzido (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; DEWIL et al., 2017; PIGNATELLO et al., 2006; MOREIRA et al., 2017). Estes processos têm sido muito estudados desde 2015, todavia, a aplicação em escala real tem sido pouco reportada na literatura (AUGUSTO et al., 2019; CASADO et al., 2019).

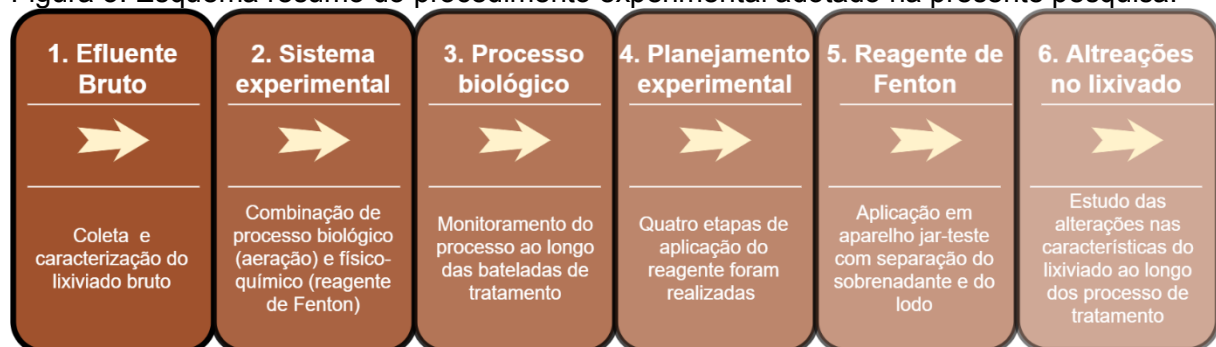
É notório o avanço no desenvolvimento dos processos de Fenton, ao mesmo tempo, entende-se que o processo Fenton convencional apresenta maior potencial para a aplicação em plantas reais. O limitador dos demais processos pode não residir necessariamente no custo de implantação e operação dos sistemas, mas na dificuldade operacional, uma vez que plantas reais recebem elevadas vazões de lixiviado. Para efeito de comparação, o aterro sanitário da cidade de Londrina/PR tem uma produção diária média de 70 m³ de lixiviado, em uma área 70 ha e com recebimento médio diário de 400 toneladas de RSU.

Sendo assim, justifica-se o objetivo desse trabalho em buscar alternativas para a evolução do processo clássico de aplicação do reagente de Fenton. A estratégia dessa pesquisa está direcionada em otimizar o processo tradicional, estudando o comportamento do meio reacional e a transformação da matéria orgânica ao longo do processo. O estudo das alterações da alcalinidade e produção do lodo, complementam a estratégia de pesquisa.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Ao longo deste capítulo será apresentado o sistema experimental utilizado na presente pesquisa, visando o estudo dos processos de tratamento aplicados ao lixiviado de aterro sanitário. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina (UEL) e a Figura 3 apresenta um esquema que resume o procedimento experimental adotado.

Figura 3. Esquema resumo do procedimento experimental adotado na presente pesquisa.



Fonte: Autor

4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

O lixiviado utilizado foi coletado nas células do aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (CTR) do município de Londrina-PR, em operação desde 2010.

De acordo com a classificação climática de Köppen, o município localiza-se em região de clima CFA, subtropical com verão quente e inverno seco. Historicamente, para o período de 1976 a 2019, o município apresentou índice pluviométrico médio de 1632 mm/ano, temperatura média de 21,2°C e umidade relativa do ar média de 70,5%. Os dados foram obtidos na estação meteorológica do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) localizada no município de Londrina-PR (-23,22; -51,10) e instalada a 585 metros de altitude em relação ao nível do mar (IAPAR, 2021).

Em operação desde novembro de 2010, a CTR está instalada em uma área de aproximadamente 70 ha, dividida em quatro grandes setores: administração, células para o aterramento dos resíduos sólidos urbanos, lagoas para armazenamento do lixiviado gerado e galpões para compostagem (LONDRINA, 2020).

A CTR possui cinco células para o acondicionamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), sendo que quatro já tiveram suas operações encerradas e a quinta célula está em operação desde abril de 2018. Deve-se destacar que a CTR recebe apenas os RSU, classificados, de acordo com a NBR 10.004/2004, como resíduos Classe II (não perigosos). Os dados oficiais publicados apontam o recebimento diário médio de 407 toneladas de RSU e uma produção diária média de 76,4 m³ de lixiviado, para o período entre janeiro e julho de 2019 (CMTU, 2020).

A drenagem dos lixiviados de todas as células é direcionada para a mesma caixa de passagem, portanto, os lixiviados são misturados e destinados para as lagoas de armazenamento através de um único dreno. A coleta foi realizada na saída deste dreno, imediatamente anterior a entrada nas lagoas.

Ao todo foram realizadas treze coletas manuais, cada uma com volume aproximado de 200 litros de lixiviado e transferida em bombonas de 20 litros até o Laboratório de Hidráulica e Saneamento. A caracterização do lixiviado coletado sempre foi realizada no mesmo dia da coleta, a fim de garantir as características físico-químicas das amostras. No laboratório, este efluente foi armazenado sob temperatura ambiente até que fosse utilizado para alimentar o sistema utilizado na pesquisa. Na Tabela 22 são apresentadas as condições climáticas dos dias das coletas, sendo os dados obtidos junto ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR, 2021).

Tabela 22. Condições climáticas do município de Londrina-PR ao longo dos anos de 2016 a 2021 para os dias em que as coletas foram realizadas.

Coleta	Data	Condições Climáticas			
		Temperatura mínima no dia da coleta (°C)	Temperatura máxima no dia da coleta(°C)	Temperatura média no dia coleta (°C)	Precipitação acumulada em 24 horas (mm)
01	08/06/2016	6,4	18,8	11,5	0,0
02	25/10/2016	19,0	23,6	21,4	33,5
03	11/03/2017	20,4	33,2	26,5	2,4
04	22/05/2017	15,0	24,6	19,3	31,6
05	17/10/2017	17,0	31,8	25,1	0,0
06	15/08/2018	12,2	23,6	17,5	0,0
07	21/02/2019	18,4	30,4	23,5	0,0
08	09/04/2019	18,3	24,8	21,6	0,0
09	16/05/2019	14,8	24,9	19,2	0,0
10	04/09/2019	17,2	28,2	21,7	2,0
11	16/01/2020	21,6	32,8	25,2	0,2
12	09/03/2021	17,7	28,7	21,0	14,7
13	23/03/2021	20,3	33,9	26,4	0,0

Fonte: IAPAR, 2021

A caracterização do lixiviado coletado foi realizada a partir dos parâmetros de monitoramento e metodologias apresentadas na Tabela 23. Salienta-se que ocorreram algumas alterações no monitoramento ao longo das coletas realizadas, detalhadas na coluna “coletas aplicadas”.

Tabela 23. Parâmetros físico-químicos monitorados no lixiviado L01 logo após as coletas.

Parâmetros monitorados	Métodos (APHA, 2005)	Coletas aplicadas
pH	4500 – H+-B	01 a 13
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	2320 B	01 a 13
Condutividade (ms/cm)	2510 B	06 a 13
Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	4500-NH ₃ B/C	01 a 13 Exceto 07
Nitrogênio Kjeldahl Total (mgN-NH ₃ /L)	4500- Norg/C	01 a 13 Exceto 07 e 08
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B	12 e 13
Nitrato	4500-NO ₃ ⁻ I	12 e 13
DBO (mgO ₂ /L)	5210 B	01 a 13 Exceto 04 e 12
DQO Total (mgO ₂ /L)	5220 D	01 a 13
DQO Filtrada (mgO ₂ /L)	5220 D	06 a 13
Turbidez (uT)	2130 B	08 a 13
Série de Sólidos Totais (mg/L)	2540 B	01 a 13
Série de Sólidos em suspensão (mg/L)	2540 B	01 a 13 Exceto 01 e 05
Ferro total (mgFe/L)	Espectrofotometria	12 e 13
UV-Vis	5910 B	12 e 13
FTIR	Espectrofotometria	12 e 13
Toxicidade	Biotoxicidade	12 e 13

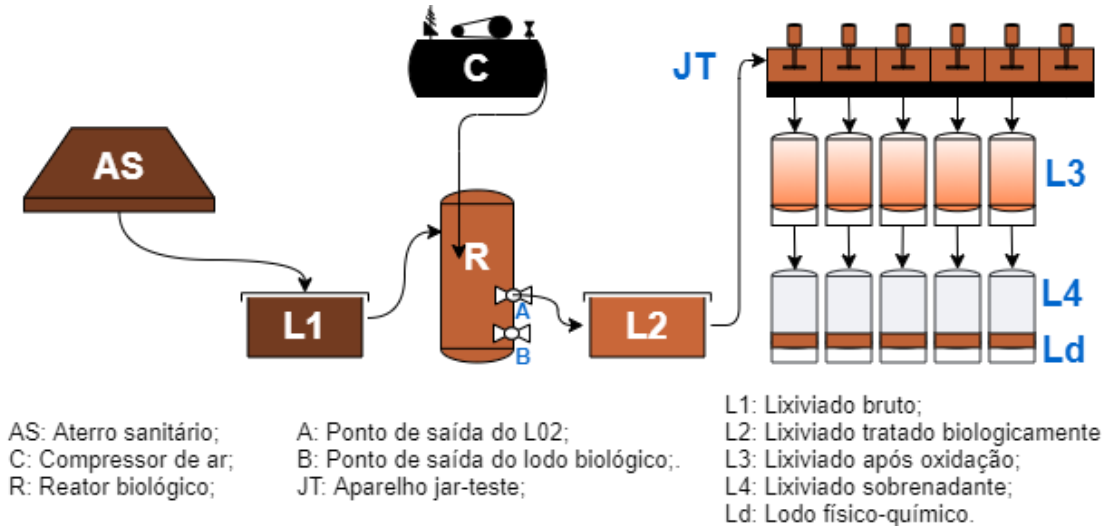
4.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado nesta pesquisa combinou um processo biológico e um processo físico-químico. O processo de tratamento biológico consistiu em um reator aeróbio em escala piloto com volume aproximado de 50 litros, com o objetivo de remover a matéria orgânica biodegradável e o N-Amoniacal, além de reduzir a alcalinidade do lixiviado bruto. O processo físico-químico foi estudado em escala de bancada com a aplicação do reagente de Fenton em lixiviado efluente do processo biológico. A Figura 4 apresenta o esquema do sistema experimental.

O lixiviado bruto coletado nas células da CTR foi identificado como L01 e alimentou o reator biológico. O efluente do processo biológico foi nomeado como L02 e foi utilizado para os ensaios com o reagente de Fenton, que resultou em mais dois efluentes: L03 e L04. O lixiviado L03 foi coletado imediatamente após o período de reação e na sequência foi colocado sob sedimentação. O sobrenadante desta etapa foi classificado como lixiviado L04 e considerado o efluente tratado pelo sistema.

O lodo (Ld) foi separado e considerado como o subproduto. A reação de Fenton ocorreu em aparelho Jar-Teste, identificado pela sigla JT e detalhado na Figura 7.

Figura 4. Esquema do sistema experimental utilizado no tratamento de lixiviado maduro de aterro sanitário.

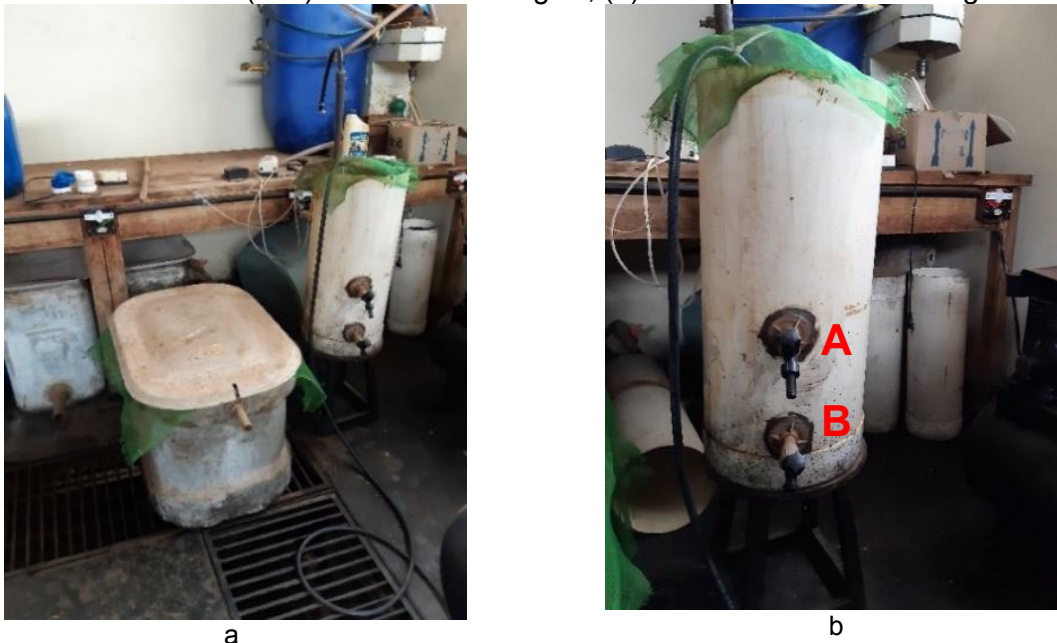


Fonte: Autor

4.3. PROCESSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO

O processo de tratamento biológico foi realizado em reator aeróbio em escala piloto com aeração contínua e operado em batelada. O reator foi confeccionado em PVC com um volume útil de 50 litros, sendo 30 L destinados a aeração e 20 L destinados ao acúmulo de lodo, como detalhado na Figura 5.

Figura 5. Processo biológico utilizado no sistema experimental: (a) a visão geral do reservatório de lixiviado (L01) e do reator biológico, (b) destaque do reator biológico.



Fonte: Autor

A primeira parte do volume do reator foi delimitada entre o topo do e a primeira válvula, indicada pela letra “A” na Figura 4 e na Figura 5b, e a segunda parte do volume compreendeu o espaço entre esta válvula e o fundo do reator. A válvula “B”, indicada na Figura 4 e 5b, teve por objetivo fazer a remoção e eventual recirculação do lodo excedente.

O sistema foi aerado de maneira artificial por meio de um compressor de ar da marca Schulz modelo MSV 5,2 VL/130 (Item “C” na Figura 4). Como inóculo foi usado lodo coletado na lagoa de armazenamento do lixiviado na CTR. Foram necessários 75 dias para adaptação da biomassa e início das bateladas experimentais.

O Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de cada batelada foi determinado em função da eficiência de remoção do N-Amônia alcançada pelo reator, sendo adotado valor de 70%. Destaca-se que não foram criadas condições para a redução dos nitritos e nitratos. Ao todo foram realizadas 26 bateladas agrupadas em relação às etapas da pesquisa e aos períodos de readaptação do reator, como detalhado na Tabela 24.

O esvaziamento e enchimento do reator em cada batelada ocorreu de forma manual. Ao se atingir o critério de parada a aeração do reator era desligada e aguardava-se o período mínimo de 4 horas, necessário para que a biomassa sedimentasse e não estivesse presente no efluente tratado (L02). Aproximadamente 30 L do efluente L02 era coletado através da válvula “A” (Figura 4 e 5b) e armazenado em um reservatório sob temperatura ambiente para a utilização no processo físico-químico. Eventualmente o lodo do reator foi recirculado por meio da válvula “B”.

Deve-se destacar que as bateladas nem sempre apresentaram o mesmo TDH e, em alguns casos, acabaram não sendo utilizadas para alimentar o processo físico-químico. A variação no TDH ocorreu em função da dificuldade de adaptação da biomassa ao lixiviado (L01) em algumas coletas e de problemas operacionais no compressor. Em alguns momentos a operação do sistema foi interrompida, resultando em bateladas que foram utilizadas apenas para a readaptação da biomassa no reator ou em testes da pesquisa.

A Tabela 24 não apresenta os detalhes referentes ao lixiviado L02 utilizado na Etapa I, uma vez que para esta etapa não houve o monitoramento dos parâmetros físico-químicos ao longo do processo biológico. Apesar disto, o efluente foi tratado no mesmo reator descrito nos parágrafos anteriores.

Tabela 24. Detalhamento das bateladas realizadas no processo biológico ao longo da operação do sistema experimental.

Batelada	Período	TDH (dias)	Número da Coleta L01	Utilização do lixiviado L02
01	07/09/16 a 21/09/16	14	01 e 02	Etapa II da aplicação do processo Fenton
02	21/09/16 a 30/09/16	09		
03	30/09/16 a 07/10/16	07		
04	07/10/16 a 14/10/16	07		
05	14/10/16 a 21/10/16	07		
06	21/10/16 a 28/10/16	07		
07	28/10/16 a 04/11/16	07		
08	04/11/16 a 11/11/16	07		
09	11/11/16 a 18/11/16	07		
10	18/11/16 a 29/11/16	11		
11	21/08/18 a 24/08/18	03	06	Período de readaptação do reator, não utilizado no processo Fenton
12	30/08/18 a 18/09/18	19		
13	25/09/18 a 09/10/18	14		
14	03/12/18 a 20/12/18	17		
15	26/02/19 a 11/03/19	13	07	Etapa III da aplicação do processo Fenton
16	15/04/19 a 24/04/19	9	08	
17	29/04/19 a 08/05/19	9		
18	07/06/19 a 28/06/19	21	09	Readaptação
19	03/07/19 a 12/08/19	40		Etapa III
20	04/09/19 a 31/10/19	57	10	Readaptação
21	31/10/19 a 28/11/19	28		
22	16/01/20 a 05/02/20	20	11	Utilização para testes da pesquisa
23	06/02/20 a 05/03/20	28		
24	10/03/20 a 01/04/20	22		
25	11/03/21 a 06/04/21	26	12	Etapa IV da aplicação do Fenton
26	06/04/21 a 30/04/21	24	13	

A Tabela 25 apresenta os parâmetros monitorados nos lixiviados L01 e L02, além da frequência do monitoramento do L02 ao longo do processo biológico de tratamento. O L01 sempre foi caracterizado ao início de uma nova batelada.

A Tabela AP1, nos apêndices, apresenta detalhadamente como o monitoramento foi realizado, dividindo as bateladas em quatro blocos: bateladas de 01 a 10, de 11 a 14, de 15 a 18 e de 19 a 26). Estes blocos foram definidos em função das observações realizadas ao longo da operação do sistema, principalmente na aplicação do processo Fenton. Após as dez primeiras bateladas notou-se a necessidade em monitorar os seguintes parâmetros em L01 e L02: temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido, DBO e turbidez. A fim de reajustar a rotina de análises, a frequência no monitoramento de alguns parâmetros foi reduzida.

Tabela 25. Parâmetros físico-químicos monitorados no lixiviado L01 e L02 em função de cada batelada.

Parâmetros monitorados	Métodos (APHA, 2005)	Monitoramento	
		Batelada	Frequência L02
pH	4500 – H-B	B1 a B26	3x/semana, 2x ou semanal
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	2320 B	B1 a B26	3x/semana, 2x ou semanal
Temperatura (°C)	2250 B	B19 a B24	semanal
Oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L)	4500-O G	B15 a B26	2x/semana ou semanal
Condutividade (µs/cm)	2510 B	B11 a B26	2x/semana ou semanal
N- Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	4500-NH ₃ B/C	B1 a B26	3x/semana, 2x ou semanal
Nitrogênio Kjeldahl Total (mgN-NH ₃ /L)	4500- Norg/C	B1 a B26	Início e Fim da batelada
DBO (mgO ₂ /L)	5210 B	B15 a B26	Início e Fim da batelada
DQO Total (mgO ₂ /L)	5220 D	B1 a B26	2x /semana e semanal
DQO Filtrada (mgO ₂ /L)	5220 D	B1 a B10 B15 a B24	Início/Fim, 2x/semana e semanal
Turbidez (UNT)	2130 B	B11 a B26	semanal
Série de Sólidos Totais (mg/L)	2540 B	B1 a B26	Início e Fim da batelada
Série de Sólidos em suspensão (mg/L)	2540 B	B1 a B26	Início e Final da batelada

4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO

O desenvolvimento da pesquisa relacionada ao tratamento físico-químico foi dividido em quatro etapas, que estão resumidas na Tabela 26 e serão detalhadas ao longo dos próximos tópicos. De forma geral, os planejamentos experimentais apresentaram:

- controle de fatores relacionados à aplicação do reagente de Fenton;
- avaliação da eficiência do processo Fenton a partir de algumas variáveis respostas;
- parâmetros de monitoramento das características físico-químicas do lixiviado ao longo de todo processo de tratamento e do lodo produzido.

Tabela 26. Etapas do planejamento experimental adotado na presente pesquisa.

Etapas	Objetivos
I	Pesquisa exploratória para construção dos planejamentos estatísticos.
II	Planejamento Fatorial Completo com amplo intervalo entre os níveis dos fatores.
III	Planejamento Fatorial Fracionário com menor intervalo entre os níveis dos fatores.
IV	Ensaio complementares e análise preliminar de custo.

4.4.1. Etapa I – Pesquisa exploratória

A Etapa I compreendeu um estudo exploratório e teve o objetivo definir o primeiro planejamento estatístico da pesquisa, que foi reproduzido na Etapa

II. Os fatores $[H_2O_2]$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, pH inicial e o número de dosagens distribuídas ao longo do tempo de reação foram testados sob nove diferentes combinações, que foram definidas a partir dos resultados de Rodrigues (2013) e de outras referências apresentadas na revisão bibliográfica deste trabalho. Como ponto de partida, buscou-se um amplo intervalo dos fatores, a fim de propiciar uma visão geral do tratamento.

Os ensaios foram divididos em dois grandes grupos, diferenciados pelas variáveis respostas. Na Etapa IA obteve-se como resposta apenas a eficiência na remoção de DQO (%), na Etapa IB, além desta variável, avaliou-se a característica de sedimentabilidade deste lodo, de acordo com o Índice Volumétrico de Lodo (IVL, mL/g) e o volume de lodo produzido para 1,0 litro de efluente tratado (mL/L) após 5 horas de sedimentação. Estas informações estão organizadas na Tabela 27 e os detalhes das condições experimentais serão apresentadas em 4.5.

Em todos os nove ensaios também foi avaliada a sedimentabilidade do lodo em proveta graduada de 1,0 litro, com o objetivo de definir o protocolo do ensaio a ser realizado nas Etapas II e III. Os resultados foram analisados de forma qualitativa e não serão apresentados.

Tabela 27. Condições dos ensaios realizados durante a Etapa I.

Etapa	Ensaio	Fatores					Variáveis (Y)
		$[H_2O_2]$ (mM)	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]/$ $[Fe^{2+}]$	pH inicial	Número de dosagens	
IA	1	480	80,00	6,0	3,5	3	Y1- Remoção de DQO
	2	255	25,50	10,0	3,5	3	
	3	143	35,75	4,0	2,8	4	
	4	143	17,87	8,0	2,8	2	
IB	5	255	25,5	10,0	8,0	3	Y1- Remoção de DQO; Y2 – IVL Y3 - Volume de lodo
	6	255	10,00	25,5	8,0	3	
	7	143	17,88	8,0	2,8	2	
	8	480	19,20	25,0	3,5	3	
	9	480	38,40	12,5	3,5	3	

4.4.2. Etapa II – Planejamento fatorial completo

A Etapa II foi realizada a partir do desenvolvimento de um planejamento fatorial completo com base nos resultados obtidos em Rodrigues (2013), na literatura consultada e nos ensaios preliminares da Etapa I. Foram definidos quatro fatores (2^4), com dois níveis e um ponto central: concentração molar de peróxido de hidrogênio ($x_1 - [H_2O_2]$), a razão molar do peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} ($x_2 -$

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$), o tempo de reação (x3) e o pH inicial do meio reacional (x4). Os níveis e os valores para cada fator estão apresentados na matriz apresentada na Tabela 28.

Tabela 28. Matriz do planejamento experimental aplicado na Etapa II, com os fatores codificados e decodificados.

Ensaio	Matriz codificada				Matriz decodificada			
	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH
	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4
1	-	-	-	-	40	6	30	2,0
2	+	-	-	-	480	6	30	2,0
3	-	+	-	-	40	20	30	2,0
4	+	+	-	-	480	20	30	2,0
5	-	-	+	-	40	6	120	2,0
6	+	-	+	-	480	6	120	2,0
7	-	+	+	-	40	20	120	2,0
8	+	+	+	-	480	20	120	2,0
9	-	-	-	+	40	6	30	8,0
10	+	-	-	+	480	6	30	8,0
11	-	+	-	+	40	20	30	8,0
12	+	+	-	+	480	20	30	8,0
13	-	-	+	+	40	6	120	8,0
14	+	-	+	+	480	6	120	8,0
15	-	+	+	+	40	20	120	8,0
16	+	+	+	+	480	20	120	8,0
PC1	0	0	0	0	260	13	75	5,0
PC2	0	0	0	0	260	13	75	5,0
PC3	0	0	0	0	260	13	75	5,0

A partir dos resultados da Etapa I, observou-se a possibilidade de elevada remoção da matéria orgânica sob diferentes condições do meio reacional. Dessa forma, optou-se pelo amplo intervalo de valores entre os níveis inferiores (-1) e superiores (+1) com o intuito de investigar e determinar algumas regiões com resultados satisfatórios. Apesar da possibilidade de realizar o planejamento de forma fracionária, preferiu-se adotar o modelo completo para obter maior quantidade de informações, colaborando para a definição mais assertiva do próximo planejamento experimental.

A matriz de ensaios contou com 16 combinações e três pontos centrais, sendo apresentadas na Tabela 28 com os fatores codificados e

descodificados. Destaca-se que nesta etapa todos os ensaios foram realizados em duplicata.

As variáveis respostas testadas estão relacionadas a remoção da matéria orgânica e a produção de lodo. A remoção da matéria orgânica foi avaliada após as etapas de oxidação (L03) e sedimentação (L04), a última denominada de remoção global. O lodo foi avaliado em relação a sua velocidade de sedimentação, a razão de matéria orgânica removida e volume de lodo produzido (REMOL) (AMIRI e SABOUR, 2014) e pelo Índice Volumétrico do Lodo (IVL) (VON SPERLING e FRÓES, 1999). As variáveis respostas estão detalhadas na Tabela 29.

Tabela 29. Variáveis respostas analisadas no planejamento fatorial 2^4 utilizado na Etapa II.

	Descrição da variável resposta
Y1	Eficiência (%) na remoção de matéria orgânica por oxidação (DQO L03)
Y2	Eficiência (%) global na remoção de matéria orgânica (DQO L04)
Y3	Velocidade de sedimentação do lodo (cm/h)
Y4	Remoção de Matéria orgânica por Volume de Lodo Produzido (REMOL) (gDQO/L)
Y5	Índice Volumétrico de Lodo (IVL) (mL/g)

Além das variáveis apresentadas na Tabela 29, monitorou-se a temperatura e o pH do lixiviado L03. Em relação ao lodo ainda foram monitorados: sólidos totais após a etapa de oxidação e neutralização do meio, curva de sedimentação do lodo e volume final do lodo após o período de sedimentação. Estas análises e as demais condições operacionais estão detalhadas ao longo do tópico 4.5.

4.4.3. Etapa III – Planejamento fatorial fracionário

A partir dos resultados obtidos na Etapa II desenvolveu-se o planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}) para a Etapa III, com o objetivo de avaliar os mesmos fatores, mas com alteração nos valores dos níveis inferiores e superiores (-1 e +1). Para todos os fatores aumentou-se os valores e diminuiu-se o intervalo entre os níveis.

Apesar de nem todas as interações entre os fatores serem analisadas, a utilização deste planejamento permite a análise de variâncias e a determinação dos fatores mais significativos sem prejuízo às análises estatísticas. A Tabela 30 apresenta os fatores analisados e os valores para cada nível (-1, 0, 1) juntamente com a matriz de ensaios, codificada e descodificada, que contou com 8 combinações mais o ponto central, com os ensaios realizados em quintuplicata.

Tabela 30. Matriz do planejamento experimental aplicado na Etapa III, com os fatores codificados e decodificados.

Ensaio	Matriz codificada				Matriz decodificada			
	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH
	x1	x2	x3	x4	x1	x2	x3	x4
1	-	-	-	-	380	10	90	5,8
2	+	-	-	+	580	10	90	7,4
3	-	+	-	+	380	16	90	7,4
4	+	+	-	-	580	16	90	5,8
5	-	-	+	+	380	10	150	7,4
6	+	-	+	-	580	10	150	5,8
7	-	+	+	-	380	16	150	5,8
8	+	+	+	+	580	16	150	7,4
PC	0	0	0	0	480	13	120	6,6

Para a Etapa III as variáveis respostas Y1 a Y3 foram as mesmas da Etapa II, entretanto, retirou-se as variáveis REMOL e IVL, passando a se analisar a variável viscosidade do lodo. As variáveis respostas consideradas para a Etapa III do planejamento fatorial fracionário estão detalhadas na Tabela 31.

Tabela 31. Variáveis respostas analisadas no planejamento fatorial 2⁴⁻¹ utilizado na Etapa III.

	Descrição da variável resposta
Y1	Eficiência (%) na remoção de matéria orgânica por oxidação (DQO L03)
Y2	Eficiência (%) global na remoção de matéria orgânica (DQO L04)
Y3	Velocidade de sedimentação (cm/h)
Y4	Viscosidade de lodo (cP)

Da mesma forma que na Etapa II, na Etapa III também foram realizadas análises complementares do L03, L04 e do lodo. Analisou-se a temperatura e o pH do L03, a alcalinidade e a concentração residual de peróxido de hidrogênio no L04. O lodo também foi avaliado através de análises complementares, sendo elas: sólidos totais após a etapa de oxidação e neutralização do meio, curva de sedimentação do lodo e volume final do lodo após o período de sedimentação.

4.4.4. Etapa IV – Ensaio complementares e análise preliminar de custo

A fim de aprofundar as análises do meio reacional, os ensaios E1 e E2 da Etapa II e o ponto central da Etapa III foram repetidos. Nestas repetições

passou-se a ser monitorar a concentração de ferro total nos lixiviados L02, L03 e L04 e foram realizados os ensaios espectroscópicos de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e UV-vis, que tiveram o objetivo de avaliar a modificação dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados da coleta (L01) e ao longo de cada processo de tratamento, biológico (L02), oxidação (L03) e o efluente final (L04). Complementando esta estratégia, também se avaliou a biotoxicidade destes efluentes, especialmente para verificar a presença de subprodutos tóxicos. Todos estes ensaios estão detalhados em 4.5.3.

Uma análise preliminar de custo foi realizada para todas as condições ensaiadas nas etapas II e III. Determinou-se apenas o custo de operação do processo Fenton, sem considerar o processo biológico e o custo de implantação do sistema. O custo de operação foi determinado para a escala de bancada e expresso em função do volume de lixiviado tratado (R\$/m³), levando em conta os reagentes empregados, o tempo de reação, o consumo de energia elétrica e o custo com disposição do lodo.

Para o levantamento do custo dos insumos, considerou-se o consumo de produtos de padrão industrial e/ou comercial de uso em larga escala com os valores obtidos em editais de licitação. Os insumos comerciais considerados foram: ácido sulfúrico em solução 98% (v/v), soda cáustica em escamas 99%, sulfato ferroso hidratado e solução de peróxido de hidrogênio 50% (v/v), que estão detalhados na Tabela 32.

Tabela 32. Descrição e valores unitários dos insumos considerados para a análise preliminar de custo.

Descrição do insumo	Unid.	Valor unitário
Ácido sulfúrico em solução 98% (v/v)	Kg	R\$ 1,64
Soda cáustica em escamas 99%	Kg	R\$ 2,20
Sulfato ferroso hidratado	Kg	R\$ 0,99
Solução de peróxido de hidrogênio 50% (v/v)	kg	R\$ 3,38

O custo de energia elétrica foi estimado a partir da potência (250 W) e tempo de utilização necessário do aparelho Jar-Teste. Utilizou-se como referência a tarifa da Companhia Paranaense de Energia (COPEL) estabelecida pela Resolução Homologatória 2.704 de 23 de junho 2020 e em vigência no momento da redação deste trabalho. Considerou-se a modalidade tarifária convencional subgrupo B3, relativo aos serviços de água, esgoto e saneamento, que apresentava valor de R\$ 0,7506/kWh. O consumo, em kWh, foi calculado através da Equação 15.

$$\text{Consumo (kWh)} = \frac{\text{Potência (watts)}}{1000} \times \text{tempo} \quad \text{Eq. 15}$$

O lodo produzido no processo Fenton, caso apresente extrato com concentração de ferro total superior a 0,3 mg/L, é classificado como resíduo sólido perigoso (Classe I), de acordo com a NBR 10.004/04. Neste caso, a disposição final adequada deve ser realizada em aterros sanitários industriais, que estejam aptos a receberem este tipo de resíduo. Pela impossibilidade de realização deste ensaio, considerou-se a pior situação e classificou-se o lodo como resíduo perigoso.

Para a análise de custo, adotou-se o valor de R\$ 274,50 por tonelada, pago pela Universidade Estadual de Londrina à empresa Terra Norte Engenharia Ambiental para a disposição final adequada dos resíduos sólidos Classe I gerados no campus universitário, sob o contrato administrativo n°253/2019 que esteve vigente entre março de 2019 a março de 2020. A massa de lodo produzida em cada ensaio foi estimada a partir do volume de lodo gerado após o processo Fenton, adotando-se a massa específica de 1,0 kg/L (DANTAS et al.,2020).

4.4.5. Análises estatísticas

A partir dos planejamentos experimentais utilizados nas Etapas II e III, os resultados obtidos para as variáveis respostas elencadas nas Tabelas 28 e 30 foram submetidas as seguintes análises estatísticas:

- Análise de variância dos fatores e de suas interações;
- Gráfico do modelo predito em relação aos valores observados;
- Gráfico de distribuição dos resíduos.

O planejamento fatorial (completo e fracionário) foram construídos para a análise de modelos lineares, sendo possível a verificação da curvatura em função da inserção dos pontos centrais. Dessa forma, os modelos estatísticos podem ser genericamente representados pela Equação 16.

$$y(x_1, \dots, x_n) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_n x_n + \beta_{1n} x_{1n} + \epsilon(x_1 \dots x_n) \quad \text{Eq. 16}$$

Independente do modelo a ser construído, a qualidade do ajuste deve ser avaliada através da Análise de Variância (ANOVA), baseada em testes de hipóteses e da decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global (BARROS NETO, SCARMINO, BRUNS, 2001; MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

O objetivo desta análise foi verificar quais fatores e quais interações entre fatores foram significativos ao modelo construído. Esta condição ocorre quando rejeita-se a hipótese nula ($H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ e $H_1: \beta_j \neq 0$), sendo o p-valor calculado inferior ao nível de significância (α) ou quando o F-calculado é maior que o F tabelado (v_1, v_2, α).

Por fim, dois gráficos foram construídos para complementar as análises descritas acima, o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores observados nos ensaios e o gráfico de distribuição dos resíduos. Todas as análises mencionadas ao longo do presente tópico foram realizadas utilizando o software Statistica (versão 7) da Statsoft para o nível de significância (α) igual a 0,05.

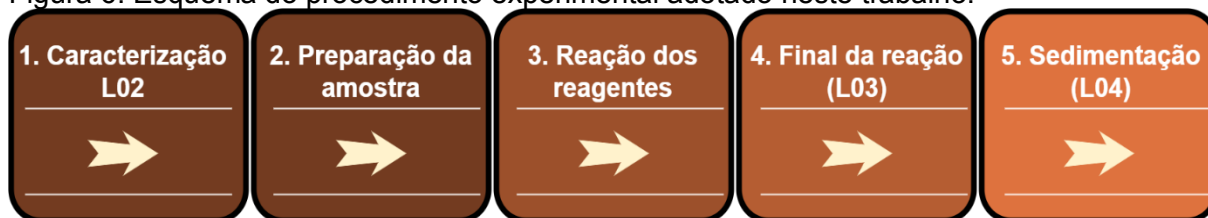
4.5. PROCESSO DE TRATAMENTO PELA APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON

O lixiviado tratado pelo processo biológico (L02) foi submetido ao processo de tratamento físico-químico através do processo Fenton, resultando no lixiviados L03 e L04. A seguir será detalhada a forma como os ensaios foram conduzidos.

4.5.1. Procedimentos experimentais

Todos os ensaios realizados com a aplicação do reagente de Fenton, independente da etapa do planejamento experimental, seguiram o roteiro apresentado na Figura 6. A cada ensaio, a amostra de lixiviado L02 era novamente caracterizada, conforme Tabela 34 (tópico 4.5.3), e preparada para início do processo Fenton.

Figura 6. Esquema do procedimento experimental adotado neste trabalho.



Fonte: Autor.

A primeira etapa do processo Fenton consistiu no ajuste do pH para os valores apresentados nas matrizes experimentais apresentadas nas Tabelas 28 e 30. Este ajuste foi realizado pela adição da solução ácida de H_2SO_4 3M.

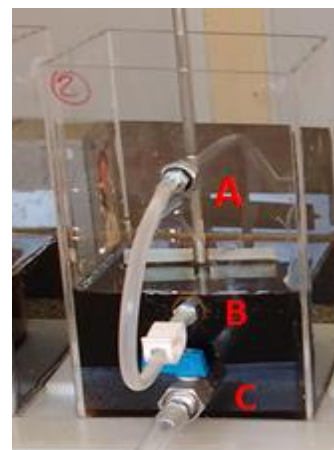
A aplicação do reagente de Fenton foi realizado em escala de bancada utilizando-se aparelho Jar-Teste marca Nova Ética, provido de controle de rotação e de seis jarros de acrílico com volume útil de 2,0 litros. Os ensaios foram realizados sob agitação controlada de 120 rpm e o tempo de reação seguiu os valores apresentados nas matrizes do planejamento experimental (Tabelas 28 e 30), uma vez que este fator foi avaliado de forma estatística.

A Figura 7a apresenta o aparelho utilizado, destacando-se que os jarros originais foram substituídos por jarros desenvolvidos especialmente para o presente trabalho. O jarro confeccionado pode ser observado em destaque na Figura 7b, os pontos “A” e “B” foram utilizados para a coleta de amostras do meio ao longo do tempo de reação e o ponto C para a coleta do efluente após a neutralização do meio.

Figura 7. Aparelho Jar-Teste Nova Ética utilizado para os ensaios de aplicação do reagente de Fenton (a) e detalhe dos jarros utilizados (b).



A



b

Fonte: Autor

A dosagem dos reagentes, estabelecidas no planejamento experimental, foi fracionada em três partes iguais e distribuídas em intervalos proporcionais ao tempo de reação. Esta condição operacional apresentou dois objetivos: (i) evitar os efeitos da superdosagem dos reagentes e (ii) minimizar a formação de espuma ao longo do ensaio.

A espuma é resultado da agitação do meio e dos gases O_2 e CO_2 liberados a partir das reações desencadeadas pela adição dos reagentes do Fenton, $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ e H_2O_2 . Portanto, a distribuição dos reagentes ao longo do tempo de reação contribui para a menor formação de espuma (AMIRI e SABOUR, 2014; DENG e ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2009; VILAR et al., 2012). Os efeitos da superdosagem serão discutidos nos resultados deste trabalho.

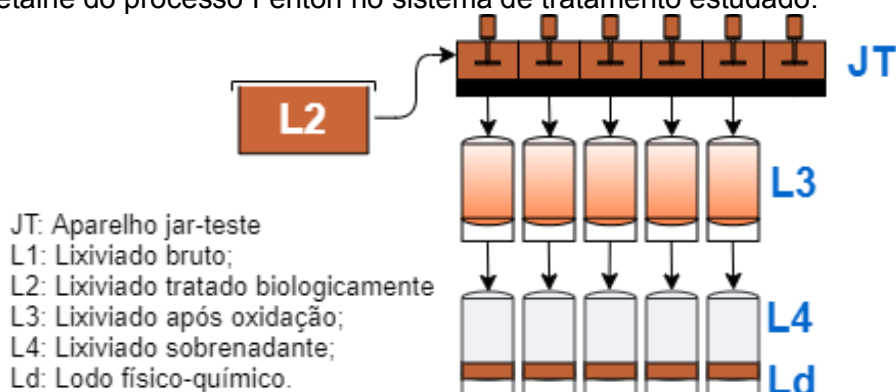
Apesar do fracionamento da dosagem, ainda existe a possibilidade da formação de espuma, mesmo que em menor intensidade. Portanto, para evitar o extravasamento dos jarros e a perda de reagentes e de amostra, utilizou-se o volume máximo de lixiviado L02 igual a 1,2 litros em cada jarro.

A ordem de adição dos reagentes também foi observada. Seguiu-se a recomendação da literatura, a adição do sulfato ferroso seguida da adição peróxido de hidrogênio (AMIRI e SABOUR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BIGLARIJOO et al., 2017; BIGDA, 1995; DENG e ENGLEHARDT, 2006; ISKANDER et al., 2019; WU et al., 2010b). Após o tempo de reação predeterminado na matriz experimental, uma alíquota de cada jarro foi retirada pelo orifício “B” (Figura 7b), sendo este efluente nomeado como lixiviado L03.

Para garantir que a reação de oxidação fosse interrompida, o pH do meio foi elevado para valores próximos à neutralidade (7,0) com o uso de solução de NaOH 6M. Nesta condição, há a precipitação dos íons férricos, a coagulação e a floculação da matéria orgânica que não foi oxidada.

Após essa sequência, o efluente foi retirado do jarro pelo ponto “C” (Figura 7b) e vertido em provetas de 1,0 litro para a sedimentação dos flocos e separação do lodo. O efluente tratado pelo processo Fenton foi o sobrenadante do período de sedimentação e nomeado lixiviado L04. A Figura 8 apresenta um recorte do sistema experimental apresentado na Figura 4, dando ênfase ao processo Fenton.

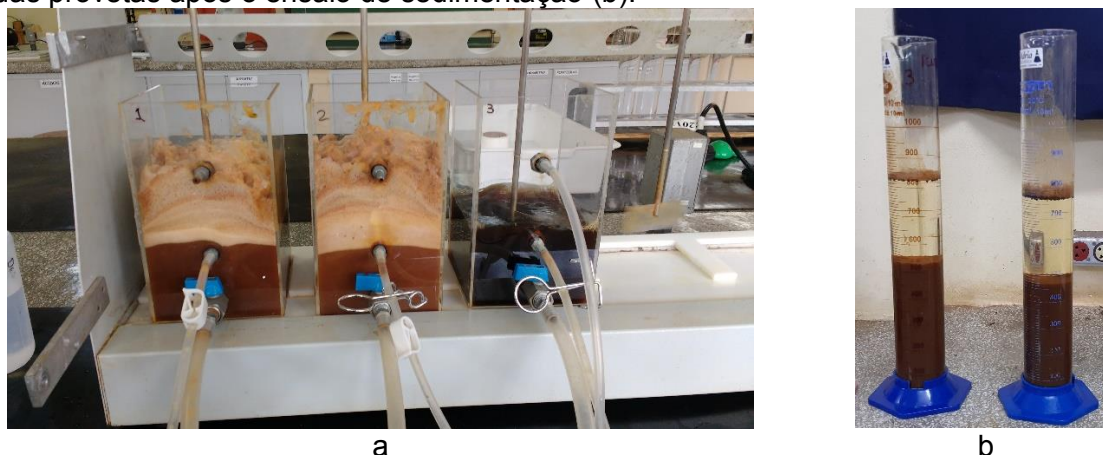
Figura 8. Detalhe do processo Fenton no sistema de tratamento estudado.



Fonte: Autor

A Figura 9 apresenta o aparelho Jar-Teste durante a realização de um dos ensaios, sendo que os jarros 1 e 2 (Fig. 9a) mostram o lixiviado L03 e as provetas (Fig. 9b) mostram a interface entre o lixiviado tratado (L04) e o lodo (Ld) formado.

Figura 9. Aparelho Jar-Teste Nova Ética durante um ensaio do processo Fenton (a) e detalhe das provetas após o ensaio de sedimentação (b).



Fonte: Autor

As condições operacionais dos ensaios foram alteradas em função de cada etapa do planejamento experimental e estão detalhadas na Tabela 33. Os detalhes de caracterização dos lixiviados L02, L03 e L04 estão apresentados na Tabela 34 no tópico 4.5.3 e a caracterização do lodo está apresentada na Tabela 37 em 4.5.4

Tabela 33. Resumo do procedimento experimental adotado nas Etapas I, II, III e IV.

Procedimento Experimental	Etapas			
	I	II	III	IV
Volume de lixiviado (L02)	1,0	1,0	1,2	1,2
Número de réplicas	2	2	5	2
Ajuste do pH Inicial	2,8 a 8,0	2,0 a 8,0	5,8 a 7,4	2,0 a 6,6
Frações da dosagem	3	3	3	3
Utilização do branco	Não	Sim	Sim	Não
Tempo de reação (min)	120	30 a 120	90 a 150	30 a 120
Velocidade de agitação (rpm)	120	120	120	120
pH final (neutralização)	7,0	7,0	7,0	7,0
Tempo sedimentação (min)	300 - 4200	420	420	420

4.5.2. Reagentes utilizados

O reagente de Fenton é composto pelo H_2O_2 e pelo íon Fe^{2+} . O H_2O_2 foi utilizado em solução 29% ou 35% (v/v), padrão analítico – marca *Synth*, apresentando P.M.=34,01 g/mol e $\rho=1,11$ g/cm³. Os íons Fe^{2+} foram aplicados na forma de sulfato ferroso ($Fe(SO_4).7H_2O$) granular, marca *Synth* com P.M.=278,01 g/mol e teor de pureza de 99%. Os ajustes nos valores de pH foram realizados utilizando soluções NaOH 6M ou H_2SO_4 3M, preparadas no próprio laboratório.

4.5.3. Análises dos lixiviados ao longo da aplicação do processo Fenton

Os lixiviados L02, L03 e L04 foram monitorados para os parâmetros apresentados na Tabela 34, de acordo com as metodologias definidas em APHA (2005), Bolonhesi (2016), Morita e Assumpção (1993) e Oliveira et al. (2001). Deve-se destacar que o lixiviado L02 foi novamente caracterizado ao início de cada ensaio do processo Fenton, devido a mistura dos efluentes de cada batelada, como apresentado anteriormente na Tabela 24.

Tabela 34. Resumo dos parâmetros físico-químicos monitorados nos lixiviados L02, L03 e L04 nas Etapas I, II, III e IV.

Parâmetros monitorados	Métodos	Lixiviados / Etapas		
		L02	L03	L04
pH	APHA 4500 – H-B	Todas	II, III, IV	Todas
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	APHA 2320 B	II, III, IV	N.D	III e IV
Temperatura (°C)	APHA 2250 B	II e III	II e III	N.D
Condutividade (ms/cm)	APHA 2510 B	III e IV	IV	IV
N-Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	APHA 4500-NH ₃ B/C	II e III	N.D	N.D
Nitrito	APHA 4500-NO ₂ ⁻ B	IV	IV	IV
Nitrato	APHA 4500-NO ₃ ⁻ I	IV	IV	IV
DQO Total (mgO ₂ /L)	APHA 5220 D	Todas	II, III e IV	Todas
Ferro Total (mgFe/L)	Espectrofotometria ^{*3}	IV	IV	IV
Peróxido de Hidrogênio (g/L)	Titulometria ^{*1}	N.D	N.D	III
Peróxido de Hidrogênio (mM)	Espectrofotometria ^{*2}	N.D	IV	IV
UV-vis (ABS 245 nm)	APHA 5910 B	IV	IV	IV
FTIR	Espectrofotometria	IV	IV	IV
Toxicidade	Biotoxicidade ^{*4}	IV	IV	IV

*1Morita e Assumpção (1993); *2Oliveira et al., 2001; *3Kit comercial; *4Bolonhesi (2016)

As variáveis Y1 e Y2 das Etapas II e III (Tabelas 29 e 31), correspondem, respectivamente, à eficiência na remoção da matéria orgânica por oxidação e a remoção global da matéria orgânica. A alíquota retirada do sobrenadante (L04) refere-se à remoção global e a alíquota retirada imediatamente após o tempo de reação (L03) refere-se à remoção por oxidação. A remoção por coagulação foi calculada como sendo a diferença entre a remoção global e a remoção por oxidação. Seguiu-se a metodologia proposta por Wu et al. (2010b), adaptada de Kang e Hwang (2000) e Deng (2007).

Os ensaios para determinação da DQO total foram realizados em refluxo fechado por medida colorimétrica e utilizando como oxidante o dicromato de potássio, que oxida praticamente toda a matéria orgânica presente na amostra. Entretanto, a presença de algumas substâncias inorgânicas pode interferir nos

resultados, como os halogênios (como o cloreto), NO_2^- , Fe^{2+} e o H_2O_2 . A interferência pode ocorrer na leitura colorimétrica ou ainda, as substâncias citadas podem exercer demanda de oxigênio superestimando o valor de DQO (KANG e HWANG, 2000).

Em relação à interferência do H_2O_2 , na literatura consultada é possível observar uma série de metodologias utilizadas, como:

- O aquecimento do efluente em banho-maria (50°C) por 30 minutos, para decomposição do H_2O_2 em H_2O (AMIRI e SABOUR, 2014; DENG, 2007; ŽGAJNAR-GOTVAJN; ZAGORC-KONCAN; COTMAN, 2011; WU et al., 2010a;);
- Determinação da concentração do H_2O_2 residual por titulação com iodo (KANG e HWANG, 2000; ISKANDER et al., 2019) ou titulação com permanganato de potássio (ATMACA, 2009; MORITA e ASSUMPÇÃO, 1993)
- Cálculo da interferência do H_2O_2 por meio de modelos matemáticos, levando em conta as interações entre os reagentes e a contribuição de cada composto na determinação da DQO (KATTEL et al., 2016).
- Determinação da concentração residual utilizando-se espectrofotômetro em comprimento de onda igual a 446 nm após reação com metavanadato de amônio (OLIVEIRA et al., 2001).

Para as Etapas I e II nenhuma metodologia foi empregada para quantificar ou minimizar a interferência da concentração residual do peróxido de hidrogênio na análise de DQO. Na Etapa III determinou-se a concentração residual do H_2O_2 no lixiviado L04, considerado o efluente tratado, seguindo a metodologia apresentada por Morita e Assumpção (1993), com a titulação a base de permanganato de potássio.

Na Etapa IV passou-se a quantificar o peróxido de hidrogênio no lixiviado L03 e alterou-se a metodologia utilizada, passando a determinar-se os valores residuais a partir da metodologia de Oliveira et al. (2001). Além da interferência na determinação dos valores de DQO, a quantificação dos valores residuais permitiu avaliar a quantidade de reagente consumido no processo Fenton.

Ainda nesta etapa, passou-se a determinar a concentração de ferro total através da utilização do kit experimental da marca Alfakit. A metodologia empregada é baseada na reação do tiocianato com os íons de ferro para método espectrofotométrico com leitura em comprimento de onda igual 480 nm, que foi avaliada por Martins et al. (2005). Determinou-se ainda a condutividade do lixiviado ao longo dos processos de tratamento com o objetivo de utilizar este parâmetro como

uma medida indireta da concentração de outros íons, como os cloretos. A presença dos íons carbonatos e bicarbonatos puderam ser estimados pela determinação da alcalinidade.

O comportamento do meio reacional ao longo do tempo de reação e a cada adição das três frações das dosagens dos reagentes de Fenton foi avaliado na Etapa III. Os parâmetros pH e DQO foram determinados para cinco alíquotas coletadas ao longo dos ensaios, conforme Tabela 35. Com estas coletadas foi possível traçar um perfil dos valores de pH e DQO. Ainda na Etapa III foram determinados os valores de alcalinidade antes (L02) e após a aplicação do reagente de Fenton (L04), com o intuito de avaliar a reação entre os íons carbonatos e o radical ($\bullet\text{OH}$).

Tabela 35. Detalhamento do perfil de pH e DQO aplicado ao longo dos ensaios na Etapa III.

Ponto do perfil	pH	DQO
P1	pH inicial ajustado de L02 anterior a aplicação da primeira fração da dosagem dos reagentes	DQO de L02 anterior a aplicação da primeira fração da dosagem dos reagentes.
P2	pH do meio reacional anterior a segunda fração dos reagentes	DQO do meio reacional anterior a segunda fração dos reagentes
P3	pH do meio reacional anterior a terceira fração dos reagentes	DQO do meio reacional anterior a terceira fração dos reagentes
P4	pH do meio reacional logo após o tempo de reação (L03)	DQO do meio reacional logo após o tempo de reação (L03)
P5	pH do meio reacional após a neutralização	DQO do sobrenadante (L04)

Por fim, na Etapa IV foi realizado um acompanhamento mais específico das características dos lixiviados desde a coleta até o efluente tratado. Avaliou-se as características da matéria orgânica por meio de análises de FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) e UV-vis (Ultravioleta-Visível), além da avaliação da toxicidade subaguda através de um indicador biológico.

A Tabela 36 apresenta o rastreamento do lixiviado ao longo de todo o processo de tratamento, desde as coletas realizadas (C12 e C13), passando pelo lixiviado utilizado para abastecer o reator biológico (L01), o lixiviado efluente do processo biológico (L02), o lixiviado após o período de oxidação no processo Fenton (L03) e o efluente tratado, sobrenadante do processo de sedimentação (L04).

Ao todo foram analisadas 13 amostras, nomeadas de acordo com a Tabela 36. O lixiviado L02EIV foi utilizado para aplicação do processo Fenton e originado da mistura dos lixiviados L02B25 e L02B26. O processo Fenton foi realizado

para 3 condições distintas, sendo elas: o ensaio E1 da Etapa II, o ensaio E2 da Etapa II e o ponto central da Etapa III.

Tabela 36. Rastreamento e nomenclatura das amostras dos lixiviados (coleta até L04) para a realização dos ensaios de FTIR, UV-vis e toxicidade da Etapa IV.

Coletas	Lixiviado L01	Lixiviado L02 (reator)	Lixiviado L02 (Fenton)	L03	L04
C12	L01 B25	L02 B25	L02 EIV	L03 EII – 1	L04 EII – 1
C13	L01 B26	L02 B26		L03 EII – 2	L04 EII – 2
				L03 EIII – PC	L04 EIII – PC

A análise de FTIR foi realizada pelo Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 e com faixa espectral de 350 a 7.800 cm^{-1} . As amostras líquidas foram preparadas em pastilhas de KBR, com 1 mL da amostra e sem a necessidade de diluições.

Os compostos orgânicos presentes nas amostras são identificados em função da intensidade das bandas ao longo da faixa espectral ensaiada, na presente pesquisa entre 4.000 e 4.00 cm^{-1} . O ensaio é qualitativo e avalia a modificação das moléculas orgânicas presentes nos diferentes lixiviados, em função da alteração dos valores de intensidade das bandas.

Os ensaios de UV-Vis foram realizados em Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível da marca Shimadzu, modelo UV-2600, com faixa de comprimento de onda entre 190 e 1.100 nm, faixa fotométrica entre -4ABS a +4ABS e transmitância entre 0 e 400%. Os resultados foram avaliados de duas formas:

- Curva de varredura entre 200 e 800 nm;
- Determinação dos valores de ABS para o comprimento de onda igual a 254 nm.

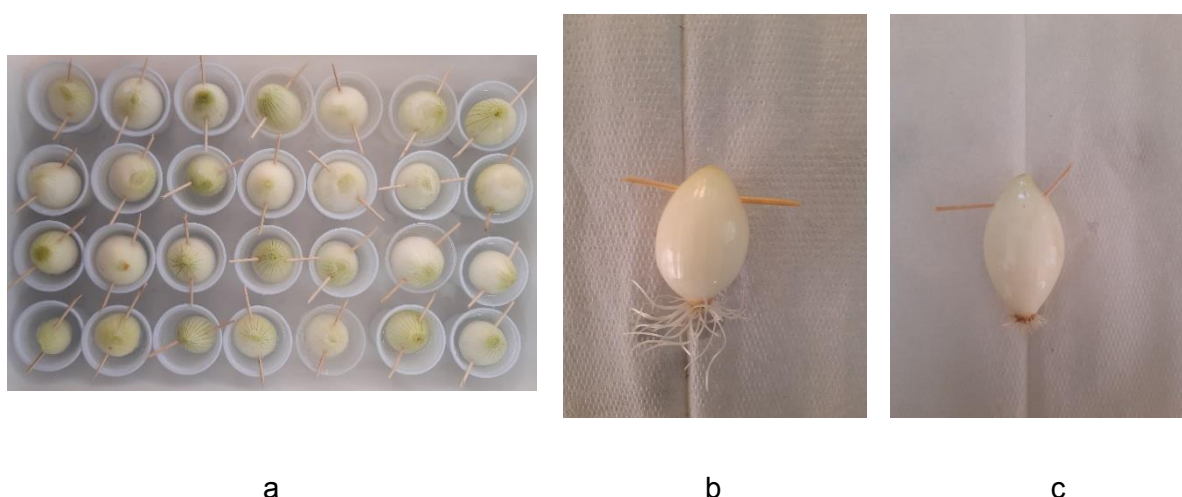
Para estes ensaios as amostras foram diluídas em 10/500, a fim de atender a faixa fotométrica do aparelho na curva de varredura e para atender o intervalo de 0,005 a 0,900 recomendado em APHA-5910B (2005), especificamente para análise dos valores de ABS em comprimento de onda igual a 254 nm.

Assim como no ensaio FTIR, os resultados dos ensaios UV-Vis foram analisados de forma qualitativa e atentando-se as diluições das amostras. A literatura recomenda as comparações relativas entre os resultados, uma vez que as diluições são determinadas em função das características de cada lixiviado ensaiado e da capacidade de leitura do aparelho utilizado.

Por fim, toxicidade subaguda dos lixiviados ao longo dos processos de tratamento foi determinada utilizando a planta superior da espécie *Allium cepa* (cebola) como bioindicador. A toxicidade foi identificada a partir da inibição do crescimento radicular e os testes foram conduzidos de acordo com o descrito por Bolonhesi (2016).

As cebolas foram descascadas e suas raízes foram hidratadas em água mineral por 48 horas (Figura 10a), ao abrigo da luz e sob temperatura controlada de 25 °C. Ao final desse período, selecionou-se as cebolas que apresentaram crescimento radicular (Figura 10b) e suas raízes foram aparadas, de modo a não serem superiores a 5 mm (Figura 10c). Na sequência, os bulbos aparados foram imersos em 40 mL das amostras e mantidos ao longo de sete dias ao abrigo de luz e sob temperatura de 25 °C.

Figura 10. Esquema geral do ensaio de toxicidade com as cebolas descascadas e imersas em água mineral (a) e as cebolas após o período de hidratação (b) e crescimento radicular(c).



Fonte: Autor

A toxicidade foi avaliada comparando-se o crescimento radicular das cebolas imersas nas amostras com as cebolas imersas no controle negativo, que foram expostas apenas à água mineral. O grau de inibição no crescimento das raízes foi calculado pela Equação 17.

$$\text{ICR (\%)} = \frac{\text{NRCC} - \text{NRCA}}{\text{NRCC}} * 100 \quad \text{Eq. 17}$$

Sendo:

ICR: grau de inibição do crescimento das raízes (%);

NRCC: média do crescimento das raízes no controle negativo;

NRCA: média do crescimento das raízes nas amostras.

Devido à elevada toxicidade do lixiviado as amostras precisaram ser diluídas, a fim de ser observado algum crescimento das raízes do vegetal. Dessa forma, todas as amostras apresentadas na Tabela 36 foram diluídas em água mineral, preparadas com volume de 25 e 50% das amostras originais. Para cada amostra e cada diluição o ensaio foi realizado em triplicata. Por fim, foram utilizados 6 controles negativos.

4.5.4. Análise do lodo produzido

Ao longo da revisão bibliográfica apresentada neste trabalho, ficou evidente que não basta apenas avaliar a eficiência na remoção da matéria orgânica, deve-se também verificar o volume e as características do lodo produzido. Desta forma, como apresentado nas Tabelas 29 e 31, foram estudados como variáveis respostas os seguintes parâmetros:

- Velocidade de sedimentação, determinada a partir curva de sedimentação;
- Índice volumétrico de lodo (IVL) para avaliar a qualidade de sedimentação do lodo;
- Remoção de Matéria orgânica por Volume de Lodo Produzido (REMOL);
- Viscosidade (Etapa III).

Outros parâmetros foram utilizados como monitoramento e auxiliaram na discussão dos resultados:

- Sólidos totais (ST) e sólidos em suspensões totais (SST) do lixiviado L03 após neutralização e homogeneização;
- Volume de lodo para 1,0 litros de efluente após o tempo de sedimentação;
- Curva de sedimentação do lodo.

Todos os ensaios realizados para a caracterização do lodo estão apresentados na Tabela 37, informando-se a metodologia utilizada e em quais etapas foram aplicados. Além destes ensaios, alguns índices foram determinados para melhorar a discussão dos resultados, como o REMOL, REMOL modificado e índice de compactação do lodo. Na Etapa IV não houve caracterização do lodo produzido.

Conforme apresentado em 4.5.1, após o período de reação o lixiviado L03 foi neutralizado e as amostras de cada jarro foram homogeneizadas, em seguida, a mistura foi cuidadosamente vertida em provetas de vidro graduadas com volume de 1,0 litro. Imediatamente após a homogeneização da mistura, uma alíquota de cada

jarro foi retirada para o ensaio de sólidos totais, em seguida iniciou-se o ensaio de sedimentação.

Tabela 37. Parâmetros avaliados para a caracterização do lodo produzido após a aplicação do processo Fenton ao longo das Etapas de I a III.

Parâmetros avaliados	Método	Etapas		
		I	II	III
ST (mg/L)	APHA 2540 B	N.D	Sim	Sim
SST (mg/L)	APHA 2540 B	IB	Sim	Sim
Curva de sedimentação	Zodi et al. (2009)	N.D	Sim	Sim
Velocidade de sedimentação (cm/h)	Zodi et al. (2009)	N.D	Sim	Sim
IVL (mL/g)	APHA-2710D	IB	Sim	Sim
Volume de lodo (mL/L)	-	IB	Sim	Sim
Viscosidade (cP)	-	N.D	N.D	Sim

N.D – não determinado

Com base nos testes realizados nos ensaios da Etapa I, definiu-se a duração do ensaio de sedimentação em 7 horas, com a leitura do deslocamento da interface sólido-líquido a cada 5 minutos nas primeiras 2 horas, a cada 10 minutos para as 2 horas subsequentes e a cada 30 minutos para as 3 horas finais do ensaio.

As medidas coletadas acima foram plotadas em um gráfico com o eixo das abscissas sendo o tempo de sedimentação, em horas, e o eixo das ordenadas igual à altura do lodo, em metros. Este gráfico está genericamente apresentado na Figura 2, no item 3.6.3, e foi construído e analisado segundo a metodologia descrita por Zodi et al. (2009). A curva gerada foi dividida nas seguintes fases: coalescência, sedimentação, transição e compactação. A fase de sedimentação é definida pelo trecho linear desta curva, sendo o coeficiente angular da reta a velocidade de sedimentação do lodo, expressa na unidade cm/h.

A sedimentação do lodo também foi avaliada pelo Índice volumétrico de lodo (IVL), com o ensaio realizado de acordo com APHA-2710D. Este índice é expresso em mL/g e indica o volume (mL) ocupado por 1 grama de lodo após 30 minutos de sedimentação, sendo calculado pela Equação 18.

$$IVL = \frac{H_{30} \cdot 10^6}{H_0 \cdot SST} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde:

IVL: índice volumétrico de lodo (mL/g);

H₃₀: altura da interface sólido-líquido após 30 minutos do início do teste (m);

H₀: altura da interface no início do teste (m);

SST: sólidos em suspensão total (mg/L).

Os valores H_{30} e H_0 foram obtidos através das leituras realizadas ao longo do ensaio de sedimentação, uma vez que a proveta especificada em APHA-2710D foi a mesma utilizada nesse ensaio. A qualidade da sedimentação foi avaliada de acordo com Tabela 38, com os intervalos de valores propostas por Von Sperling e Fróes (1999).

Tabela 38. Classificação da sedimentabilidade do lodo a partir do IVL.

Qualidade da sedimentação	IVL (mL/g)
Ótima	0 – 50
Boa	50 – 100
Média	100 – 150
Ruim	200 – 300
Péssima	> 300

Fonte: Von Sperling e Fróes (1999)

O volume de lodo após as 7 horas de sedimentação foi registrado e considerou-se como sendo o volume de lodo produzido para 1,0 litro de efluente tratado, este parâmetro foi apresentado com a unidade mL/L. O REMOL é razão de Razão de Matéria Orgânica Removida por Lodo Produzido (REMOL ou *Organic Removal to Sludge Ratio - ORSR*). É um índice definido por Amiri e Sabour (2014) calculado através da Eq. 12, apresentada no tópico 3.6.3.

Por fim, determinou-se a viscosidade do lodo através do viscosímetro Brookfield modelo LVDV-II+. Para garantir a adequada leitura do aparelho fixou-se o volume de lodo igual a 250 mL, mesmo que em alguns ensaios a interface sólido-líquido apresentasse um volume menor que este valor. O esvaziamento da proveta até o volume pré-determinado foi realizado por um sifão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO BRUTO

As características físico-químicas do lixiviado bruto (L01) utilizado nesta pesquisa foram analisadas conforme metodologia apresentada no item 4.1 e os resultados estão apresentados na Tabela 39. As treze coletas necessárias para alimentar o sistema experimental foram realizadas entre os anos de 2016 e 2021.

Tabela 39. Características físico-químicas do lixiviado bruto (L01) coletado no período de 2016 a 2021.

Coleta Data	pH	Alcal.* ¹ (mgCaCO ₃ /L)	Cond.* ² (ms/cm)	DBO (^{5,20}) (mgO ₂ /L)	DQO _T (mgO ₂ /L)	DBO/ DQO	Sólidos Totais (mg/L)	STV/ ST	N-NH ₄ ⁺ * ³ (mgNH ₃ /L)
01 08/06/16	7,7	6.620	N.D	197,0	8.624	0,02	11.287	0,31	1.649
02 25/10/16	8,2	11.261	N.D	218,0	8.483	0,03	6.566	0,36	968
03 11/03/17	8,0	14.459	N.D	411,0	15.100	0,03	33.715	0,67	2.139
04 22/05/17	9,0	13.766	N.D	N.D	7.475	N.D	13.702	0,37	N.D
05 17/10/17	8,0	14.223	N.D	733,0	5.100	0,14	18.558	0,39	2.387
06 15/08/18	8,0	8.728	16,06	604,0	6.001	0,10	10.937	0,33	2.065
07 21/02/19	8,0	10.900	25,60	375,3	7.006	0,05	13.162	0,36	N.D
08 09/04/19	8,4	13.560	28,40	467,0	7.209	0,06	17.148	0,33	3.069
09 16/05/19	8,0	13.746	26,10	1.434	6.460	0,22	12.368	0,34	1.057
10 04/09/19	8,1	15.434	34,00	1.657	16.587	0,10	17.440	0,34	3.589
11 16/01/20	7,5	11.088	20,20	2.950	36.956	0,08	20.060	0,49	1.768
12 09/03/21	8,1	11.180	19,56	N.D	4.560	N.D	10.140	0,34	1.797
13 23/03/21	8,4	14.141	23,20	427	7.160	0,06	12.933	0,30	2.224

*¹ Alcalinidade; *² Condutividade; *³ N-Amoniacal; N.D – não determinado

Os resultados da caracterização físico-química do lixiviado são compatíveis com o tempo de aterramento dos resíduos, que é de 10 anos. O pH alcalino (7,5 a 9,0), a elevada alcalinidade (6.620 a 15.434 mg/L) e baixa relação DBO/DQO (<0,22) dos lixiviados coletados indicam que a maior parte da fração orgânica aterrada nas células da CTR estão na etapa metanogênica de degradação, refletindo em um lixiviado maduro, como indica a literatura (BOVE et al., 2015; EHRIG, 1989; LEMA et al., 1988; RENOU et al., 2008). Ainda deve-se destacar a elevada

concentração de nitrogênio amoniacal e os valores de DQO na faixa dos milhares, acima de 4.500 mg/L.

A relação STV/ST também pode ser analisada para avaliar o estágio de degradação da matéria orgânica. Tatsi e Zouboulis (2002) apontam que os lixiviados maduros apresentaram relação STV/ST no intervalo de 0,22 a 0,37. O lixiviado da maioria das coletas, exceto das coletas 03, 05 e 11, apresentaram essa relação na faixa indicada, corroborando com esta classificação.

A relação DBO/DQO quase sempre menor que 0,10 sugere que a matéria orgânica solubilizada nos lixiviados seja formado por compostos orgânicos recalcitrantes, em grande parte substâncias húmicas. Alguns autores obtiveram resultados que indicam que mais de 70% dos compostos orgânicos presentes em lixiviados maduros são substâncias húmicas (BERTHE et al., 2008; CHRISTENSEN et al., 1998; LIU et al., 2015; WU et al., 2010a; WU et al., 2011; ZHANG et al., 2009).

Apesar da possibilidade em classificar o lixiviado como maduro, os dados apresentados na Tabela 39 indicam que há uma variação nos valores dos parâmetros monitorados. Esta variabilidade é característica dos lixiviados e é reflexo do tempo de operação de cada célula e da sazonalidade (EL FADEL et. al., 1997; EL FADEL et. al., 2002; KJELDSSEN et al., 2002; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; SCOTT et al., 2005; TATSI E ZOUBOULIS, 2002).

A sazonalidade está diretamente relacionada com os índices pluviométricos e há a tendência de alguns parâmetros apresentarem maior concentração em períodos secos se comparados aos períodos úmidos (CHEN, 1996; CHU et al., 1994; TATSI E ZOUBOULIS, 2002; FAN et al., 2006).

De maneira geral, as coletas foram realizadas em dias sem precipitação, com o objetivo de minimizar as alterações nas características do lixiviado coletado, exceção feita as coletas 02, 04 e 12. Entretanto, não foi possível estimar o tempo de percolação da água pluvial pelas células do aterro sanitário e afirmar que precipitações ocorridas em dias anteriores não tenham afetado as características dos lixiviados coletados.

Desta forma, calculou-se a precipitação acumulada em 24 horas, 15, 30 e 60 dias anteriores a data da coleta, no intuito de relacionar estes índices com as características físico-químicas dos lixiviados. Estes dados estão apresentados na Tabela 40 e indicam que o acumulado das precipitações apresentou tendência de queda no sentido da Coleta 01 para a Coleta 13. Apesar dos parâmetros apresentados

na Tabela 39 apresentarem oscilação ao longo das coletas, é possível observar uma tendência de aumento nos valores, exceto para o pH e condutividade.

Tabela 40. Temperatura média do município de Londrina-PR no dia em que cada coleta foi realizada e precipitação acumulada nos dias que antecederam as coletas.

Coleta	Data	Temp. média* (°C)	Precipitação acumulada 24 horas (mm)	Precipitação acumulada 15 dias (mm)	Precipitação acumulada 30 dias (mm)	Precipitação acumulada 60 dias (mm)
01	08/06/16	11,5	0,0	204,2	282,3	489,5
02	25/10/16	21,4	33,5	154,9	159,6	249,3
03	11/03/17	26,5	2,4	56,3	116,5	310,2
04	22/05/17	19,3	31,6	172,2	255,4	376,4
05	17/10/17	25,1	0,0	65,6	112,4	156,6
06	15/08/18	17,5	0,0	170,2	175,0	175,0
07	21/02/19	23,5	0,0	132,8	159,6	311,8
08	09/04/19	21,6	0,0	12,4	64,2	320,4
09	16/05/19	19,2	0,0	46,8	63,6	93,6
10	04/09/19	21,7	2,0	25,6	25,8	28,6
11	16/01/20	25,2	0,2	86,1	173,3	381,5
12	09/03/21	21,0	14,7	112,0	164,3	386,6
13	13/03/21	26,4	0,0	55,0	152,3	303,9

*temperatura média do dia da coleta / Fonte: IAPAR (2021)

O pH do lixiviado está relacionado ao estágio de degradação da fração orgânica aterrada, característica que prevalece sobre as condições climáticas e os índices pluviométricos. Fato que justifica a pequena amplitude de variação deste parâmetro (7,5 – 9,0).

A variação dos índices pluviométricos não foi suficiente para alterar a condutividade do lixiviado, uma vez a concentração de íons presentes neste efluente é bastante elevada. Para todas as coletas realizadas, os sólidos dissolvidos sempre representaram aproximadamente mais de 90% da concentração dos sólidos totais, o que corrobora com a hipótese apresentada.

O aumento na concentração dos demais parâmetros monitorados pode estar relacionado com a redução dos índices pluviométricos observados ao longo do período em que as coletas dos lixiviados foram realizadas, em conformidade com o apontado pela literatura (CHU et al., 1994; CHEN, 1996; FAN et al., 2006; TATSI E ZOUBOULIS, 2002). A variação dos índices pluviométricos está apresentada na Figura AP1, no Apêndice A. O acumulado no ano de 2016 foi de 1.987 mm, ao passo que no ano de 2020 foi de apenas 943 mm.

Na coleta 12 pode-se analisar, de forma pontual, o efeito de diluição da água pluvial em alguns parâmetros. Esta coleta foi realizada após precipitação acumulada de 14,7 mm em 24 horas e os valores de DQO, alcalinidade e N-amoniaco foram menores que em outras coletas.

Além da sazonalidade, o modo de operação das células do aterro sanitário também deve ser levado em consideração, conforme já destacado por El Fadel et al. (1997) e Scott et al. (2005). Apesar do ponto de coleta do lixiviado ser posterior a mistura dos lixiviados de todas as células, as características dos lixiviados das células mais jovens podem ter prevalecido em algumas coletas.

Esta situação pode justificar os valores mais elevados de DQO observados nas coletas 10 e 11 e o valor de pH mais baixo observado na coleta 11. Estes valores são característicos de lixiviados ácidos, originados de células onde a fração orgânica aterrada ainda não atingiu o estágio de degradação metanogênica. Ainda se destaca que a CTR recebe resíduos de outras origens, como o de limpeza de fossas sépticas e que pode contribuir na alteração dos parâmetros estudados.

A sazonalidade e o modo de operação do aterro atuam de forma simultânea, logo, uma análise estatística deve ser realizada para avaliar a interação destes fatores. Esta análise não faz parte do objetivo do presente trabalho, entretanto, com os dados apresentados pode-se concluir que estes fatores contribuíram para a variabilidade nas características do lixiviado e devem ser considerados no dimensionamento de estações de tratamento para este tipo de efluente.

5.2. PROCESSO BIOLÓGICO DE TRATAMENTO

Os resultados da operação do reator biológico serão apresentados e discutidos ao longo deste tópico. Ao todo foram realizadas 26 bateladas, conforme os detalhes apresentados na Tabela 24, do capítulo de Materiais e Métodos. Apesar do objetivo principal do presente trabalho ser avaliar o processo Fenton, a revisão da literatura indicou que as alterações nas características dos lixiviados provocadas pelos processos biológicos, utilizados como pré-tratamento, podem influenciar no desempenho do processo físico-químico.

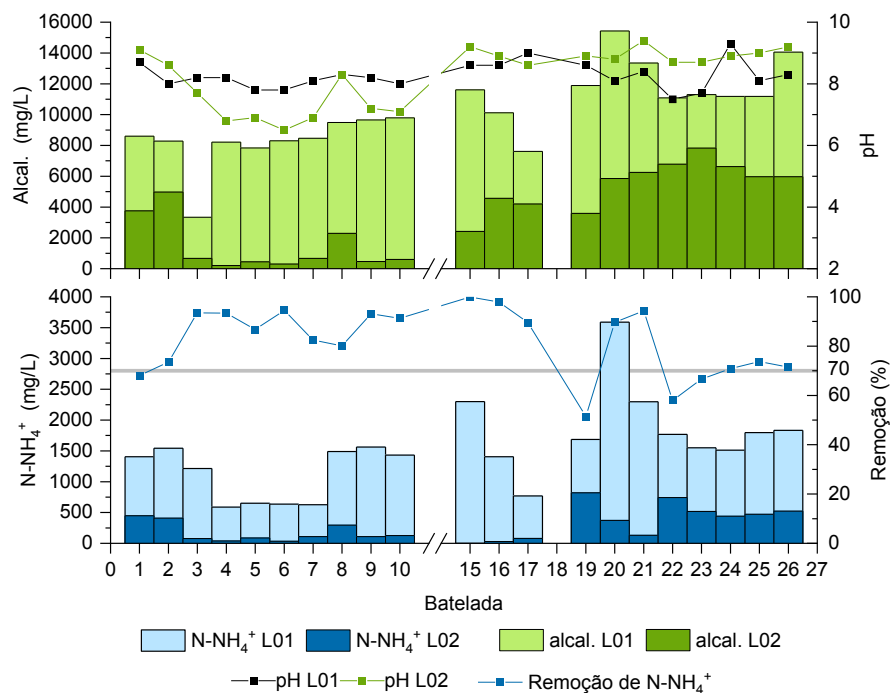
O principal objetivo do processo biológico foi remover o nitrogênio amoniacal e a matéria orgânica biodegradável, sendo estes resultados apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. As bateladas B11 a B14 e B18 não foram

apresentadas, pois foram períodos de adaptação do reator, onde o efluente tratado não foi utilizado no processo físico-químico.

Na Figura 11, a linha azul indica a eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal alcançada em cada batelada. Observa-se que apenas quatro bateladas não alcançaram 70% de eficiência de remoção, valor adotado como critério de parada. Apesar disso, nestes casos as bateladas foram encerradas, pois o controle operacional indicava que a biomassa não estava mais oxidando o nitrogênio do meio.

Destaca-se ainda que das 21 bateladas apresentadas, em oito obteve-se remoção superior a 90%. Outros autores consultados também registraram resultados semelhantes (LIU et al., 2015; MOREIRA et al., 2015; SILVA et al. (2013a); WU et al., 2011).

Figura 11. Características dos lixiviados L01 e L02 ao longo do processo biológico, acompanhado da eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal.



De maneira geral, pode-se dizer que as bateladas B1 a B10 e de B15 a B17 apresentaram melhores resultados que as bateladas de B19 a B26. A média de remoção de nitrogênio amoniacal alcançada pelo primeiro grupo foi de 88% com TDH variando entre 7 e 14 dias, ao passo que a média de remoção do segundo grupo foi de 72% com TDH variando entre 20 e 57 dias. Além disso, o residual de N-amoniacal neste grupo foi superior ao primeiro.

Esta diferença pode estar relacionada à concentração inicial de nitrogênio amoniacal (L01) de cada batelada. Nas bateladas de B19 a B26 a

concentração média inicial de N-amoniaco (2.004 mg/L) foi maior que nas B1 a B10 e B15 a B17 (1.200 mg/L). As maiores concentrações possivelmente limitaram a atividade das bactérias nitrificantes.

Outras condições do meio também devem ser avaliadas, como a concentração de oxigênio dissolvido (O.D), a temperatura, o pH, a alcalinidade e a presença de outros compostos tóxicos. A literatura reporta que o O.D deve ser superior a 1,0 mg/L e o pH deve estar no intervalo de 5,5 a 9,0, com o valor ideal próximo a 7,0 (BOVE et al., 2015; EHRIG, 1984; GAO et al., 2015; KAMARUDDIN et al., 2015; KURNIAWAN et al., 2010; METCALF & EDDY INC, 2003; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Apesar das condições do meio nem sempre terem sido as mais adequadas, a eficiência do reator na remoção do N-Amoniaco quase sempre se manteve acima de 70%. Acredita-se que outros processos devem ter ocorrido simultaneamente e contribuído para esta remoção, como o *stripping* e a dessorção.

Ambos os processos são favorecidos pela elevada temperatura, condição alcançada naturalmente no ambiente onde o reator foi instalado (TIAN et al., 2019). Leite et al. (2011) obtiveram remoção de 99,5% de N-amoniaco com a utilização de lagoas com 0,5 m de profundidade, após TDH de 40 dias e concentração inicial média de 924 mgN-NH₃/L. Os autores creditam a eficiência do processo à volatilização da amônia por *stripping* devido à elevada incidência solar e temperatura (22 a 26 °C) da região de instalação do sistema.

Para o reator utilizado na presente pesquisa, o *stripping* deve ter ocorrido em menor magnitude. Apesar da temperatura ambiente ter sido elevada em algumas bateladas, a área de contato entre o lixiviado e a atmosfera foi pequena, reduzindo a participação do *stripping*.

A possível participação deste processo não comprometeu o objetivo do reator biológico desta pesquisa, uma vez que o *stripping* também promove a redução da alcalinidade do efluente, mesmo que em menor taxa que a nitrificação. A literatura aponta que a nitrificação consome 7,14 mgCaCO₃/L (EHRIG, 1984) e no *stripping* este valor é igual a 3,6 mgCaCO₃/L (TIAN et al., 2019; VON SPERLING, 1997).

A alcalinidade inicial do lixiviado (L01) variou de 3.336 a 15.434 mg/L e apresentou comportamento similar à concentração do N-Amoniaco, sendo maiores nas bateladas de B19 a B26 (Fig. 11). A média de alcalinidade inicial para as bateladas

de B1 a B10 e de B15 a B17 foi de 8.562 mg/L e nas demais bateladas de 12.433 mg/L.

No primeiro grupo de bateladas (B1 a B10) a redução de alcalinidade foi de 40 a 98%, sendo que em algumas bateladas foi praticamente toda consumida (B4 e B6). Nestas duas bateladas a alcalinidade residual foi de apenas 199 e 299 mg/L, respectivamente. No segundo grupo (B19 a B26), acompanhando a remoção de N-amoniacoal, a redução relativa da alcalinidade também foi menor, variando de 31 a 70% e com valores residuais entre 3.592 e 7.822 mg/L. A Tabela AP2 apresenta as características dos lixiviados L01 e L02 ao longo de todas as bateladas.

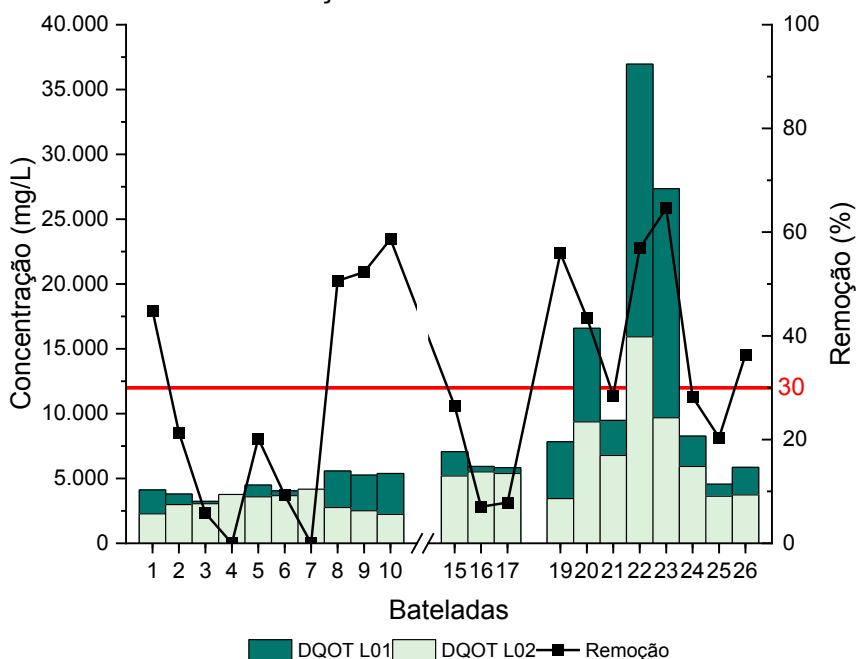
A alcalinidade é resultado da concentração de diversos íons, mas principalmente dos íons carbonatos e bicarbonatos. Estes íons reagem com os radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos na reação de Fenton e comprometem a eficiência do processo, pois menos radicais estarão disponíveis para oxidar os compostos orgânicos (MORAVIA et al., 2013; BADAWY et al., 2013; DENG et al., 2012; KURNIAWAN et al., 2006b; WANG et al., 2003).

Em geral, a alcalinidade é reduzida através da adição de soluções ácidas, mas como será discutido adiante (5.4.1), este processo acarreta algumas desvantagens. Logo, os resultados aqui apresentados indicam que os processos biológicos são uma alternativa viável para remover o N-amoniacoal e, conseqüentemente, reduzir a alcalinidade do meio. Deve-se ainda destacar que a menor alcalinidade também diminui o efeito tampão e facilita a redução do pH do meio, seja previamente à reação de Fenton ou ao longo desta.

A redução da alcalinidade por processos biológicos para preparar o lixiviado para a aplicação do reagente de Fenton também foi estudada por Silva et al. (2013c) e Moreira et al. (2015). Os primeiros autores alcançaram redução de aproximadamente 47% da alcalinidade, que passou de 17.100 para 8.000 mg/L após sistema de lodos ativados. Os demais autores reportaram 95% de redução da alcalinidade a partir da oxidação do nitrogênio amoniacoal, para valores iniciais de 7.623 mg/L.

A Figura 12 apresenta a remoção de matéria orgânica, medida na forma de DQO total, alcançada em cada batelada do processo biológico. As bateladas de B19 a B26 apresentaram os maiores valores iniciais de DQO, acompanhando as características dos lixiviados L01 já citadas anteriormente.

Figura 12. Características dos lixiviados L01 e L02 ao longo do processo biológico, acompanhando da eficiência na remoção da DQO total.



A remoção da matéria orgânica ficou entre 0 e 64,6%, para concentrações iniciais entre 3.238 e 36.956 mg/L. Apesar de seis bateladas terem alcançado valores de remoção acima de 50%, a média foi de 33,6%, com mediana igual a 28,5%. Estes resultados ratificam duas características dos lixiviados maduros apresentadas no tópico 5.1: a variabilidade em função da sazonalidade e a baixa biodegradabilidade da matéria orgânica. Os processos aeróbios não são eficientes para a degradação da matéria orgânica recalcitrante, ainda mais para as concentrações iniciais elevadas como as observadas nos lixiviados utilizados (LEMA et al., 1988; LIPPI et al., 2018; MOJIRI et al., 2021; PENG, 2017).

5.3. ETAPA I – PESQUISA EXPLORATÓRIA

A Etapa I compreendeu os testes iniciais do estudo da utilização do processo Fenton em lixiviados, que serviu de suporte para a definição dos planejamentos estatísticos subsequentes. Para esta etapa utilizou-se o lixiviado L02 com as características apresentadas na Tabela 41.

Tabela 41. Valores de pH e DQO inicial do lixiviado L02 utilizado para os ensaios de aplicação do processo Fenton na Etapa I.

Parâmetros	Ensaio								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	8,8	8,8	8,2	8,5	8,1	8,2	8,3	8,8	8,3
DQO (mgO ₂ /L)	2.238	2.238	6.206	3.488	3.644	2.863	3.425	3.425	3.241

A presente etapa foi dividida em duas partes, Etapa IA e IB, com os resultados apresentados na Tabela 42. Em IA foi avaliada apenas a remoção da matéria orgânica na forma de DQO, enquanto em IB também foi avaliado o lodo produzido, a partir do valor do Índice Volumétrico do Lodo (IVL) e do volume do lodo produzido para 1,0 litro de efluente tratado.

Tabela 42. Resultados obtidos na Etapa I para a aplicação do processo Fenton.

Fatores						Variáveis respostas					
	Ensaio	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] / [Fe]	pH	N. dosag.	Remoção DQO (%)		IVL (mL/g)		Volume de lodo (mL/L)	
Etapa IA	E1	480	6,0	3,5	3	87,4	86,4	Não realizado			
	E2	255	10,0	3,5	3	74,7	72,7				
	E3	143	4,0	2,8	4	84,7	79,6				
	E4	143	8,0	2,8	2	75,5	82,1				
Etapa IB	E5	255	10,0	8,0	3	95,3	90,1	186	128	180	170
	E6	255	25,5	8,0	3	59,7	62,1	N.D	N.D	N.D	N.D
	E7	143	8,0	2,8	2	81,1	81,5	269	N.R	315	N.R
	E8	480	25,0	3,5	3	86,2	87,3	276	303	295	230
	E9	480	12,5	3,5	3	88,7	88,9	115	135	335	365

N.R – Ensaio não realizado; N.D – os valores não foram possíveis de serem determinados.

Os dados desta etapa não foram analisados de forma estatística, mas algumas observações iniciais puderam ser realizadas. Apesar dos testes envolverem um amplo intervalo de dosagem dos reagentes ([H₂O₂]=143 a 480 mM; [Fe²⁺]=4,0 a 25,5 mM) e do pH inicial (de 2,8 a 8,0), pode-se dizer que todos os pontos ensaiados apresentaram bons resultados, com remoção média de DQO superior a 60%. As dosagens testadas encontram-se dentro das faixas de valores observadas na literatura e apontadas na Tabela 20 (3.5.5), com dosagem de H₂O₂ entre 14,7 e 3.459 mM e dosagem de Fe²⁺ entre 3,6 e 447 mM.

O melhor resultado para a remoção de DQO foi obtido no E5, com remoção média de aproximadamente 93%. Este resultado deve ser destacado não apenas pela remoção da matéria orgânica, mas também pela condição em que foi realizado, com ajuste inicial do pH igual a 8,0.

Esta condição não é recorrente na literatura consultada, apesar de registrada por alguns autores (AMIRI e SABOUR, 2014; GOI et al., 2010; KOC-JURCZYK e JURCZYK, 2015). A maioria dos autores apontam que a aplicação do reagente de Fenton deve ocorrer em pH ácido, no intervalo de 3,0 a 4,0 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BAUTISTA et al., 2008; BIGDA, 1995;

BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e PANDIT, 2004; HUANG; DONG; TANG, 1993; KURNIAWAN et al., 2006b; NEYENS e BAEYENS, 2003; OTURAN e AARON, 2014). Diante destes resultados, entende-se que a utilização de pH próximo ao neutro deve ser melhor investigada, pois acarretaria vantagens operacionais no processo de tratamento.

O E6 também foi realizado sob pH 8,0 e com as mesmas condições do E5, com a diferença na razão molar entre os reagentes. Esta diferença acarretou uma dosagem de ferro igual a 10 mM, menor que em E5 (25,5 mM), e foi suficiente para alterar a eficiência alcançada por E6, que registrou um valor médio de 60,9%. Apesar de ainda ser uma boa eficiência, nota-se que a dosagem de ferro apresentou um efeito importante na eficiência processo.

Outra alteração também ocorreu em relação ao lodo produzido. Em E6 não foi possível determinar os valores de IVL e do volume de lodo produzido, pois não houve a formação da interface entre o sobrenadante e o lodo. Visualmente, ao longo do ensaio, foi possível identificar a presença de vários flocos, entretanto, estes permaneceram em suspensão por um período superior a 60 minutos e não sedimentaram. Em E5, onde a dosagem de ferro foi 2,5 vezes maior, a sedimentação ocorreu de forma natural, com valor médio de lodo gerado igual a 175 mL por litro de efluente. O IVL médio foi igual a 157 mL/g, portanto, lodo com sedimentabilidade classificada como média e melhor que os valores de E7 (269 mL/g) e E8 (290 mL/g).

Os íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) apresentam diferentes solubilidades em pH 8,0, logo, as observações preliminares realizadas neste momento precisam ser aprofundadas. Todavia, confirma-se que o efeito de coagulação do ferro é uma característica a ser considerada no processo Fenton. Em relação à razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, quanto menor for esta, maior será a participação da coagulação na remoção global da matéria orgânica (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KANG e HWANG, 2000; KURNIAWAN et al., 2006b; LI et al., 2010; NEYENS; BAEYENS; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

O ensaio E9 apresentou o lodo com melhor sedimentabilidade, com IVL médio igual a 125 mL/g e remoção média de matéria orgânica igual a 88,8%. Entretanto, a produção média de lodo foi praticamente o dobro do E5, com 350 mL de lodo a cada litro de efluente tratado. Em E9 a dosagem de ferro (38,4 mM) foi ainda maior que em E5, o que pode justificar a maior produção de lodo (BABUPONNUSAMI

e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KURNIAWAN et al., 2006b; LI et al., 2010).

A convergência dos resultados para a remoção de matéria orgânica superior a 60%, independente da dosagem aplicada, induziu a adoção de amplo intervalo de valores para o planejamento fatorial da Etapa II. Apesar desta estratégia não ser adequada para observação do ponto ótimo, buscou-se investigar e determinar algumas regiões com elevada remoção de matéria orgânica.

O lodo produzido no processo Fenton é outro desafio, não apenas pelo volume, mas também pelas características físico-químicas. Nesse contexto, os resultados da Etapa I serviram de ponto de partida para definir os ensaios de caracterização do lodo que foram realizados nas Etapas II e III. Além do volume de lodo produzido e do IVL, também foi realizado o ensaio de sedimentabilidade. A partir dos resultados obtidos foi possível determinar o tempo de análise da curva de sedimentação, o intervalo de obtenção dos dados, o trecho de sedimentação e obtenção da velocidade a partir da análise gráfica, conforme Zodi et al. (2009).

5.4. ETAPA II – PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

A matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II está apresentada nas Tabela 43 e 44, com os fatores analisados (X1 - $[H_2O_2]$; X2 - $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, X3 - tempo e X4 - pH), suas combinações e as variáveis respostas em duplicata, sendo elas: Y1 (remoção da DQO por oxidação), Y2 (remoção global de DQO), Y3 (velocidade de sedimentação), Y4 (REMOL - remoção de matéria orgânica em relação ao lodo produzido) e Y5 (IVL - índice volumétrico de lodo).

Na Tabela 43 são apresentadas as características físico-químicas dos lixiviados L02 utilizados a cada ensaio e os resultados obtidos para as variáveis Y1 e Y2, que estão relacionadas à remoção da matéria orgânica. A Tabela 44 apresenta os resultados para as variáveis Y3, Y4 e Y5, relacionados as características do lodo gerado.

Os resultados apresentados na Tabela 43 indicam que, de forma geral, obteve-se boa remoção global da matéria orgânica, principalmente se for considerada a concentração inicial nos lixiviados, com valores de DQO entre 2.045 e 3.608 mg/L. A remoção média por oxidação da matéria orgânica foi igual a 40,0%, com remoção de até 73,4%. Para a remoção global obteve-se média de 58,9% e valor

máximo de 87,7%. Na Tabela AP3 é possível observar os valores residuais de DQO para os lixiviados L03 e L04.

Tabela 43. Características do lixiviado após processo biológico (L02) e matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II para as variáveis remoção da matéria orgânica por oxidação (Y1) e remoção global (Y2).

Ens.	Características L02			Fatores				Variáveis Respostas			
	pH	Alcal. (mgCaCO ₃ /L)	DQO _T (mgO ₂ /L)	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] / [Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	Y1 Rem.(%) DQO oxid.		Y2 Rem.(%) DQO global	
				x1	x2	x3	x4	n1	n2	n1	n2
1	8,7	1.980	2.600	40	6	30	2,0	20,8	37,9	29,5	42,3
2	8,7	1.980	2.600	480	6	30	2,0	55,0	62,2	84,1	67,0
3	8,7	1.980	2.600	40	20	30	2,0	27,6	32,9	43,7	53,8
4	8,7	1.947	2.045	480	20	30	2,0	45,8	33,9	67,8	66,6
5	8,9	2.016	2.506	40	6	120	2,0	46,8	50,3	46,6	60,3
6	8,9	2.016	2.506	480	6	120	2,0	38,1	49,3	80,0	79,5
7	8,9	2.016	2.506	40	20	120	2,0	44,1	45,1	47,3	55,1
8	8,8	2.409	3.601	480	20	120	2,0	73,4	71,7	86,4	87,1
9	8,7	1.947	2.045	40	6	30	8,0	22,9	13,4	20,8	18,6
10	8,7	1.947	2.045	480	6	30	8,0	24,4	23,5	73,0	76,7
11	8,9	1.980	2.103	40	20	30	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	8,9	1.980	2.103	480	20	30	8,0	N.D	N.D	57,7	56,2
13	8,8	2.409	3.601	40	6	120	8,0	53,8	51,9	54,8	55,2
14	8,7	2.145	2.595	480	6	120	8,0	64,5	63,1	83,1	87,7
15	8,7	2.145	2.595	40	20	120	8,0	17,1	18,3	26,5	17,8
16	8,7	2.145	2.595	480	20	120	8,0	2,9	2,6	66,0	75,4
PCA	8,8	2.574	3.608	260	13	75	5,0	56,1	50,9	78,3	78,8
PCB	8,8	2.574	3.608	260	13	75	5,0	57,3	65,5	80,6	79,2
PCC	8,8	2.574	3.608	260	13	75	5,0	59,4	57,3	78,1	76,2

*Rem. – remoção; n1 – réplica 1; n2 – réplica 2. *N.D – não determinado

A partir dos resultados apresentados na Tabela 44, verifica-se que a velocidade média de sedimentação do lodo (Y3) foi igual a 31,1 cm/h, com respostas entre 0,0 e 129,8 cm/h. A razão entre a matéria orgânica removida e o volume de lodo produzido (Y4 – REMOL) apresentou valor médio igual a 8,4 g/L, com valores entre 0,0 e 19,9 g/L. O Índice Volumétrico de Lodo (IVL) médio foi igual a 208 mL/g, com intervalo entre 56 e 714 mL/g.

No tópico seguinte, os resultados da Etapa II serão discutidos de forma detalhada, considerando a remoção da matéria orgânica, as características do meio reacional e do lodo produzido. Por fim será apresentada a análise estatística dos resultados.

Tabela 44. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II para as variáveis velocidade de sedimentação (Y3), Remol (Y4) e IVL (Y5).

Ens.	Fatores				Variáveis Respostas					
	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	Y3 Veloc. (cm/h)		Y4 Remol (gDQO/L)		Y5 IVL (mL/g)	
	x1	x2	x3	x4	n1	n2	n1	n2	n1	n2
1	40	6	30	2,0	64,1	58,4	5,9	7,9	107	104
2	480	6	30	2,0	10,4	10,1	6,4	5,0	62	99
3	40	20	30	2,0	0,0	0,0	1,1	1,4	595	667
4	480	20	30	2,0	8,3	6,3	7,3	5,9	160	169
5	40	6	120	2,0	27,7	28,5	9,0	8,9	143	173
6	480	6	120	2,0	15,0	10,4	6,8	5,2	66	66
7	40	20	120	2,0	71,4	82,8	17,0	19,7	99	76
8	480	20	120	2,0	14,0	10,3	10,7	11,2	182	203
9	40	6	30	8,0	124,7	129,8	4,3	3,8	106	104
10	480	6	30	8,0	12,8	9,2	4,5	4,3	56	69
11	40	20	30	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0	524	588
12	480	20	30	8,0	41,3	32,0	8,7	7,9	218	229
13	40	6	120	8,0	64,9	67,7	19,8	19,9	224	152
14	480	6	120	8,0	18,6	9,6	6,3	5,3	83	93
15	40	20	120	8,0	0,0	0,0	0,7	0,4	714	654
16	480	20	120	8,0	102,6	99,6	11,0	13,0	241	233
PCA	260	13	75	5,0	13,8	11,7	14,9	15,0	107	88
PCB	260	13	75	5,0	6,2	6,0	13,2	11,4	99	106
PCC	260	13	75	5,0	5,9	6,2	12,3	11,4	116	116

*Rem. – remoção; n1 – réplica 1; n2 – réplica 2. *N.D – não determinado

5.4.1. Remoção da matéria orgânica e características do meio reacional

Apesar, de em média, a remoção global da matéria orgânica ter alcançado elevada eficiência, algumas condições ensaiadas resultaram em menores valores de remoção da matéria orgânica. Para a condição do E11 não se observou nenhuma remoção de matéria orgânica, sendo que foi aplicada a menor dosagem dos reagentes (40 mM de H₂O₂ e 2,0 mM de Fe²⁺), teve-se o menor tempo testado (30 min) e o maior valor de pH (8,0). A baixa eficiência era um resultado esperado, uma vez que esta foi uma condição extrema dos fatores testados.

Em contrapartida, uma das réplicas da condição testada no ensaio E14 apresentou a melhor eficiência na remoção global da matéria orgânica (87,7%).

O resultado também era esperado, pois aplicou-se a maior dosagem dos reagentes ($[H_2O_2]=480$ mM; $[Fe^{2+}]=80$ mM) e o maior tempo de reação (120 min). Destaca-se que neste ensaio o processo Fenton ocorreu sob pH 8,0, que pode ser um diferencial.

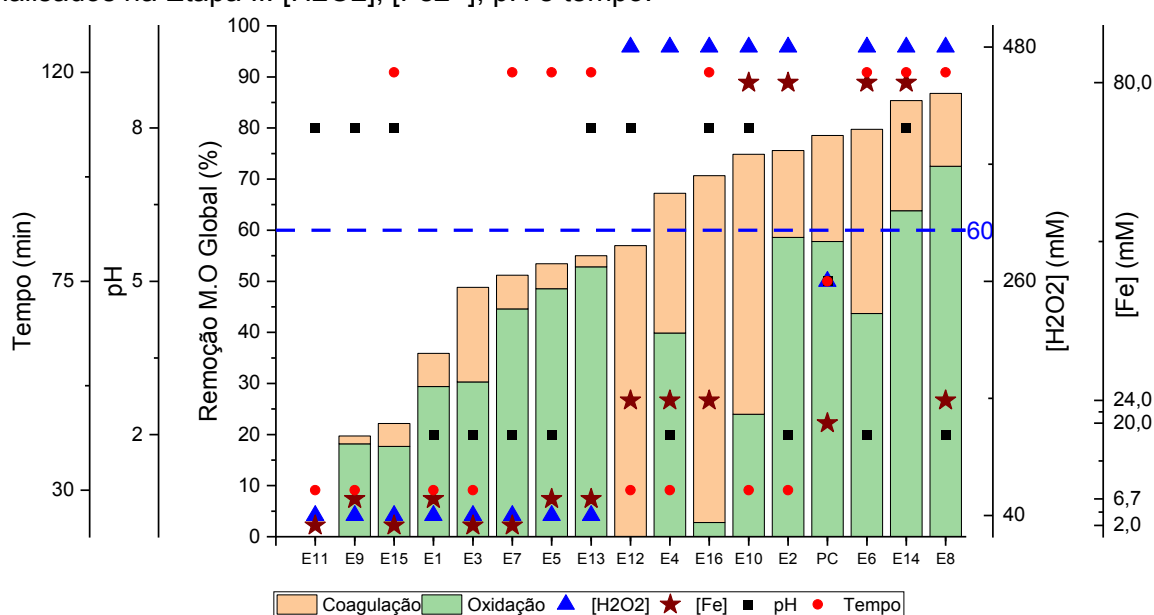
Na média das réplicas, o melhor resultado foi obtido para as condições do E8, com a remoção global de matéria orgânica igual a 86,8%. Nestes ensaios foi usada a maior dosagem do peróxido de hidrogênio (480 mM) e o maior tempo de reação (120 min), entretanto, dosagem de ferro de 24 mM e pH do meio igual a 2,0.

Com o desenvolvimento do planejamento fatorial não se busca apenas os pontos extremos, mas uma tendência nos resultados observados. Ao todo foram realizados 38 ensaios, 16 condições distintas em duplicata e um ponto central com 6 réplicas. Logo, as respostas obtidas são suficientes para esta análise, tanto para a remoção da matéria orgânica quanto para o lodo produzido.

Apesar de algumas condições ensaiadas atingirem remoção global de matéria orgânica de até 88%, pode-se considerar que valores acima de 60% são bons resultados. Para as condições avaliadas, em 21 dos 38 ensaios a remoção global foi superior a 60%, sendo que 15 ensaios apresentaram remoção por oxidação com eficiência superior a 50%.

A Figura 13 apresenta o gráfico que distribui os ensaios realizados em ordem crescente da remoção global média da matéria orgânica, indicando a parcela removida por oxidação (barra verde) e por coagulação (barra laranja). A remoção global é a somatória das duas parcelas.

Figura 13. Remoção da matéria orgânica por oxidação e coagulação para os quatro fatores analisados na Etapa II: $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, pH e tempo.



No gráfico, cada ícone (triângulo, estrela, quadrado e círculo) representa um fator analisado ($[H_2O_2]$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, pH e tempo). A primeira observação que pode ser feita é a distribuição aleatória destes fatores, indicando que as diferentes combinações entre os fatores geraram variação nas variáveis repostas analisadas (eficiência na remoção de matéria orgânica global e por oxidação), logo, o planejamento fatorial desenvolvido é pertinente para a análise do processo Fenton.

Apesar da distribuição aleatória dos fatores, é possível separar os resultados em três diferentes grupos, por onde se iniciará as análises:

- Grupo I: maior participação da oxidação em pH 2,0;
- Grupo II: incremento na eficiência de remoção de matéria orgânica com maiores dosagens dos reagentes;
- Grupo III: boa eficiência na remoção de matéria orgânica sob pH 8,0.

As três condições de ensaio que apresentaram a pior eficiência na remoção de matéria orgânica foram as dos ensaios E11, E9 e E15. Em comum, todas tiveram a menor dosagem dos reagentes, 40 mM de H_2O_2 e de 2,0 a 6,7 mM de Fe^{2+} , combinado com o pH do meio ajustado para 8,0. Nestes ensaios, o valor médio de remoção global de matéria orgânica não ultrapassou 25%.

Em seguida, tem-se o primeiro grupo de interesse, denominado Grupo I: ensaios com condições de pequena dosagem de H_2O_2 (40 mM) e Fe^{2+} (2,0 a 6,7 mM), mas com aumento de eficiência na remoção global da matéria orgânica (35,9 a 53,4%). Isto ocorreu nos ensaios E1, E3, E7 e E5 e foi possível pois o pH do meio foi ajustado para 2,0, o que favoreceu a oxidação da matéria orgânica (ISKANDER et al., 2019; LIU et al., 2015; MORAVIA et al., 2011; WU et al., 2010b).

Na Figura 13, o tamanho da barra verde indica que nestes ensaios grande parte da matéria orgânica foi removida pela oxidação. A menor participação ocorreu no E3, onde do total da matéria orgânica removida, 62,1% foi removida por oxidação e 37,9% por coagulação. A maior participação ocorreu em E5, onde 90,9% da matéria orgânica removida foi pela oxidação. Para os ensaios do Grupo I, a mediana da participação da oxidação foi de 84,5%.

Além do pH 2,0, a pequena dosagem de Fe^{2+} , de 2,0 a 6,7 mM, não proporcionou a coagulação da matéria orgânica e favoreceu o domínio da oxidação (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; GOI et al., 2010; KOC-JURCZYK et al., 2015; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WU et al., 2010b). Outra coincidência destes

ensaios foi o tempo de reação igual a 120 min, exceto para E1 que foi realizado em 30 min.

O Grupo II e III são formados pelos dez ensaios com os melhores resultados para a remoção global da matéria orgânica, com valores entre 55,0 e 86,8%. Em todos esses ensaios, com exceção ao E13 e o Ponto Central, aplicou-se a maior dosagem de H_2O_2 (480 mM). No planejamento fatorial desenvolvido não houve o estudo da dosagem de ferro de forma independente, esta foi analisada pelo fator X2 ($[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$). Portanto, os ensaios destes grupos também apresentaram as maiores dosagens de ferro, com valores iguais a 20, 24 e 80 mM.

O aumento da dosagem dos reagentes resultou no aumento da eficiência de remoção global da matéria orgânica, devido à maior produção dos radicais $\bullet\text{OH}$ e maior participação da coagulação, reflexo da maior dosagem de H_2O_2 e Fe^{2+} , respectivamente (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; HUANG, DONG e TANG, 1993; PIGNATELLO et al., 2006; SINGH e TANG, 2013; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010). A participação da coagulação em relação ao total de matéria orgânica removida, que apresentou mediana igual a 15,5% para o Grupo I, passou a apresentar mediana de 33,6%. Este resultado é possível de ser visualizado pelo aumento das barras laranjas em relação ao eixo à direita do gráfico (Fig. 13).

A diferença entre o Grupo II e III está no ajuste inicial do pH. O Grupo II é formado pelos ensaios com remoção de matéria orgânica superior a 60% e que tiveram o pH inicial ajustado para valores ácidos, igual a 2,0 ou 5,0. Em ordem decrescente de eficiência têm-se os seguintes ensaios: E8, E6, PC, E2 e E4. Além disso, todos os ensaios estão entre os melhores resultados para a eficiência na remoção global de matéria orgânica. Esta situação reforça a relação direta entre a dosagem dos reagentes e a eficiência alcançada (BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; HUANG, DONG e TANG, 1993; PIGNATELLO et al., 2006; SINGH e TANG, 2013; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

O Grupo III é formado pelos ensaios que, apesar de serem realizados sob pH 8,0, obtiveram remoção próxima ou superior à 60%, sendo eles: E14, E10, E16, E12 e E13. Estes ensaios ainda tiveram em comum a aplicação da maior dosagem de H_2O_2 e conseqüentemente, maiores dosagem de Fe^{2+} . Exceção feita ao E13, que apresentou remoção global de matéria orgânica igual a 55,0%, mas com $[\text{H}_2\text{O}_2]=40$ mM e $[\text{Fe}^{2+}]=6,7$ mM.

Na outra ponta destaca-se o ensaio E14, que apresentou a segunda maior eficiência de todo o planejamento, mesmo sob pH 8,0. Esta condição é contrária à boa parte da literatura, mas pode representar uma condição operacional interessante, apesar de exigir maior dosagem dos reagentes ($[H_2O_2]=480$ mM e $[Fe^{2+}]= 24$ e 80 mM) para maior remoção da matéria orgânica.

Os resultados indicam que a maior dosagem de ferro e o pH alcalino promovem a participação da coagulação na remoção da matéria orgânica, que apresentou mediana igual a 46,6%. Apesar da oxidação ainda ter prevalecido (53,4%), esta participação foi menor quando comparada ao Grupo II, que apresentou valores medianos de 73,6%, provavelmente, devido ao pH do meio ter sido ajustado para 2,0 e 5,0.

De maneira mais específica, pode-se comparar os ensaios E8 e E14, que apresentaram os melhores resultados na remoção de matéria orgânica. A diferença entre estes ensaios foi a razão molar dos reagentes e o pH, no E8 utilizou-se pH 2,0 e $[Fe^{2+}]=24$ mM e no ensaio E14 pH 8,0 e $[Fe^{2+}]=80$ mM. O E8 apresentou remoção global de matéria orgânica igual a 86,8%, sendo 72,5 % por oxidação e 14,3% por coagulação. O E14 apresentou eficiência global de 85,4%, sendo que a oxidação removeu 63,8% e a coagulação 21,6% da matéria orgânica. A maior participação da oxidação no ensaio E14 não era esperado em função do pH inicial igual a 8,0, entretanto, outros autores também chegaram a resultados semelhantes, como Goi et al. (2010).

Os íons ferrosos em excesso, que não reagiram com o H_2O_2 para a formação dos radicais $\cdot OH$, podem ser oxidados a íons férricos e reagir com as substâncias húmicas dos lixiviados, formando os quelantes metálicos. Estes podem funcionar como catalisadores heterogêneos, permitindo que os íons de ferro ligados as moléculas orgânicas sejam catalisadores do peróxido de hidrogênio. Esta hipótese pode justificar a elevada remoção por oxidação obtida em E14 (KATTEL et al., 2016; POURAN et al., 2015).

Santos et al. (2018) observaram a formação do complexo entre os ácidos húmicos e o íon férrico ($AH-Fe^{3+}$). Esta reação pode evitar a precipitação dos íons férricos e permitir a redução destes a Fe^{2+} por meio de processos foto-químicos. Dessa forma, menos íons precipitarão e menor será o volume do lodo gerado. Essa condição também foi observada por Jurczyk et al. (2017), Papoutsakis et al. (2015) e Wang et al. (2015).

Além da formação de quelantes, a participação de outros radicais gerados durante a reação de Fenton pode justificar a maior participação da coagulação em E14. A literatura aponta a possibilidade da presença de radicais sulfatos durante a oxidação (GOGATE e PANDIT, 2004; NEYENS e BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006; WALLING, 1975), sendo que nos lixiviados, devido a elevada concentração de sulfatos, este fenômeno pode ter grande importância. Rondina (2020) conseguiu determinar a participação de outros radicais, além do $\bullet\text{OH}$, na oxidação de compostos orgânicos no processo Fenton, reforçando a hipótese deste parágrafo.

Outro fator estudado foi o tempo de reação. Nas análises realizadas até o momento ele pode ser destacado em três situações, primeiramente no Grupo I, onde os melhores resultados foram obtidos com o maior tempo de reação testado. Além disso, os três ensaios com melhor eficiência (E8, E14 e E6) ocorreram com o tempo de reação igual a 120 min. Em contrapartida, deve-se ainda destacar os ensaios E2, E10 e E4, que alcançaram eficiência superior a 60% com 30 minutos de reação.

Os ensaios E2 e E6 apresentaram as mesmas condições, com a diferença que o primeiro apresentou 30 minutos de reação e o segundo 120 minutos. O ensaio E6, apesar de maior tempo de reação, apresentou eficiência global na remoção de matéria orgânica (79,7%) ligeiramente superior a E2 (75,6%). As análises estatísticas, em 5.4.3, poderão avaliar melhor a interação do fator tempo no processo Fenton.

Os resultados dos ensaios do Grupo III são interessantes e apresentaram um diferencial operacional, pois alcançaram remoção de matéria orgânica superior a 60%, mesmo sob pH 8,0. Os melhores resultados da presente etapa foram obtidos em pH 2,0 ou 5,0, entretanto, esta condição pode ser uma desvantagem em lixiviados maduros. O lixiviado usado neste estudo (L02) apresentou pH entre 8,7 e 8,9 (Tabela 45), dessa forma, foi necessário grande volume de solução ácida para o ajuste do pH, problema também relatado por outros pesquisadores (SILVA et al., 2013c; MOREIRA et al., 2015).

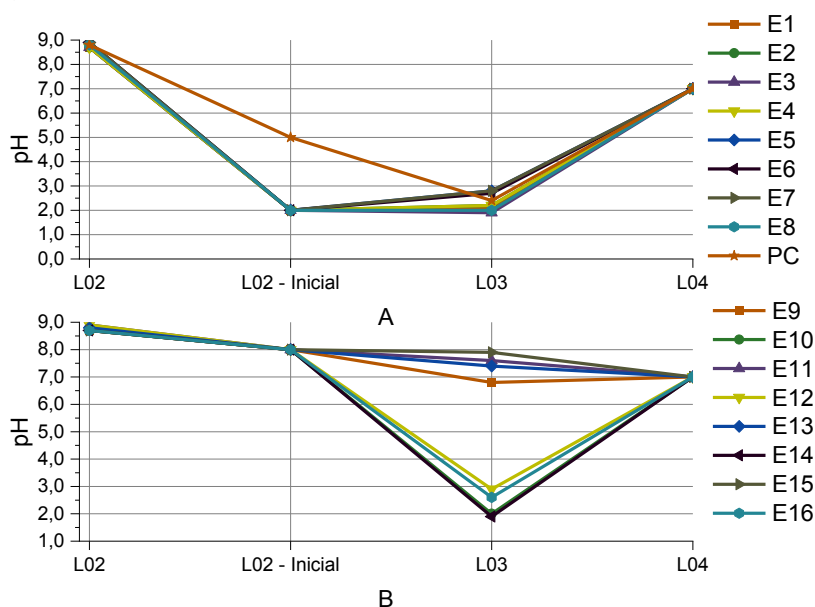
De maneira geral, em pH na faixa de neutro a alcalino há menor formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e maior precipitação dos íons Fe^{3+} , que diminui a ação da oxidação e promove a coagulação da matéria orgânica residual (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KANG

E HWANG, 2000; KURNIAWAN et al., 2006b; LI et al., 2010; NEYENS; BAEYENS, 2003; UMAR et al., 2010). Por esses motivos, a faixa de pH de 2,0 a 4,0 é em geral recomendada.

Apesar disso, alguns autores também discutem a aplicação do reagente de Fenton em valores mais elevados de pH. Amiri e Sabour (2014) utilizaram faixa de pH próxima a neutralidade (5,7) e obtiveram remoção de aproximadamente 70% da DQO. Koc-Jurczyk e Jurczyk (2015) obtiveram remoção de até 58,3% da DQO de lixiviado com a aplicação do reagente de Fenton sem o ajuste prévio do pH, cujo valor inicial era de 8,57. Goi et al. (2010) apresentaram resultados com eficiência de remoção de até 70% da DQO, mesmo sem alterar o pH inicial do lixiviado que era de 8,1.

A fim de melhor avaliar a condição de pH do meio durante a reação, para todos os ensaios da Etapa II monitorou-se o pH em quatro ocasiões. Primeiramente mediu-se o pH do lixiviado L02 (Tabela 43) usado no ensaio, em seguida ajustou-se o pH do meio anteriormente a reação seguindo o planejamento experimental (L02-Inicial). Por fim, verificou-se pH após o tempo de reação (L03) e realizou-se a neutralização do meio (L04). Os resultados estão apresentados na forma de gráfico na Figura 14 e detalhados na Tabela AP4, nos apêndices.

Figura 14. Valores do pH do meio anterior a aplicação do reagente de Fenton, após o período de reação (L03) e após a neutralização (L04): (a) ensaios com pH inicial 2,0 e 5,0 e (b) ensaios com pH inicial 8,0.



Os ensaios com o pH inicial ajustado para 2,0 (Figura 14a) apresentam pequena mudança no valor após o tempo de reação (de 30 a 120 min).

Os ensaios E5, E6 e E7 apresentaram ligeiro aumento do pH, com valores em L03 iguais a aproximadamente 2,8 e os demais ensaios mantiveram o valor de pH 2,0.

Para os ensaios com pH inicial igual a 8,0 (Figura 14b), ao final da oxidação (L03) observou-se pH no intervalo de 1,9 a 7,9. Os ensaios E9, E11, E13 e E15 praticamente não apresentaram mudança no valor do pH, em contrapartida, os ensaios E10, E12, E14 e E16 apresentaram em L03 valores de pH próximos a 2,0, situação também observada nos ensaios do ponto central, que apresentaram redução de 5,0 para aproximadamente 2,5 (Figura 14a).

Os ensaios que não registraram redução nos valores do pH foram aqueles onde se aplicou a menor dosagem de H_2O_2 (40 mM) e conseqüentemente as menores dosagem de ferro (2,0 a 6,7 mM). Estes ensaios também apresentaram baixa eficiência de remoção global da matéria orgânica, com valores menores que 25%, exceção ao ensaio E13, que apresentou remoção de 55%.

Os ensaios E10, E12, E14 e E16 são representantes do Grupo III, onde além do pH inicial 8,0, aplicou-se as maiores dosagens dos reagentes. A literatura aponta algumas explicações para esta redução do valor de pH do meio, sendo elas:

- a formação de ácidos orgânicos, produtos da oxidação parcial das moléculas orgânicas recalcitrantes (DENG, 2007; SILVA et al., 2013b; ZHOU e ZHANG, 2017),
- a possibilidade da formação de ácido carbônico durante a mineralização dos compostos (DENG, 2007); e
- a redução do pH com a hidrólise dos sais de ferro;

Outra possível explicação pode estar relacionada com a reação dos radicais $\bullet OH$ com os diversos íons presentes no meio reacional, entre eles os carbonatos e bicarbonatos, que são os principais responsáveis pela alcalinidade (BADAWY et al., 2013; DENG et al., 2012; MORAVIA et al., 2013; WANG et al., 2003; WU et al., 2011). A oxidação destes íons reduz a alcalinidade do meio ao longo da reação, diminui o efeito tampão e facilita a decréscimo do pH, a partir das hipóteses citadas acima.

Ressalva-se que esta reação reduz a eficiência do processo, pois menos radicais $\bullet OH$ estarão disponíveis para oxidar a matéria orgânica. Logo, o ajuste inicial do pH previsto pela literatura também está relacionado à redução da alcalinidade do meio, a fim de evitar estas reações. Em geral, este processo é feito pela adição de soluções ácidas, que pode aumentar a concentração de sulfetos ou

cloretos no efluente a ser tratado, que também poderão reagir com os radicais $\bullet\text{OH}$ (ISKANDER et al., 2019, KOCHANY e LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2013c; WISZNIOSWKI et al., 2006; WU et al., 2011).

Deve-se ainda recordar que os ensaios do presente trabalho foram realizados com a divisão da dosagem dos reagentes em três frações, logo, a primeira fração pôde ter contribuído para a redução do pH do meio a partir da reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e com os íons carbonatos e bicarbonatos. Ao mesmo tempo, o fracionamento provavelmente contribuiu para que a perda de radicais não fosse tão grande, permitindo que o processo de tratamento alcançasse elevada eficiência na remoção da matéria orgânica.

Além do mais, a redução da alcalinidade também foi obtida por meio de processos biológicos anteriores ao processo Fenton. Como apresentado em 5.4.2, o processo biológico de nitrificação promoveu a remoção de 51 a 99% de nitrogênio amoniacal e de até 98% da alcalinidade do efluente bruto (L01). Essa condição alcançada provavelmente contribuiu de forma positiva para a redução nos valores de pH (SILVA et al., 2013c; MOREIRA et al., 2015).

A redução dos valores de pH ao longo da reação reforça a possibilidade da utilização de pH alcalino no processo Fenton, desde que haja uma maior dosagem e fracionamento dos reagentes, além da redução prévia da alcalinidade do lixiviado. O ponto negativo desta prática está na solubilidade dos íons de ferro. O íon Fe^{2+} é solúvel até pH 8,5, entretanto, o íon Fe^{3+} deixa de ser solúvel a partir pH 3,2 e pode contribuir na produção de lodo (KOCHANY e LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009; SILVA et al., 2013b; ZHANG, CHOI e HUANG, 2005). Esta possibilidade reforça a importância em investigar o lodo produzido pelo processo Fenton, que será feito no próximo tópico.

A temperatura foi outro parâmetro monitorado e avaliada em dois momentos, imediatamente anterior a aplicação do reagente (L02) e imediatamente posterior ao tempo de reação (L03). Na Tabela 45 são apresentados, em ordem crescente de incremento de temperatura (ΔT), os valores médios de temperatura em L02 e L03 para todos os ensaios. Outros detalhes podem ser verificados na Tabela AP4, nos apêndices.

Em todos os ensaios foram registrados incremento no valor de temperatura, sendo o valor máximo igual a 10,0°C e registrado no ensaio E8. Os maiores incrementos foram observados nos ensaios com as maiores dosagens dos

reagentes, haja vista que a reação provocada pelo reagente de Fenton é exotérmica (BIGDA 1995; BAUTISTA et al., 2008; BRILLAS et al., 2009; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Tabela 45. Valores médios de temperatura em L02 e L03 para todas as condições ensaiadas na Etapa II.

	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂] / [Fe ²⁺]	[Fe ²⁺] mM	Tempo (min)	pH	Temp. (°C) L02	Temp. (°C) L03	ΔT (°C)
3	40	20	2,0	30	2,0	23,9	23,9	0,0
1	40	6	6,7	30	2,0	23,9	24,2	0,3
7	40	20	2,0	120	2,0	22,3	22,8	0,4
9	40	6	6,7	30	8,0	23,5	24,0	0,5
5	40	6	6,7	120	2,0	22,3	22,8	0,5
15	40	20	2,0	120	8,0	25,7	26,7	0,9
11	40	20	2,0	30	8,0	24,9	25,9	1,0
13	40	6	6,7	120	8,0	25,1	26,2	1,1
12	480	20	24,0	30	8,0	24,9	29,1	4,2
4	480	20	24,0	30	2,0	23,5	28,0	4,5
PCB	260	13	20,0	75	5,0	22,8	27,6	4,8
6	480	6	80,0	120	2,0	22,3	27,2	4,9
PCA	260	13	20,0	75	5,0	22,8	28,2	5,4
PCC	260	13	20,0	75	5,0	22,8	28,7	5,9
2	480	6	80,0	30	2,0	23,9	30,7	6,8
10	480	6	80,0	30	8,0	23,5	30,4	6,9
16	480	20	24,0	120	8,0	25,7	33,1	7,4
14	480	6	80,0	120	8,0	25,7	33,9	8,2
8	480	20	24,0	120	2,0	25,1	35,1	10,0

Devido à essa característica, quanto maior a temperatura do meio, maior será a eficiência do processo de tratamento. Entretanto, a literatura não recomenda o aumento artificial da temperatura (ZHANG, CHOI e HUANG, 2005; WU et al., 2010a). Considera-se que o incremento natural da temperatura é suficiente e esse fator não foi considerado no planejamento fatorial. Ao mesmo tempo, ele será monitorado na Etapa III novamente como um parâmetro de controle.

5.4.2. Avaliação das características do lodo gerado

A remoção global da matéria orgânica é o principal objetivo da aplicação do processo Fenton, entretanto, deve-se verificar o volume e as características do lodo gerado. Para esta etapa do trabalho foram analisadas as seguintes variáveis respostas relacionadas ao lodo produzido: velocidade de

sedimentação (Y3), índice REMOL (Y4) e IVL (Y5). A matriz do planejamento experimental e os resultados para estas variáveis foram apresentados na Tabela 44.

De maneira geral, no processo Fenton busca-se a maior remoção de matéria orgânica com a menor geração de lodo. Esta relação pode ser avaliada pela Razão de Matéria Orgânica Removida por Lodo Produzido (REMOL), calculada conforme Equação 12 (AMIRI e SABOUR, 2014).

O maior valor de REMOL observado na Tabela 44 foi igual a 19,9 g/L, em uma das réplicas do ensaio E13. Este resultado indica que foram removidas aproximadamente 19,9 gramas de matéria orgânica a cada litro de lodo produzido, portanto, quanto maior este valor, melhor o resultado obtido. A eficiência de remoção global de matéria orgânica neste ensaio foi de 55,0%.

A maior eficiência média na remoção de matéria orgânica foi obtida no ensaio E8 (86,8%), que apresentou índice REMOL médio igual a 11,0 g/L. Comparado com o ensaio E13, obteve-se maior remoção de matéria orgânica, entretanto, com maior produção de lodo. Os ensaios E8 e E13 foram realizados em condições distintas, o primeiro com a maior dosagem de H_2O_2 (480 mM) e pH 2,0, enquanto o segundo com a menor dosagem (40 mM) e pH 8,0. Apesar de ser esperado que os ensaios com pH 8,0 produzam grande quantidade de lodo devido à participação da coagulação, a dosagem de ferro do ensaio E8 (24 mM) foi aproximadamente 3,5 vezes superior ao ensaio E13 (6,67 mM), o que justifica a maior produção de lodo. Em valores absolutos, o ensaio E8 apresentou produção média de 285 mL de lodo por litro de efluente tratado e o ensaio E13 valor de 100 mL.

Amiri e Sabour (2014) e Biglarijoo et al. (2017) obtiveram, respectivamente, valores de 16,6 e 15,6 g/L para o REMOL na aplicação do processo Fenton em lixiviados, com remoção da matéria orgânica de aproximadamente 70%. Ambos autores utilizaram pH próximo a 6,0, com as seguintes dosagens: $[\text{Fe}^{2+}] = 192$ a 195 mM e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.460$ a 3.840 mM.

No presente trabalho, as condições de ensaio do ponto central resultaram em remoção média de 78,5% com índice REMOL médio igual a 13,0 g/L, assemelhando-se aos resultados dos autores acima. Este ensaio foi conduzido sob pH 5,0, mas com dosagens de reagentes bem inferior: $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ mM e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 260$ mM.

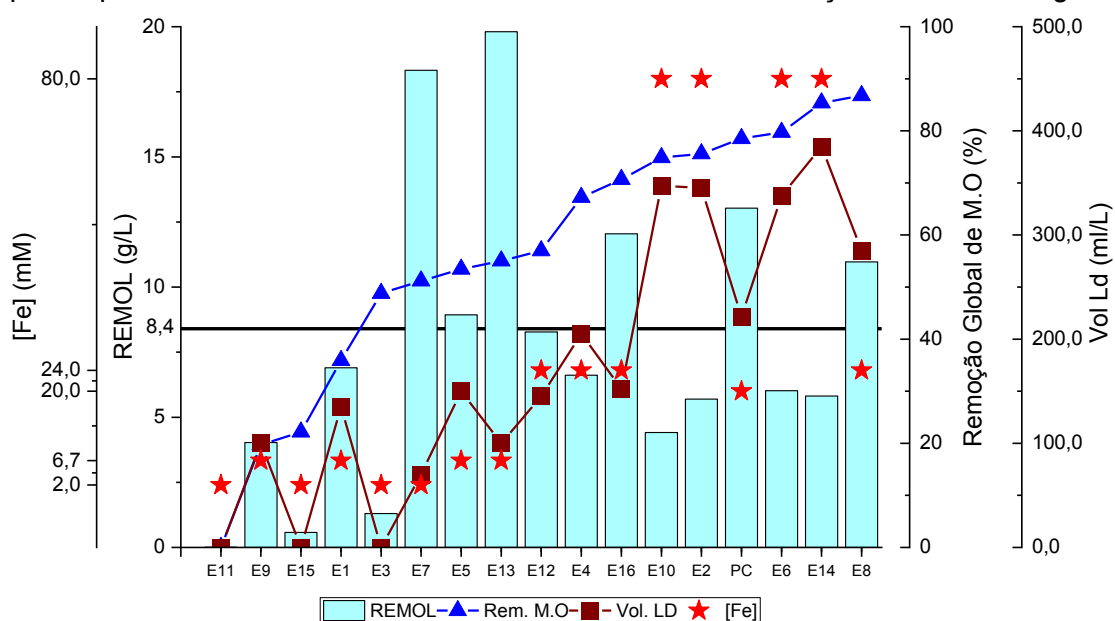
Esta diferença nas dosagens dos reagentes reforça a dificuldade em comparar condições de ensaios para lixiviados com diferentes características. Os

autores mencionados utilizaram lixiviado com DQO inicial entre 11.260 e 18.725 mg/L, enquanto na Etapa II da presente pesquisa este intervalo foi de 2.045 a 3.608 mg/L. Deve-se atentar que outras características do meio podem ter interferido nos resultados, haja vista a complexidade da matriz do lixiviado. Portanto, o estudo e desenvolvimento de parâmetros relativos, como o REMOL, ajudam na comparação do processo Fenton entre diferentes lixiviados.

Amiri e Sabour (2014), a partir de análise estatística, verificaram que para a variável REMOL o aumento da razão molar dos reagentes ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) apresentou efeito positivo e a $[Fe^{2+}]$ apresentou efeito negativo. Este resultado vai de encontro com o observado na Etapa I e com a comparação inicial relatada no presente tópico, a maior dosagem de ferro implica em maior produção de lodo. Ao mesmo tempo, além dos efeitos das dosagens, o efeito do pH também deve ser observado.

A Figura 15 apresenta os valores médios, entre as réplicas, do índice REMOL dos ensaios da Etapa II (barra azul clara), distribuídos em ordem crescente de remoção global de matéria orgânica (linha azul). O valor médio de REMOL dos 38 ensaios realizados foi igual a 8,4 g/L e está indicado pela linha preta na horizontal. Além disso, é apresentado volume de lodo produzido (linha vinho) e dosagem de ferro (ícone estrela).

Figura 15. Valores médios, entre as réplicas, de REMOL para todos os ensaios realizados na Etapa II, apresentados em ordem crescente de eficiência na remoção de matéria orgânica.



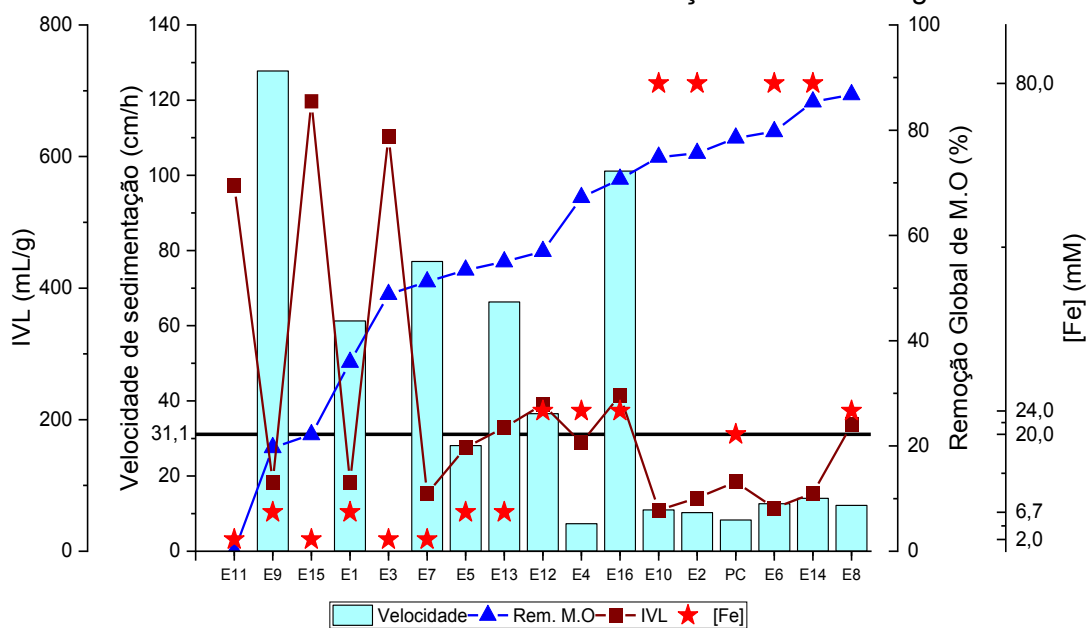
Os ensaios com maiores valores de REMOL estão concentrados na região esquerda do gráfico, onde se localiza as menores dosagens de ferro empregadas, de 2,0 a 6,7 mM. Obteve-se o comportamento esperado de menor

volume de lodo produzido (linha vinho) com a menor dosagem de ferro (ícone estrela), contudo, nestes ensaios a eficiência na remoção global de matéria orgânica não ultrapassou 60%. Dentre os ensaios que ultrapassaram este valor, destaca-se E16, PC e E8, pois apresentaram REMOL acima da média e indicam proporcionalmente maior remoção de matéria orgânica e menor volume de lodo produzido, que pode ser observado pela linha na cor tinto.

A Figura 16 indica que a velocidade de sedimentação do lodo (barra azul clara) apresentou comportamento similar ao REMOL, os maiores valores estão na região de menor dosagem de ferro, que também é a de menor eficiência de remoção da matéria orgânica. A figura ainda apresenta os resultados do Índice Volumétrico do Lodo (IVL), indicado pela linha na cor vinho.

As réplicas do Ensaio 09 apresentaram a maior velocidade de sedimentação do lodo, com valores de 125,8 e 129,8 cm/h e bem acima da média, que foi igual a 31,1 cm/h. Entretanto, a eficiência média na remoção de matéria orgânica não ultrapassou 20%. Os valores de velocidade apresentaram resultados com uma ampla faixa, com apenas 12 dos 38 ensaios apresentando resultado superior à média (31,1 cm/h). Esta discrepância é reforçada pelo valor da mediana, que foi igual a 12,3 cm/h.

Figura 16. Velocidade de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa II, apresentados em ordem crescente de eficiência na remoção de matéria orgânica



Os ensaios E11, E15 e E3 não apresentaram remoção de matéria orgânica e nem formação de lodo, resultando em pequenos valores de REMOL (Fig. 15), ausência de curva de sedimentação (Fig. 16) e elevados valores de IVL (Fig. 16).

Em comum, nestes ensaios foram aplicadas as menores dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} e, conseqüentemente, obtiveram baixa eficiência na remoção de matéria orgânica. O ensaio E3 ainda registrou eficiência média de 48,8%, provavelmente pelo meio reacional ter sido ajustado para pH 2,0, enquanto os outros ensaios foram conduzidos sob pH 8,0.

A menor dosagem de ferro não permitiu a coagulação e a formação de flocos com tamanhos suficientes para a sedimentação, não sendo possível a identificação visual da interface entre o sobrenadante e o lodo.

De forma geral, apenas o ensaio E16 apresentou valor de velocidade acima da média em concomitância com remoção de matéria orgânica superior a 60%. Os demais ensaios que registraram maior eficiência obtiveram valores de velocidade abaixo de 20,0 cm/h. Entretanto, apresentaram valores médios de IVL abaixo de 100 mL/g, indicando lodo com boa sedimentação, com exceção do ensaio E8 (VON SPERLING e FRÓES, 1999). Apesar do maior volume de lodo produzido (Fig. 15), a maior dosagem de ferro pode ter melhorado a qualidade de sedimentação do lodo, pois nestas condições registraram-se os menores valores de IVL (Fig. 16).

A partir de um valor mínimo de remoção da matéria orgânica, a velocidade de sedimentação torna-se um importante parâmetro de projeto, uma vez que quanto maior esse valor, menor o tempo de detenção hidráulico (TDH) para unidade de separação do lodo. Como visto nos ensaios Grupos II e III (Fig. 13) a coagulação, apesar da produção de lodo, contribuiu para o ganho de eficiência no processo Fenton e deve ser considerada. Portanto, deve-se desenvolver condições para que essa produção seja a menor possível.

A fim de direcionar as discussões, deste ponto em diante será analisado o lodo produzido apenas nos ensaios que obtiveram eficiência superior a 60%. A Tabela 46 apresenta os ensaios em ordem crescente de velocidade de sedimentação (Y5), com as variáveis respostas (Y1, Y3 e Y4), o tempo de coalescência e o volume de lodo após a sedimentação.

Observa-se que os valores de velocidade média para os pontos selecionados apresentaram resultados análogos, exceto para o ensaio E16. Considerando todas as réplicas, a média de velocidade dos ensaios de E4 a E14 foi igual a 10,3 cm/h com mediana 10,2 cm/h. Destaca-se o resultado de E16, com velocidade igual a 101,1 cm/h.

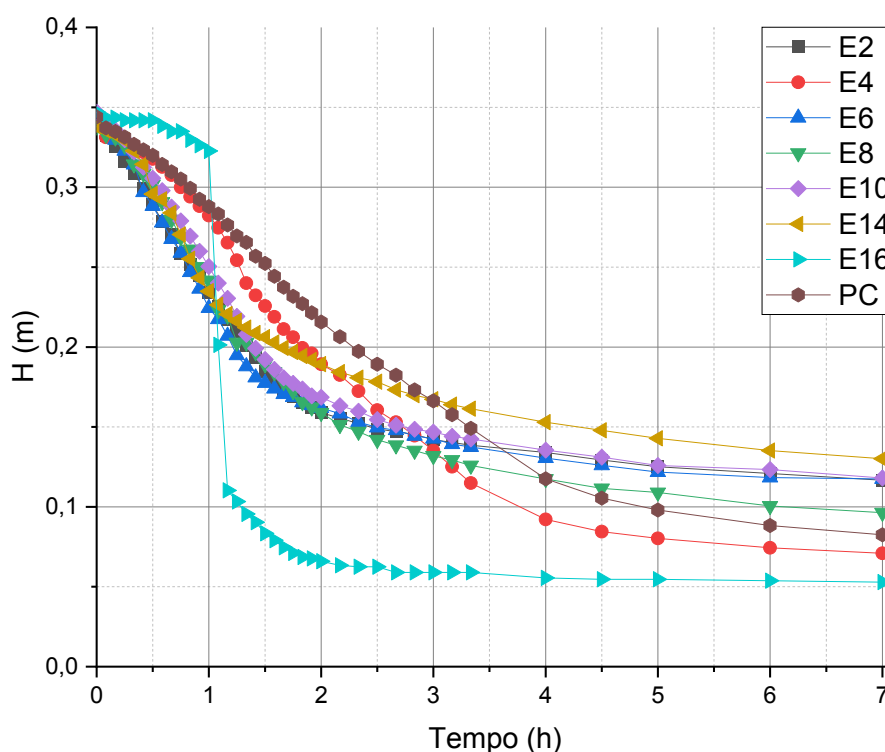
Tabela 46. Características do lodo produzido nos ensaios da Etapa II que proporcionaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%, apresentados em ordem crescente dos valores médios, entre as réplicas, para a velocidade de sedimentação (Y3).

	[H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺] mM	pH	Rem.* Glob. (%)	Part.* Oxid. %	Part.* Coag. %	Veloc. (cm/h)	Remol (g/L)	Vol. (mL/L)	IVL (mL/g)	Coal.* (min)	Temp. sed. (min.)
4	480/ 24,0	2,0	67,2	59,3	40,7	7,3	6,6	205	165	20	180
PC	260/ 20,0	5,0	78,5	73,6	26,4	8,3	13,0	222	105	0	120
2	480/ 80,0	2,0	75,6	77,5	22,5	10,3	5,7	345	81	0	100
10	480/ 80,0	8,0	74,9	32,0	68,0	11,0	4,4	348	62	0	100
8	480/ 24,0	2,0	86,8	83,6	16,4	12,2	11,0	285	193	15	100
6	480/ 80,0	2,0	79,7	54,8	45,2	12,7	6,0	338	66	5	75
14	480/ 80,0	8,0	85,4	74,7	25,3	14,1	5,8	385	88	15	50
16	480/ 24,0	8,0	70,7	3,9	96,1	101,1	12,0	153	237	60	10

*remoção global de DQO / *participação da oxidação na remoção da M.O / *participação da coagulação
*Coal. – Tempo de coalescência

A curva de sedimentação do lodo pode ser dividida em quatro etapas: coalescência, sedimentação, transição e compactação (ZODI et al., 2009). A velocidade de sedimentação é determinada a partir do coeficiente angular da reta formada no trecho de sedimentação, conforme foi apresentado em 4.5.4. A Figura 17 apresenta a curva de sedimentação média dos ensaios apresentados na Tabela 46.

Figura 17. Curva de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa II que apresentaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%.



Nota-se que praticamente todas as curvas de sedimentação apresentaram comportamento semelhante a uma curva exponencial. Em relação as etapas de sedimentação, todos os ensaios apresentaram o período de sedimentação se encerrando em até 3 horas. A partir deste ponto, as curvas sofreram uma inflexão e a velocidade de sedimentação decresce, caracterizando o período de transição. A partir de 5 horas, a altura de lodo praticamente não se alterou, logo, a sedimentação entrou em sua fase de compactação.

Esses dados sugerem que, para as condições testadas, o tempo de sedimentação superior a 5 horas não acarretará benefício ao processo de tratamento do lodo, uma vez que não haverá redução expressiva em seu volume. Portanto, o lodo poderia seguir para seu desaguamento, através de centrífugas ou leitos de secagem.

Dos ensaios apresentados na Fig. 17, o E4 foi o que apresentou maior tempo de sedimentação (180 minutos) e o E16 o menor (10 minutos). A curva E16 (verde claro) é a que apresenta o comportamento mais distinto: após quase 1 hora sem apresentar grande redução na altura da coluna de lodo, em apenas 10 minutos o lodo se sedimenta e entra na fase de transição.

Este período inicial sem alteração na altura do lodo é definido como etapa de coalescência, ou seja, o tempo necessário para que os flocos se formem e apresentam densidade suficiente para iniciarem a sedimentação. Em apenas três ensaios esta etapa não ocorreu: no E2, E10 e ponto central. Nos demais ensaios, ela variou de 5 a 20 minutos.

A análise isolada da velocidade de sedimentação pode gerar distorções. O ensaio E16 apresentou a maior velocidade, entretanto, considerando a soma dos períodos de coalescência e sedimentação, os ensaios E14 e E6 apresentaram resultados semelhantes. Em comum, estes três ensaios registraram a maior velocidade e o menor tempo para se alcançar a etapa de transição na sedimentação (Tabela 46).

Todos os ensaios selecionados na Tabela 46 apresentaram a maior dosagem de H_2O_2 (480 mM), a dosagem de ferro nos maiores níveis (20 a 80 mM) e pH de 2,0 a 8,0. Apesar das diferentes condições, com exceção do E16, não houve alteração no comportamento das velocidades obtidas.

O volume de lodo produzido após 7 horas de sedimentação variou entre 135 e 385 mL/L (Tabela 46). Estes são valores similares aos obtidos por Kattel et al. (2016), que registraram a formação de 400 mL de lodo para cada litro de efluente

tratado após a aplicação do processo Fenton ($[H_2O_2]=640\text{mM}$; $[Fe^{2+}]=64\text{ mM}$; pH 3,0), obtendo a remoção de 70,0% de DQO ($DQO_0=6.650\text{ mg/L}$).

O ensaio E16 apresentou o menor volume de lodo produzido (153 mL/L). Este foi conduzido sob pH 8,0 e a coagulação foi responsável por 96,1% do total de matéria orgânica removida. Os demais ensaios que foram realizados com o mesmo pH, apresentaram o volume final entre 348 e 385 mL/L, mas menor participação da coagulação (E10 e E14).

Era esperado que os ensaios com pH 8,0 apresentassem maior participação da coagulação e maior produção de lodo, entretanto, os ensaios realizados sob pH 2,0 também apresentaram grande produção de lodo, com valores superiores a 200 mL/L. Esta situação ocorreu até mesmo naqueles em que a oxidação foi responsável por 83,6% (E8) da remoção de matéria orgânica em relação ao total removido.

Diante disso, supõe-se que o volume de lodo medido pode apresentar imprecisão, principalmente devido à sua umidade e massa específica. O volume foi determinado a partir do ensaio da proveta, onde ele se encontrou totalmente saturado. Esta condição pode ter impedido que os flocos sedimentassem adequadamente, apesar do elevado tempo de compactação. Nesse sentido, também se avaliou a produção de lodo por meio dos sólidos totais, determinados a partir de amostras coletadas imediatamente após o fim do período de oxidação (L03). Estes dados estão apresentados na Tabela 47 e analisados na Figura 18.

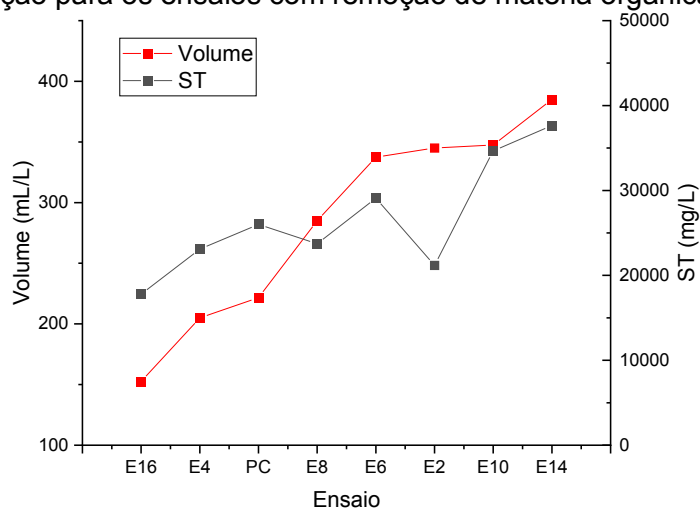
Tabela 47. Parâmetros adaptados para avaliação do lodo produzido nos ensaios da Etapa II que proporcionaram remoção global de matéria orgânica superior a 60%, apresentados em ordem crescente dos valores médios, entre as réplicas, para a velocidade de sedimentação.

	$[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ mM	pH	Rem. Glob. (%)	Part. Oxid. %	Part. Coag. %	Veloc. (cm/h)	Remol (g/L)	Vol. (mL/L)	ST (mg/L)	REMOL Mod. (mg/g)	IVL (mL/g)
4	480/ 24,0	2,0	67,2	59,3	40,7	7,3	6,6	205	23.093	59,2	165
PC	260/ 20,0	5,0	78,5	73,6	26,4	8,3	13,0	222	26.000	123,0	105
2	480/ 80,0	2,0	75,6	77,5	22,5	10,3	5,7	345	21.179	94,0	81
10	480/ 80,0	8,0	74,9	32,0	68,0	11,0	4,4	348	34.664	44,2	62
8	480/ 24,0	2,0	86,8	83,6	16,4	12,2	11,0	285	23.728	131,7	193
6	480/ 80,0	2,0	79,7	54,8	45,2	12,7	6,0	338	29.086	72,7	66
14	480/ 80,0	8,0	85,4	74,7	25,3	14,1	5,8	385	37.651	60,3	88
16	480/ 24,0	8,0	70,7	3,9	96,1	101,1	12,0	153	17.785	106,7	237

*remoção global de DQO / *participação da oxidação na remoção da M.O / *participação da coagulação
*Coal. – Tempo de coalescência

A fim de quantificar a produção de lodo a partir dos sólidos totais, a metodologia de cálculo do índice REMOL foi adaptada. Ao invés de se utilizar a razão entre a matéria orgânica removida (mg/L) e o volume de lodo produzido (mL/L) (Eq. 12), alterou-se o denominador para os sólidos totais da amostra (mg/L). Denominou-se este índice como REMOL modificado, que passou a ter a unidade mg/g, ou seja, a massa de matéria orgânica removida (mg) por massa de lodo produzido (g). Da mesma forma que para o REMOL original, quanto maior o valor, melhor será o resultado, uma vez que haverá maior remoção de matéria orgânica por massa de lodo produzido.

Figura 18. Sólidos totais (mg/L) do lixiviado L03 e volume de lodo produzido (mL/L) após o período de sedimentação para os ensaios com remoção de matéria orgânica superior a 60%.



Os resultados do índice REMOL modificado estão apresentados na Tabela 47 e indicam que os melhores valores foram obtidos, respectivamente, nos ensaios E8, PC e E16. Estes ensaios também foram os que apresentaram os resultados destacados para o índice REMOL original (Fig. 15). Desta forma, sugere-se em pesquisas futuras que a produção de lodo seja mais bem investigada, a fim de se determinar a relação desta com algum fator do processo Fenton ou com a utilização de outras variáveis respostas. Outros métodos que relacionam a produção de lodo e a remoção de matéria orgânica são apresentados, como o de Sabour et al. (2017), Eq. 13 e 14.

Por fim, a variável IVL foi utilizada para analisar a qualidade de sedimentação do lodo. De forma geral, os ensaios selecionados na Tabela 46 e discutidos na Figura 16 apresentaram valores de IVL próximos a 100 mL/g, indicando lodo com boa sedimentação. A curva de sedimentação apresentada na Figura 17 também sugere esta avaliação.

O lodo obtido nos ensaios conduzidos por Moravia et al. (2013), na aplicação do processo Fenton em lixiviados, apresentou IVL igual a 321 mL/g, com característica de sedimentação péssima. O lixiviado utilizado pelos autores apresentou DQO inicial de 2.465 mg/L, sendo utilizadas as seguintes condições de ensaio: $[Fe^{2+}] = 54$ mM, $[H_2O_2] = 470$ mM, pH = 3,8. Nessas condições foi obtida a remoção de 63% da matéria orgânica. Para ensaio em condições similares, a presente pesquisa obteve lodo com melhores características de sedimentação que dos autores citados.

Esta diferença pode estar relacionada a menor dosagem de ferro aplicada por Moravia et al. (2013). A Figura 16 reforça esta observação, os menores valores de IVL foram obtidos quando se aplicou a dosagem de 80 mM de ferro. O efeito coagulante do ferro pode ter contribuído para um lodo com melhor sedimentabilidade.

Os valores de IVL obtidos para as condições dos ensaios E2, E10, E6 e E14 se aproximaram dos valores obtidos em sistemas que utilizaram eletrólise e fotólise. Atmaca (2009) aplicou eletro-Fenton e obteve remoção de 72% da matéria orgânica medida na forma de DQO e lodo com IVL menor que 100 mL/g. Altin (2008) aplicou combinação foto-eletro-Fenton e obteve remoção de 94% da DQO e IVL entre 60 e 80 mL/g. Ambos os autores apontam que os processos eletroquímicos e fotoquímicos contribuíram para a melhor sedimentabilidade do lodo, entretanto, a presente pesquisa aponta que essa qualidade também pode ser obtida em processos Fenton convencionais.

Ao mesmo tempo, o IVL é uma variável que deve ser analisada com cautela. O Ensaio 16 apresentou o pior IVL médio (237 mL/g), entretanto a maior velocidade de sedimentação (101,1 cm/h) e um dos menores volume de lodo produzido (153 mL/L). A divergência nos resultados pode ser resultado do elevado tempo de coalescência observado (60 min), uma vez que a determinação do IVL ocorre a partir do valor de sedimentação após 30 minutos (Eq. 25). Além do mais, este índice é calculado em função da concentração de sólidos em suspensão totais (SST).

Diante disso e dos resultados obtidos, sugere-se que a variável resposta para a qualidade de sedimentação do lodo seja a velocidade média de sedimentação, sendo que o IVL pode ser utilizado como parâmetro de monitoramento. A correlação entre a velocidade de sedimentação do lodo e o IVL é comentada por Bakiri e Nacef (2020), onde os autores propõem uma equação para determinar a

velocidade de sedimentação do lodo a partir do IVL, entretanto, válido para lodos de estações de tratamento biológico de esgoto.

A partir dos resultados discutidos até o momento, dentre os ensaios selecionados com maior eficiência na remoção de matéria orgânica, não foi possível estabelecer que a maior dosagem de ferro ou a maior participação da coagulação provocaram maior produção de lodo, em comparação as condições em que a oxidação foi predominante. Entretanto, as maiores dosagens de ferro proporcionaram melhor sedimentabilidade do lodo, independente do pH utilizado.

Apesar da literatura discutir e apresentar soluções para redução do lodo na aplicação do processo Fenton, poucos trabalhos apresentam quantificação destes relacionados ao tratamento de lixiviado. Por fim, para a qualidade do lodo produzido, destaca-se os ensaios E8, PC e E16, pois apresentaram os melhores resultados para o índice REMOL, original e modificado, e para a velocidade média de sedimentação do lodo.

5.4.3. Análise estatística dos resultados

A análise estatística da Etapa II teve por objetivo consolidar a discussão apresentada até este ponto do trabalho, através da análise dos fatores e suas interações para cada variável resposta estudada, de Y1 a Y5. O planejamento fatorial desenvolvido contou com 4 fatores (2^4) mais ponto central e todas as interações foram avaliadas, exceto a $x_1x_2x_3x_4$, devido a limitação do programa utilizado. A Tabela 48 apresenta a análise de variância resumida para todas as variáveis, exceto para variável Y1.

A variável resposta Y1 não foi apresentada, pois o ensaio de uma das condições testadas apresentou problemas e os dados não foram obtidos, dessa forma, o grau de liberdade para esta variável foi diferente das demais e a comparação ficou comprometida.

A análise da Tabela 48 deve se basear nos resíduos apresentados para cada variável resposta, que compreendem a somatória do erro puro e da falta de ajuste do modelo testado. O erro puro está relacionado ao erro aleatório na obtenção de dados, pertinente à precisão dos ensaios e calculado através das réplicas de cada condição. A falta de ajuste verifica se o modelo obtido para uma determinada variável resposta está adequado em relação aos fatores testados.

Um bom modelo deve apresentar baixo valor de resíduos. Entretanto, não existe um valor absoluto e fixo de referência. Logo, para verificar se a falta de ajuste foi significativa deve-se comparar o F calculado da falta de ajuste de cada variável resposta com o F tabelado. Todas as variáveis foram analisadas para o mesmo planejamento fatorial, sendo assim, o F tabelado da falta de ajuste para todas foi igual a 3,47 ($F_{2;21;0,05}$).

Tabela 48. Resumo da análise de variância para as variáveis de Y2 a Y5 da Etapa II.

Variável	Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado
Y2 (Remoção Global)	Regressão	19.035,75	14	-	-
	Falta de ajuste	2.773,75	2	1.386,88	56,39
	Erro puro	516,52	21	24,60	-
	Resíduos	3.290,27	23	143,06	-
	Total	22.326,02	37		
	Varição explicada (R^2) Máxima variação explicável	85,3% 97,7%			
Y3 (Velocid. de sediment.)	Regressão	45.648,80	14	-	-
	Falta de ajuste	5.146,93	2	2.573,48	201,42
	Erro puro	268,31	21	12,78	-
	Resíduos	5.415,27	23	235,45	-
	Total	51.064,04	37		
	Varição explicada (R^2) Máxima variação explicável	89,4% 99,5%			
Y4 (REMOL)	Regressão	854,45	14	-	-
	Falta de ajuste	257,37	2	128,68	108,61
	Erro puro	24,88	21	1,18	-
	Resíduos	282,52	23	12,27	-
	Total	1.136,70	37		
	Varição explicada (R^2) Máxima variação explicável	75,2% 97,8%			
Y5 (IVL)	Regressão	1.208.821,51	14	-	-
	Falta de ajuste	135.158,98	2	67.579,49	123,06
	Erro puro	11.532,77	21	549,18	-
	Resíduos	146.691,75	23	6.377,90	-
	Total	1.355.513,26	37		
	Varição explicada (R^2) Máxima variação explicável	89,2% 99,1%			

O planejamento fatorial apresenta como resultado um modelo linear para cada variável resposta, portanto, foi verificada a falta de ajuste em relação a estes modelos. Os resultados apresentados na Tabela 48 indicam que a falta de ajuste foi significativa para todas as variáveis respostas testadas, pois o F calculado da falta de ajuste foi maior que o F tabelado. Salienta-se que quanto maior esta diferença,

maior é a falta de ajuste, o modelo linear apresentou a maior falta de ajuste para a variável Y3 ($F_{cal}=201,42$) e a menor para a variável Y2 ($F_{cal}=56,39$).

Outro indicador da falta de ajuste é a diferença entre os valores da variação explicada, expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), e a máxima variação explicável (MVE). Exceto para a variável Y4 (REMOL), observou-se valores de R^2 acima de 80%, que apesar de elevado, indica que há margem para melhoria do modelo. O valor de MVE está relacionado com o erro puro e com a precisão dos ensaios, deste modo, quanto maior este valor, menor o erro aleatório ou operacional.

Os valores de R^2 indicam que modelos não lineares podem apresentar melhor ajuste aos resultados obtidos. Uma forma de verificar esta situação é a partir da análise de curvatura de cada variável resposta, que pode ser feita de duas formas. A forma mais simplificada é calcular a diferença entre a média dos resultados obtidos para todas as condições ensaiadas e a média dos resultados obtidos para o ponto central, que estão apresentados na Tabela 49. Com exceção da variável Y4, nota-se que as variáveis respostas apresentaram grande valor de curvatura, indicando que modelos não lineares sejam mais adequados.

Tabela 49. Curvatura dos modelos das variáveis de Y1 a Y5 da Etapa II.

	Variáveis				
	Y1 Rem. Oxi (%)	Y2 Rem. Glob. (%)	Y3 Veloc. (cm/h)	Y4 Remol (g/L)	Y5 IVL (mL/g)
Média das respostas das condições	36,4	55,2	35,4	7,5	227
Média das respostas dos PCs	57,8	78,5	8,3	13,0	105
Curvatura	-21,4	-23,3	27,1	-5,5	121

A outra forma de verificar a curvatura é através da Análises de Variância (ANOVA), com a verificação de curvatura. Desta forma, a partir deste ponto, cada variável resposta será analisada individualmente, no intuito de complementar a discussão dos fatores e suas interações apresentadas ao longo desse tópico 5.4.

A Tabela 50 apresenta a ANOVA para a variável Y2 (remoção global de DQO). Ao se considerar o efeito da curvatura, a falta de ajuste deixou de ser significativa, indicando que um modelo quadrático ou de ordem superior deve resultar em melhor ajuste do modelo. O F calculado da falta de ajuste passou de 56,39 para 1,01. Observou-se também aumento no valor do R^2 , que passou de 85,3 para 97,6% para uma máxima variação explicável de 97,7%, corroborando com a análise que o modelo com curvatura apresentou melhor ajuste que o linear.

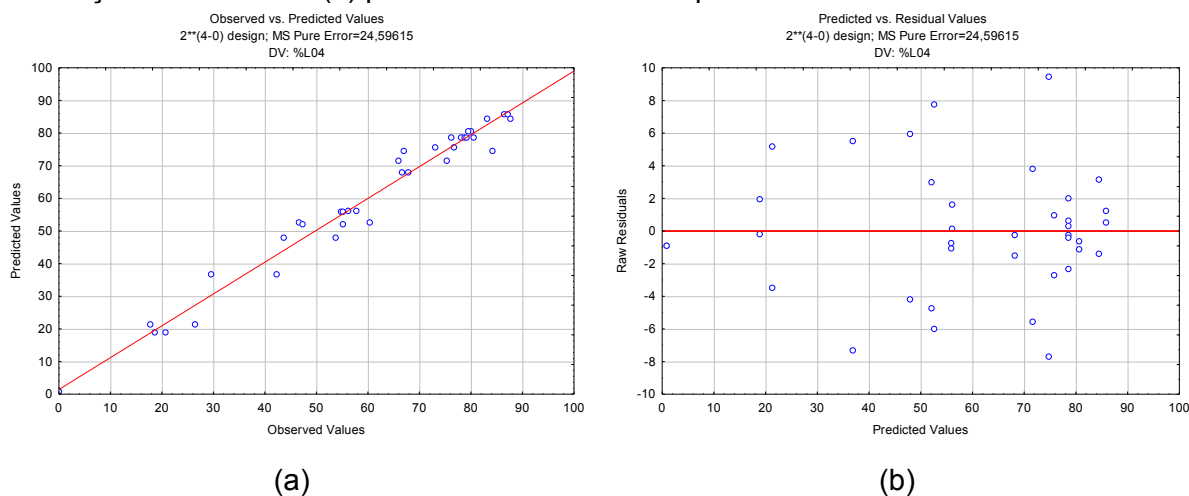
Tabela 50. Análise de variância completa para a variável Y2 (DQO global) da Etapa II, considerando o efeito da curvatura.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado	p-valor
Curvatura	2.748,90	1	2.748,90	111,76**	0,0000
X1 – [H ₂ O ₂]	12.093,78	1	12.093,78	491,69**	0,0000
X2 - [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	718,89	1	718,89	29,23*	0,0000
X3 – tempo	1.964,94	1	1.964,94	79,89**	0,0000
X4 – pH	1.618,63	1	1.618,63	65,81**	0,0000
X1X2	8,17	1	8,17	0,33	0,5704
X1X3	108,64	1	108,64	4,42*	0,0478
X1X4	630,76	1	630,76	25,64*	0,0000
X2X3	11,76	1	11,76	0,48	0,4968
X2X4	1.115,17	1	1.115,17	45,34**	0,0000
X3X4	180,05	1	180,05	7,32*	0,0132
X1X2X3	273,72	1	273,72	11,13*	0,0031
X1X2X4	127,14	1	127,14	5,17*	0,0336
X1X3X4	171,05	1	171,05	6,95*	0,0154
X2X3X4	13,05	1	13,05	0,53	0,4744
F. ajuste	24,85	1	24,85	1,01	0,3263
Erro puro	516,52	21	24,60		
Resíduos	541,37	22	24,61		
Total	22.326,02	37			
Varição explicada (R ²)			97,6%		
Máxima variação explicável			97,7%		

Os fatores e interações significativos estão indicados com o uso de um asterisco no F calculado, sendo que todos os fatores e interações foram significativos, exceto as interações x1x2, x2x3 e x2x3x4. A prática da análise estatística indica que se deve destacar situações em que o F calculado é dez vezes superior ao F tabelado ($F_{1;22;0,05}=4,30$). Desta forma, passariam a ser mais significativos os fatores x1, x3 e x4 e as interações x2x4, que estão indicados com o uso de dois asteriscos na Tabela 50. Salienta-se ainda que a curvatura também apresentou F calculado (111,76) dez vezes superior ao F tabelado (4,30).

A Figura 19 apresenta o gráfico dos resultados observados versus os preditos pelo modelo (a) e o gráfico de distribuição dos resíduos (b). O primeiro gráfico apresenta os valores distribuídos aleatoriamente ao redor de uma reta e no segundo a distribuição aleatória ocorre em torno do eixo zero das ordenadas. Estas condições indicam ausência de erros sistemáticos e bom ajuste do modelo com a verificação da curvatura.

Figura 19. Gráfico dos resultados observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para a variável Y2 da Etapa II.



Na Tabela 51 é apresentada a ANOVA completa para a variável resposta Y1. Para esta variável obteve-se grau de liberdade igual a 35, duas unidades menor que o grau de liberdade para a variável Y2. Diante disso, a falta de ajuste apresentou apenas 1 grau de liberdade, o que impediu a verificação da curvatura. Este menor valor de grau de liberdade deve-se a ausência de resposta das duas réplicas do ensaio E12 (Tabela 45).

Tabela 51. Análise de variância completa, sem curvatura, para a variável Y1 (DQO oxid.- EII).

Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado	p-valor
X1 – [H ₂ O ₂]	186,28	1	186,28	7,61*	0,0121
X2 - [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	1.1361,42	1	1.1361,42	55,65**	0,0000
X3 – tempo	1.661,51	1	1.661,51	67,92**	0,0000
X4 – pH	2.664,55	1	2.664,55	108,92**	0,0000
X1X2	59,09	1	59,09	2,42	0,1358
X1X3	13,91	1	13,91	0,57	0,4597
X1X4	340,10	1	340,10	13,90*	0,0013
X2X3	0,00	1	0,00	0,00	0,9906
X2X4	1.642,77	1	1.642,77	67,15**	0,0000
X3X4	201,31	1	201,31	8,23*	0,0095
X1X2X3	126,90	1	126,90	5,19*	0,0339
X1X2X4	210,58	1	210,58	8,61*	0,0082
X1X3X4	19,71	1	19,71	0,81	0,3800
X2X3X4	491,42	1	491,42	20,09*	0,0002
F. ajuste	3.454,91	1	3.454,91	141,22**	0,0000
Erro puro	489,28	20	24,46		
Resíduos	3.944,19	21	187,82		
Total	12.923,74	35			
Varição explicada (R ²)			69,5%		
Máxima variação explicável			96,2%		

Da mesma forma que para a variável Y2, o modelo linear para a variável Y1 também não se mostrou adequado, uma vez que a falta de ajuste foi significativa, o F calculado (141,22) foi aproximadamente 30 vezes superior ao F tabelado, igual a 4,32 ($F_{1;21;0,05}$). O baixo valor de R^2 (69,5%) corrobora com esta observação. Apesar de não ser possível verificar a curvatura do modelo pela ANOVA, o valor da curvatura indicado na Tabela 55 sinaliza que a curvatura pode ser significativa e um modelo de ordem superior provavelmente apresente melhor ajuste.

Praticamente todos os fatores e interações foram significativos, exceto as interações x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 e $x_1x_3x_4$. Considerando como significativas situações em que o F calculado é dez vezes superior ao F tabelado (4,32), passariam a ser significativos apenas os fatores x_2 , x_3 e x_4 e a interação x_2x_4 , que estão indicados com dois asteriscos.

Os gráficos referentes à variável Y1 estão apresentados no apêndice (Figura AP2). Devido à falta de ajuste, o gráfico dos resultados observados em relação ao modelo predito não se aproximou tão bem de uma reta e o gráfico dos resíduos não apresentou a distribuição aleatória tão evidente quanto a do gráfico da Figura 19b.

De maneira geral, todos os fatores estudados foram significativos para a remoção da matéria orgânica, tanto para a oxidação (Y1) quanto para a somatória da oxidação e coagulação (Y2). Dessa forma, a discussão será aprofundada para os fatores que foram mais significativos, utilizando o critério do F calculado dez vezes maior que o F tabelado, analisando-se de forma conjunta as variáveis resposta Y1 e Y2.

De acordo com esse critério, simultaneamente para as duas variáveis foram significativos os fatores X3 (tempo) e X4 (pH) e a interação X2X4 (razão molar e pH). Para a variável Y1 acrescenta-se o fator X2 (razão molar dos reagentes) e para a variável Y2 o fator X1 ($[H_2O_2]$). Deve-se ressaltar que outros fatores e interações foram significativos, entretanto, com menor importância que estas aqui destacadas.

Na análise feita a partir do gráfico da Figura 13, não foi possível identificar a participação do fator X2 nos resultados, pois o aumento na concentração do peróxido de hidrogênio implicou no aumento da dosagem dos íons de ferro II, não sendo possível dissociar a ação individual de cada reagente.

A análise estatística aponta que na remoção da matéria orgânica por oxidação (Y1) a razão molar entre os reagentes, o pH e o tempo foram mais importantes que a própria concentração de H_2O_2 . Para a remoção global da matéria

orgânica (Y2), a concentração de H_2O_2 passa a ser mais significativa que a razão molar, já o pH e o tempo continuam com mesma importância.

Diante disso, é possível compreender que a participação da oxidação no processo Fenton seja determinada pela proporção entre os reagentes, com menor importância da concentração inicial de H_2O_2 . Essa conclusão é válida para o lixiviado testado e para as condições ensaiadas, lembrando que a concentração de ferro não foi estudada como um fator isolado.

A literatura relata a importância da proporção dos reagentes na definição do mecanismo de remoção da matéria orgânica (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG, 2007; GOI et al., 2010; KANG E HWANG, 2000; KOC-JURCZYK et al., 2015; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WU et al., 2010b), mas não evidencia que a razão molar possa ser mais importante que a própria concentração de H_2O_2 aplicada.

Em conjunto com o fator X2, o fator X4 (pH), testado de forma individual ou combinada (X2X4), apresentou-se significativo para a remoção por oxidação. Logo, é significativo o efeito do pH 2,0 sob a participação da oxidação nas condições de menores dosagens dos reagentes observadas no Grupo I (E1, E3, E7 e E5) da Figura 13, que também é apresentada por alguns autores consultados (ISKANDER et al., 2019; LIU et al., 2015; MORAVIA et al., 2011; WU et al., 2010b).

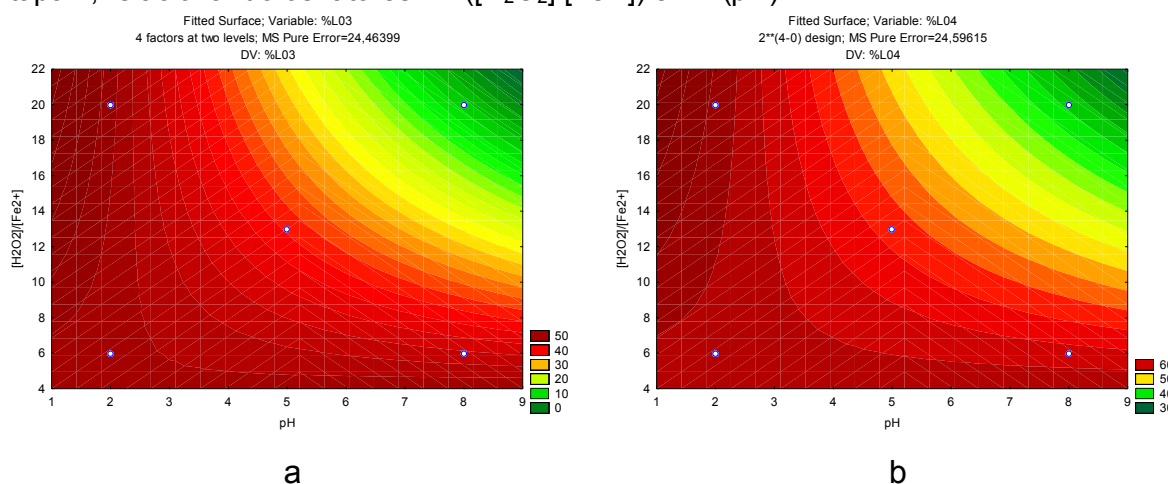
O efeito da interação entre a razão molar dos reagentes com o pH na remoção por oxidação pode ser observado na superfície de contorno da Figura 20a. A região de maior eficiência concentra-se na faixa de pH 2,0 e aumenta no sentido do aumento da razão molar entre H_2O_2 e Fe^{2+} . Para as condições testadas, o aumento na dosagem do H_2O_2 representou o aumento na dosagem de Fe^{2+} , dessa forma, não é possível afirmar que foi exatamente o aumento da razão molar que aumentou a oxidação, apesar desta ser a condição apresentada pela literatura consultada (AMIRI e SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2017; DENG, 2007; GOI et al., 2010; KANG E HWANG, 2000; KOC-JURCZYK et al., 2015; LI, ZHOU e HUA et al., 2010; WU et al., 2010b).

Deve-se ainda atentar para a elevada oxidação nas regiões de menor razão molar dos reagentes, que pode estar relacionada à concentração inicial do ferro presente no lixiviado. Na literatura é possível encontrar pesquisas que aproveitaram esta concentração para a dosagem do reagente Fenton, como Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) e Morais e Zamora (2005), que utilizaram lixiviado com 56,20 e 13,21

mgFe/L, respectivamente (Tabela 17). Outros autores tentaram a mesma estratégia, mas a baixa concentração de ferro total, menor que 5,00 mg/L, não permitiu a utilização (MOREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2013c).

Na caracterização do lixiviado L01 e L02 utilizado para a etapa discutida neste tópico, não foi determinada a concentração de ferro total. Isto só aconteceu para o lixiviado utilizado na Etapa IV e como será apresentado na Tabela 64, este valor foi igual a 33,8 mg/L.

Figura 20. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a) e Y2 (b) da Etapa II, relacionando os fatores X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) e X4 (pH).



A Figura 20b apresenta o gráfico de contorno para a remoção global da matéria orgânica (Y2), neste é possível observar que o comportamento desta variável é similar ao da variável resposta Y1. A diferença consiste nos maiores valores obtidos na remoção global, devido ao incremento de remoção de matéria orgânica proporcionado pela coagulação.

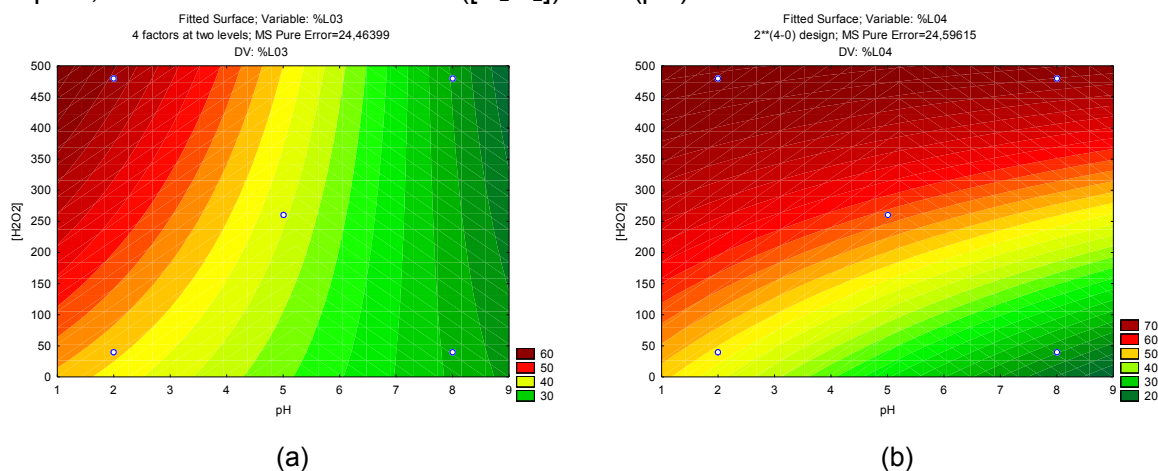
Este incremento foi observado nos ensaios do Grupo II e III (Fig. 13) e foi obtido devido à maior dosagem de H_2O_2 e, conseqüentemente, maior dosagem de Fe^{2+} . Como apontado pela literatura, a maior dosagem de H_2O_2 resulta no aumento de eficiência do processo Fenton (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; BRILLAS et al., 2009; DENG e ENGLEHARDT, 2006; HUANG, DONG e TANG, 1993; PIGNATELLO et al., 2006; SINGH e TANG, 2013; UMAR, AZIZ e YUSOFF, 2010).

Esta observação é ratificada pela análise estatística, pois para a variável Y2 o fator X1 ($[H_2O_2]$) passou a ser mais significativo que a razão molar dos reagentes (X2), indicando que o aumento da eficiência do processo de tratamento com o aumento da dosagem do reagente é significativo. Ao mesmo tempo, a razão molar continua sendo significativa, a partir da interação desta com o pH (X2X4). Ou

seja, apesar do aumento de eficiência promovido pela maior dosagem do H_2O_2 , a razão molar e o pH determinam a participação da oxidação e coagulação na remoção da matéria orgânica. Foram estes efeitos que promoveram a separação dos ensaios nos três diferentes grupos.

Na Figura 21 é possível observar o efeito do aumento da concentração H_2O_2 . Independente do pH, o aumento da dosagem do H_2O_2 promove maior remoção de matéria orgânica, seja por oxidação ou de forma global. Na Figura 21a, nota-se a importância do pH 2,0 para a remoção por oxidação com baixa dosagem do H_2O_2 , característica dos ensaios do Grupo I. Já a Figura 21b indica que é possível obter elevada remoção de matéria orgânica global sob pH 8,0, desde que haja maior dosagem dos reagentes, condições dos ensaios do Grupo III. Por fim, a maior dosagem dos reagentes e o pH 2,0 conduzem aos ensaios com melhores eficiência, característica do Grupo II e indicando interação negativa entre os fatores X_1X_4 .

Figura 21. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a) e Y2 (b) da Etapa II, relacionando os fatores x_1 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e x_4 (pH).



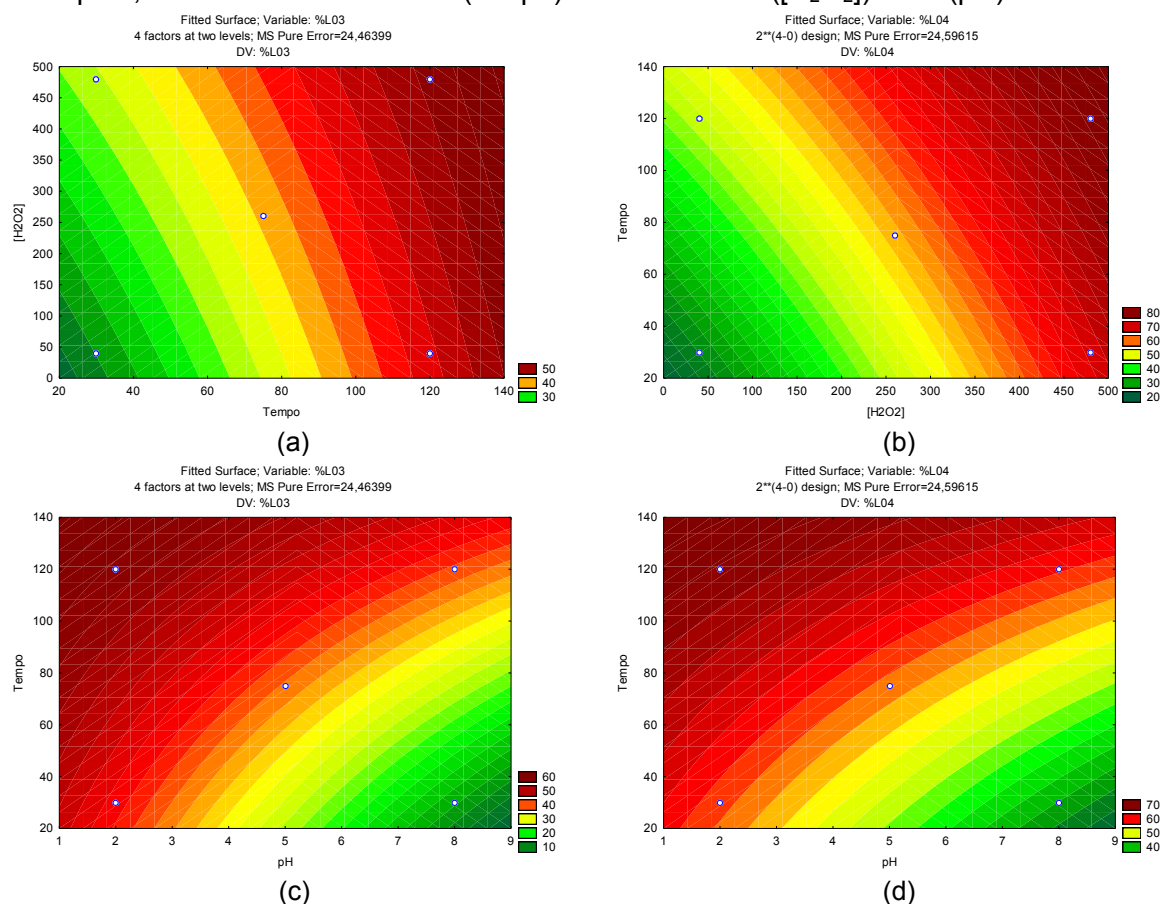
O Grupo II foi formado pelos ensaios com maior remoção de matéria orgânica (E8, E6, PC, E2 e E4) que ocorreram sob pH 5,0 (PC) e pH 2,0. O Grupo III foi formado pelos ensaios (E14, E10, E16, E12 e E13) que apresentaram remoção global de matéria orgânica superior a 50%, eficiência menor que do Grupo II, mas sob pH 8,0.

Por fim, o tempo de reação (X_3) foi outro fator que apresentou grande relevância para a oxidação e remoção global da matéria orgânica, mas isto só ficou claro na análise estatística. Nas discussões realizadas a partir da Figura 13, só foi

possível observar que os três ensaios com maior remoção de matéria orgânica foram conduzidos em 120 minutos, maior tempo adotado no planejamento experimental.

A superfície de contorno da Figura 22 indica que este fator apresentou comportamento similar para as duas variáveis respostas e indica que o tempo de reação e a dosagem de H_2O_2 apresentam efeito positivo na eficiência. Observando as Figuras 22a e 22b nota-se que com menor tempo de reação é necessário aumentar a dosagem H_2O_2 , que nesta pesquisa esteve relacionado com o aumento do Fe^{2+} , para maior eficiência na remoção de matéria orgânica.

Figura 22. Superfície de contorno dos modelos testados para as variáveis Y1 (a,c) e Y2 (b,d) da Etapa II, relacionando o fator X3 (tempo) com o fator X1 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e X4 (pH).



A Figura 22d indica que em pH alcalino é possível obter remoção global de matéria orgânica superior a 50%, entretanto o tempo de reação deve ultrapassar os 100 minutos. Logo, a análise estatística acrescenta aos ensaios do Grupo III esta importante condição.

A partir das superfícies de contorno geradas das análises estatísticas e apresentadas entre as Figuras 20 a 22, observa-se que o comportamento das variáveis Y1 e Y2 foram bem parecidos para os fatores estudados, exceto para o pH (Figura 21). Esta situação reforça o que foi observado na análise da Figura 13,

sugerindo que a dosagem dos reagentes de Fenton objetivando a remoção de matéria orgânica em lixiviados pode ser calculada a partir de duas premissas:

- pH reacional ácido e menor dosagem dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} . Além do mais é possível aumentar a eficiência, com o aumento na dosagem dos reagentes e no tempo de reação.
- pH natural do lixiviado, aproximadamente 8,0, entretanto, com a necessidade de maior dosagem dos reagentes e maior tempo de reação.

A primeira condição é amplamente debatida na literatura, com a apresentação de modelos que evitam as superdosagens e resultam em elevada eficiência. Observa-se ainda nos últimos anos o uso de processos eletroquímicos e fotoquímicos para ganho de eficiência e menor dosagem dos reagentes, mas mantendo-se o pH na região ácida (da COSTA et al., 2018; GOMES et al., 2018; POBLETE, 2020; SANCHIS et al., 2018; SILVA et al., 2017).

Apesar disso, ainda é possível encontrar algumas referências mais recentes com aplicação do processo Fenton tradicional. Dantas et al. (2020) determinaram, a partir de ANOVA e teste Tukey, que as melhores condições para aplicação do processo Fenton convencional foram: $[\text{Fe}^{2+}] = 215 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 9,0$, pH 2,0 e 30 minutos de reação. Os autores aplicaram dosagem de ferro quase três vezes superior ao presente trabalho, entretanto, utilizaram lixiviado com DQO inicial igual a 17.988 mg/L. Observa-se que o pH 2,0 permitiu o menor tempo de reação. Na Tabela 20, em 3.5.5, ainda pode-se destacar Iskander et al. (2019), que alcançaram remoção de 75,2% da matéria orgânica, com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 671,0$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 447,0$ sob pH 3,0 e 150 minutos.

A utilização do pH natural do lixiviado é apresentada com menor ênfase, mas tem-se mostrado promissora e os resultados deste trabalho reforçam esta indicação. Boczkaj e Fernandes (2017) concluem, após revisão da literatura sobre processos oxidativos avançados, que a utilização de pH neutro nestes processos pode acarretar processos mais viáveis economicamente, mas que a literatura ainda é escassa. Desta forma, o planejamento fatorial da Etapa III foi construído para pH próximo ao neutro, com maior dosagem dos reagentes e do tempo de reação.

Ao se desenvolver o planejamento fatorial da Etapa II o objetivo principal era estabelecer um modelo para cada uma das cinco variáveis respostas determinadas. Todavia, ao longo da apresentação e discussão dos resultados, especialmente em 5.4.2, observou-se que o grupo de variáveis relacionadas à

remoção da matéria (Y1 e Y2) apresentou comportamento muito distinto das variáveis relacionadas ao lodo (Y3, Y4 e Y5).

Portanto, pensando na aplicação dos processos de tratamento em escala real, analisar as variáveis Y1 e Y2 é mais importante, pois estão relacionadas à eficiência do processo. Na prática, não faz sentido desenvolver um modelo para as características do lodo se a eficiência alcançada na remoção de matéria orgânica não apresentar bons resultados.

Isto posto, soma-se a discussão apresentada em 5.4.2 em que se verificou que o índice REMOL e o IVL podem acarretar interpretações equivocadas por serem calculados em função do volume de lodo produzido. Para algumas condições ensaiadas, o lodo produzido pode ter apresentado menor massa específica, logo, a leitura do volume de lodo foi superior ao esperado.

Além desta questão, o índice REMOL apresentou a falta de ajuste mais significativa, menor R^2 entre as variáveis respostas estudadas (Tabela 48) e a menor curvatura (Tabela 49). Apesar da ANOVA com verificação da curvatura (Tabela AP6) apresentar melhor valor de R^2 e redução da falta de ajuste, os resultados indicam que dificilmente será possível estabelecer um modelo, de qualquer ordem, a partir dos resultados obtidos neste planejamento.

Em relação ao IVL, a verificação da curvatura não melhorou a falta de ajuste do modelo (Tabela AP7). Além do mais, o elevado período de coalescência observado em algumas condições ensaiadas geraram distorções importantes nos valores obtidos. Deste modo, os índices REMOL e IVL não se demonstraram adequados para a utilização como variáveis respostas e por esses motivos não serão utilizados na Etapa III. Entretanto, foram importantes parâmetros para análise e controle do lodo, conforme a discussão apresentada.

Por fim, a variável velocidade de sedimentação do lodo (Y3) será avaliada de forma estatística, para verificar os fatores que foram significativos às respostas obtidas. A análise de variância completa e considerando o efeito da curvatura está apresentada na Tabela 52.

Ao considerar-se a curvatura, o F calculado da falta de ajuste do modelo diminuiu, passando de 201,42 (Tabela 48) para 113,48, e a variação explicada (R^2) aumentou de 89,4% (Tabela 52) para 96,6%. Apesar da melhoria no ajuste do modelo, a falta de ajuste continuou sendo significativa e identificada pelos gráficos da Figura 23.

Tabela 52. Análise de variância completa para a variável Y3 (velocidade de sedimentação) da Etapa II, considerando o efeito da curvatura.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado	p-valor
Curvatura	3.697,02	1	3.697,02	289,36**	0,0000
X1	3.013,98	1	3.013,98	235,90**	0,0000
X2	1.179,28	1	1.179,28	92,30**	0,0000
X3	410,70	1	410,70	32,14*	0,0001
X4	2.738,37	1	2.738,37	214,33**	0,0000
X1X2	12.454,37	1	12.454,37	974,77**	0,0000
X1X3	1.065,37	1	1.065,37	83,38**	0,0000
X1X4	1.074,39	1	1.074,39	84,09**	0,0000
X2X3	6.933,12	1	6.933,12	542,64**	0,0000
X2X4	540,22	1	540,22	42,28*	0,0000
X3X4	253,46	1	253,46	19,84*	0,0002
X1X2X3	1.451,26	1	1.451,26	113,59**	0,0000
X1X2X4	11.087,09	1	11.087,09	867,76**	0,0000
X1X3X4	3.434,13	1	3.434,13	267,78**	0,0000
X2X3X4	13,06	1	13,06	1,02	0,3259
F. ajuste	1.449,91	1	1.449,91	113,48**	0,0000
Erro puro	268,31	21	12,78		
Resíduos	1.718,22	22	78,10		
Total	51.064,04	37			
Variação explicada (R ²)			96,6%		
Máxima variação explicável			99,5%		

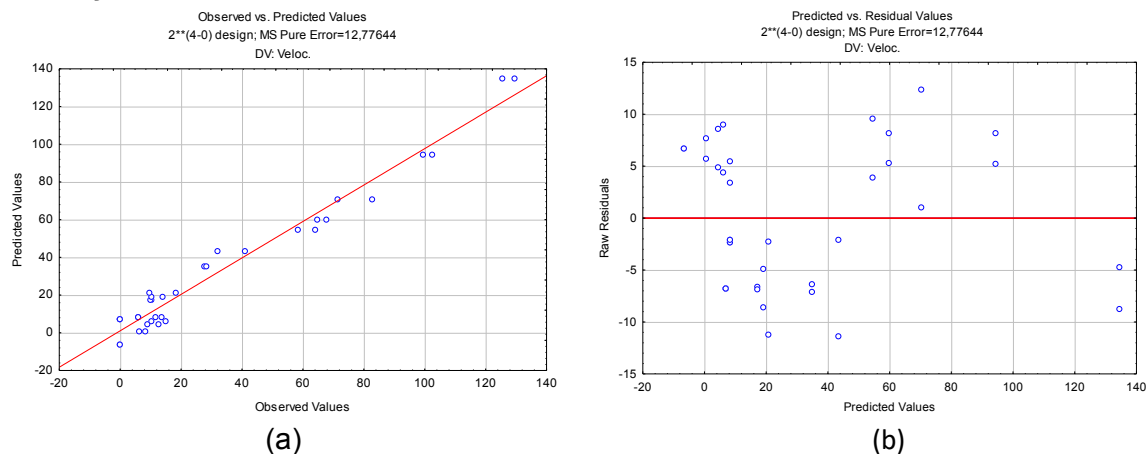
A relação entre os resultados observados e os preditos pelo modelo (Figura 23a) não se aproxima tão bem de uma reta, havendo uma concentração de pontos no quadrante delimitado pelas coordenadas 0 a 20 em X e 0 a 40 em Y. Essa situação também é refletida no gráfico dos resíduos (Figura 23b), que não apresenta distribuição aleatória dos resíduos. Nestes casos os resíduos não apresentam distribuição normal e o desenvolvimento de modelos não é aconselhável, entretanto, não se inviabiliza a análise dos fatores.

Em relação ao estudo dos fatores e suas interações, para a variável Y3 foi possível observar que apenas a interação x2x3x4 não foi significativa. Mesmo utilizando o critério dos valores de F calculado superior a 10 vezes o F tabelado, apenas o fator tempo (x3) e as interações x2x4 e x3x4 não seriam consideradas significativas.

O fato de todos os fatores e interações serem significativos, explica o motivo do comportamento similar das curvas de sedimentação para os ensaios de interesse, conforme discutido ao longo de 5.4.2. Deve-se apenas recordar que que o

ensaio E16 foi o único que apresentou a curva de sedimentação com um comportamento distinto, com maior velocidade de sedimentação.

Figura 23. Gráfico dos resultados observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para a variável Y3 da Etapa II.



5.5. ETAPA III – PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

A Etapa III compreendeu o planejamento fatorial fracionário desenvolvido para analisar a estratégia estabelecida a partir das discussões apresentadas ao longo do tópico 5.4: aplicação de maiores dosagens dos reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}), com pH inicial do meio ajustado para valores mais próximos ao neutro e maior tempo de reação.

Por se tratar de um planejamento fatorial fracionário com quatro fatores (2^{4-1}), foram testadas nove condições, sendo 8 combinações mais o ponto central. Os ensaios foram realizados em quintuplicata para as variáveis respostas Y1 (remoção por oxidação), Y2 (remoção global), Y3 (velocidade de sedimentação do lodo) e Y4 (viscosidade do lodo).

5.5.1. Remoção da matéria orgânica e produção de lodo

Os valores médios dos resultados da remoção global da matéria (Y2) estão apresentados na Tabela 53. A matriz completa dos resultados desta variável e de Y1 estão apresentadas na Tabelas AP8 e AP9.

Alguns ensaios registraram o aumento na concentração da matéria orgânica após a etapa de oxidação, que pode ter sido provocado pelo excesso de H_2O_2 residual (AMIRI e SABOUR, 2014; DENG; ENGLEHARDT, 2006; GOGATE e

PANDIT, 2004; KANG e HWANG, 2000). Além de não ter reagido com os íons de ferro e gerado radicais oxidantes, o valor residual exerceu demanda química de oxigênio. A determinação dos valores residuais só foi realizada para o lixiviado no seu estágio final de tratamento (L04) (Tabela 54), desta forma, os resultados de DQO para a etapa após a oxidação foram desconsiderados.

Tabela 53. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para a média da variável resposta Y2 (remoção global de matéria orgânica).

	x1 [H ₂ O ₂] mM	x2 [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	x3 Tempo (min)	x4 pH	DQO Inicial (mgO ₂ /L)	Rem. média global % (Y2)
E1	380	10	90	5,8	3.905	83,3±0,85
E2	580	10	90	7,4	4.605	83,0±0,97
E3	380	16	90	7,4	2.218	51,5±4,44
E4	580	16	90	5,8	3.480	79,2±1,37
E5	380	10	150	7,4	3.810	80,0±1,37
E6	580	10	150	5,8	3.693	83,4±1,05
E7	380	16	150	5,8	4.418	56,3±2,45
E8	580	16	150	7,4	3.693	51,9±7,20
PC	480	13	120	6,6	4.703	79,3±2,31

No lixiviado L04, os valores residuais de H₂O₂ foram muito baixos, praticamente nulos. Com o objetivo de avaliar o efeito residual do H₂O₂ no L03, o ensaio do ponto central foi repetido e a concentração foi determinada em L03 e L04, os resultados serão apresentados na Tabela 65 em 5.6.3.

Tabela 54. Concentração residual de peróxido de hidrogênio no lixiviado L04 dos ensaios realizados na Etapa III.

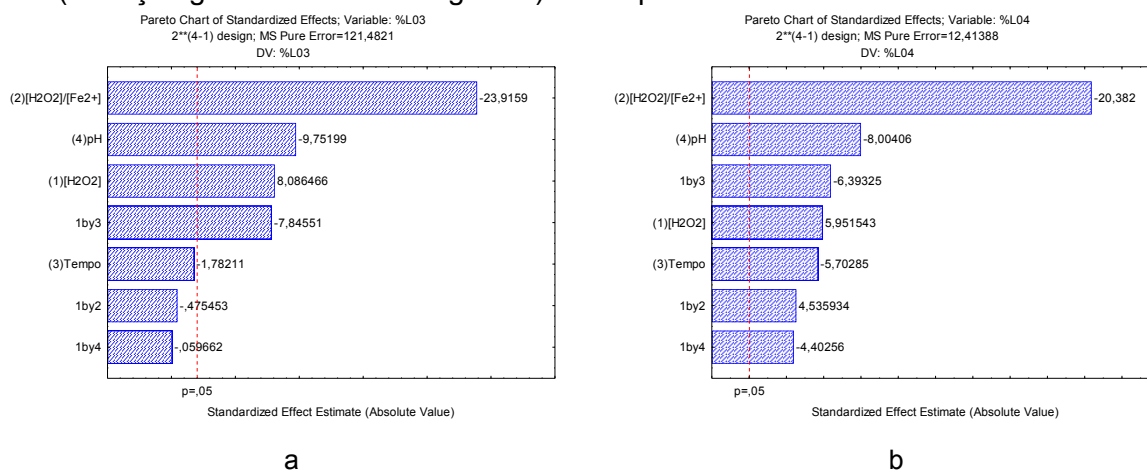
Ensaio	[H ₂ O ₂] inicial (g/L)	[H ₂ O ₂] residual (g/L)				
		n1	n2	n3	n4	n5
1	12,92	0,58	0,53	0,40	0,43	0,46
2	19,73	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14
3	12,92	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
4	19,73	0,17	0,16	0,17	0,16	0,15
5	12,92	0,10	0,10	0,09	0,08	0,08
6	19,73	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09
7	12,92	0,45	0,49	0,46	0,77	0,56
8	19,73	0,23	0,23	0,37	0,21	0,29
PC	16,32	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16

A remoção global de matéria orgânica atingiu eficiência média de 72,0%, com valor médio máximo de 83,4% obtido no ensaio E6. Estes resultados

indicam melhor eficiência que a Etapa II, onde obteve-se média de 58,9%. Destaca-se ainda que em todas as condições testadas, a remoção global média foi superior a 50%.

Os ensaios com a menor razão molar entre os reagentes apresentaram os melhores valores de eficiência. A fim de corroborar com as discussões, a Figura 24 apresenta a análise de variância, representada pelo gráfico de Pareto, para as variáveis respostas Y1 e Y2. Os resultados obtidos para a variável Y1 devem ser analisados com cautela, haja vista o aumento de DQO em alguns ensaios.

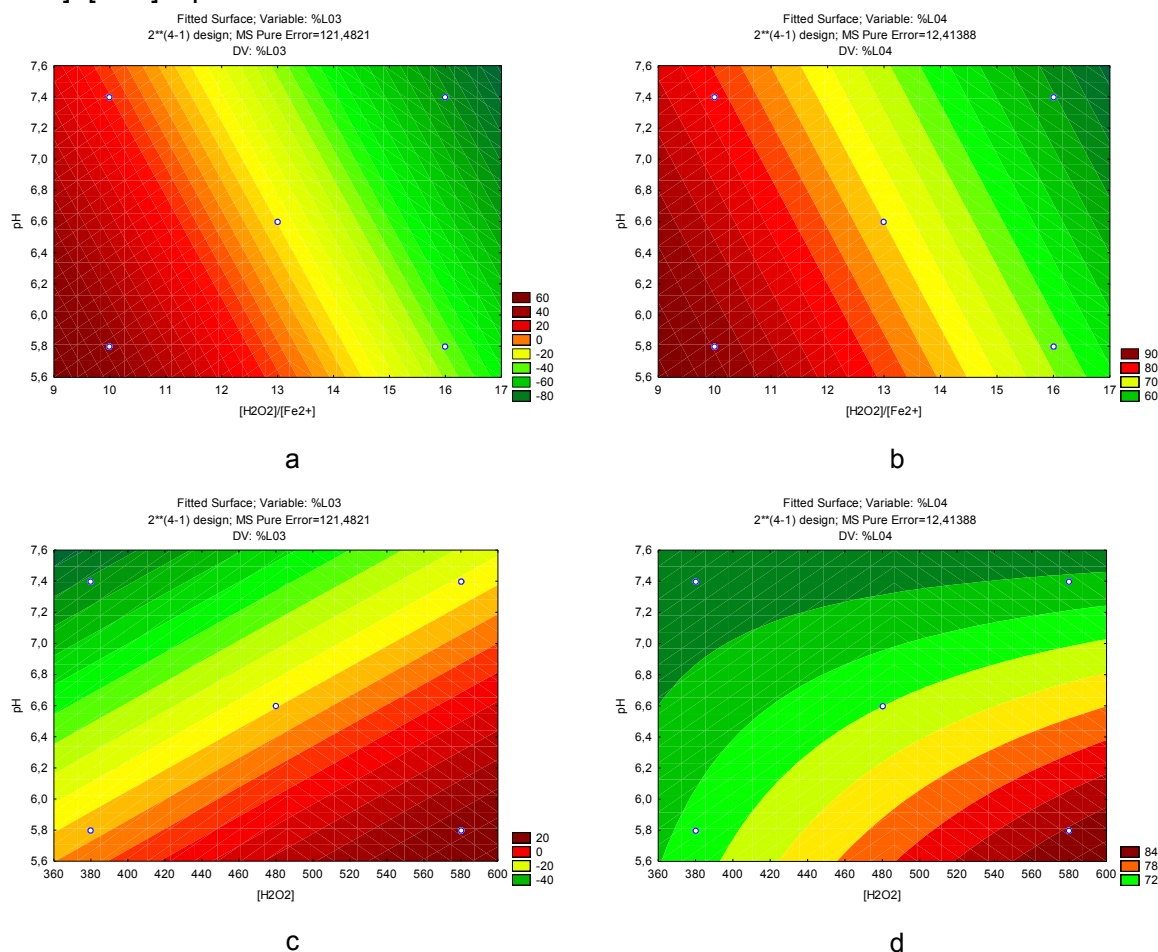
Figura 24. Gráfico de Pareto para as variáveis Y1 (remoção de matéria orgânica por oxidação) e Y2 (remoção global da matéria orgânica) na Etapa III.



A partir da análise estatística, para as condições estabelecidas na Etapa III, aparentemente a razão molar entre os reagentes foi o fator mais significativo para a remoção da matéria orgânica por oxidação (Y1), o pH apresentou-se como segundo fator mais significativo e os demais fatores se apresentaram com mesmo grau de importância. Para a remoção global da matéria orgânica (Y2) o comportamento foi semelhante (Fig. 24b), mas a razão molar entre os reagentes se apresentou ainda mais significativa, confirmando a discussão apresentada anteriormente.

O comportamento dos fatores X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) e X4 (pH) em relação à remoção da matéria orgânica pode ser visualizado a partir da superfície de contorno apresentada na Figura 25. Esta indica que para ambas as variáveis, quanto menor a razão molar e menor o pH, maior a eficiência, para a oxidação (Fig. 25a) e remoção global (Fig. 26b). As Fig. 26c e 26d indicam que a concentração do peróxido de hidrogênio apresenta efeito positivo na eficiência do processo.

Figura 25. Superfície de contorno para as variáveis Y1 (remoção de matéria orgânica por oxidação) e Y2 (remoção global da matéria orgânica) da Etapa III, a partir dos fatores $[H_2O_2]$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ e pH.



Perante os resultados apresentados, foi possível concluir que a estratégia de maior dosagem dos reagentes combinada aos valores de pH próximo a neutralidade apresentou resultados positivos, apesar do efeito negativo da concentração de H_2O_2 residual em L03. Nesse sentido, os ensaios indicam que a menor razão molar entre os reagentes promoveu melhor oxidação e maior remoção global.

Na Etapa II, este fator se apresentou mais significativo que a própria concentração de peróxido de hidrogênio na remoção por oxidação. Com o aumento das dosagens na Etapa III, a razão molar se tornou mais significativa para a oxidação e para a remoção global. Desta forma, para a realização do processo Fenton em maiores valores de pH, a razão molar é o fator mais importante a ser investigado. Além do mais, foi a menor razão molar que levou a maior participação da oxidação. Essa conclusão é válida para o lixiviado testado e para as condições ensaiadas.

As características dos ensaios da Etapa III se assemelham ao Grupo III dos ensaios da Etapa II, que tiveram a coagulação como responsável pela remoção de 46,6% da matéria orgânica. Com o aumento das dosagens na Etapa III, esta participação passou para 69,7%, entretanto, a menor razão molar testada foi preponderante em criar condições favoráveis para maior eficiência do processo.

Assim como na Etapa II, novamente a produção de lodo foi elevada (Tabela 55). Com as condições testadas não foi possível estabelecer qual a relação que existe entre a eficiência obtida, a dosagem de ferro aplicada e a produção de lodo. A Tabela 55 ainda traz as médias da velocidade de sedimentação e da viscosidade do lodo. A matriz completa dos resultados, com os valores de todas as réplicas está apresentada no Apêndice, nas Tabelas AP10 e AP11.

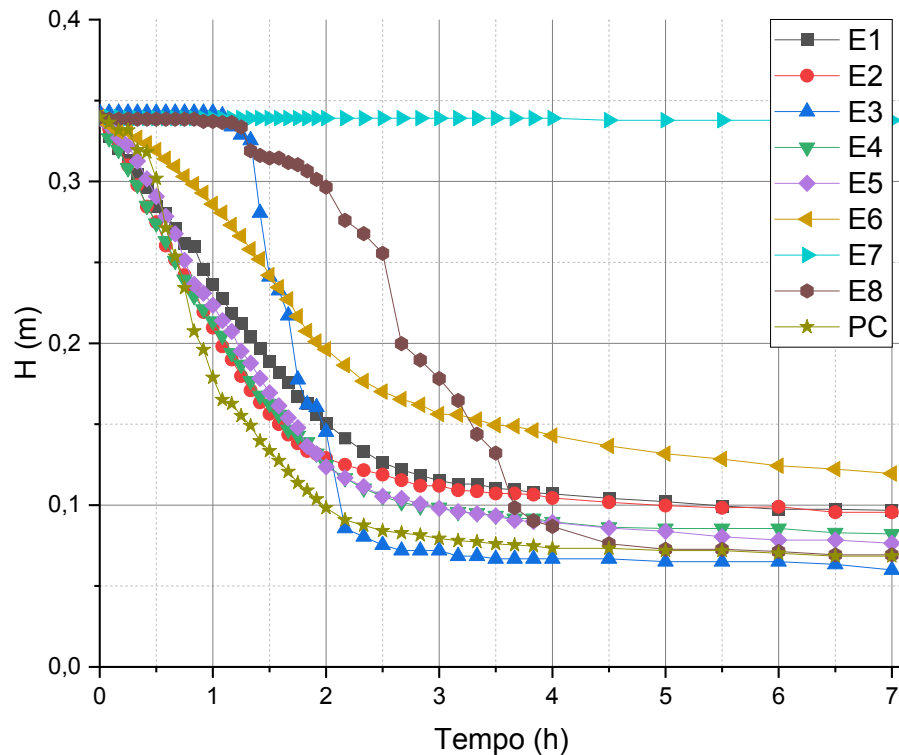
Tabela 55. Características do lodo produzido nos ensaios da Etapa III.

	x1 [H ₂ O ₂] mM	x2 [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	x3 Tempo (min)	x4 pH	Rem. média global % (Y2)	Velocidade média (cm/h) (Y3)	Viscosidade do lodo (cP) (Y4)	Volume de lodo (mL/L)
E1	380	10	90	5,8	83,3±0,85	9,5±1,22	16,3±1,85	286
E2	580	10	90	7,4	83,0±0,97	13,7±3,02	23,7±2,79	280
E3	380	16	90	7,4	51,5±4,44	35,6±13,28	12,9±1,47	170
E4	580	16	90	5,8	79,2±1,37	11,7±1,64	18,3±0,97	242
E5	380	10	150	7,4	80,0±1,37	11,7±0,90	12,3±1,43	226
E6	580	10	150	5,8	83,4±1,05	8,3±0,97	19,8±0,61	352
E7	380	16	150	5,8	56,3±2,45	0,0±0,0	9,7±1,21	994
E8	580	16	150	7,4	51,9±7,20	15,1±9,10	14,5±1,69	202
PC	480	13	120	6,6	79,3±2,31	25,0±8,66	12,1±1,99	202

A Figura 26 apresenta as curvas médias de sedimentação do lodo dos ensaios, que apresentaram comportamento similar aos ensaios realizados na Etapa II. Para os ensaios da Etapa III, de maneira geral, o período de transição foi alcançado mais rapidamente, em até 2 horas.

Apesar de não ter ocorrido a sedimentação no E7, a remoção média global de matéria orgânica foi de 56,3%. A Figura 27a apresenta a característica do efluente deste ensaio após 7 horas de sedimentação. Os ensaios E3 e E8 apresentaram os maiores períodos de coalescência, superior a 1,0 hora, mas também as maiores velocidades de sedimentação. O comportamento destes ensaios foi similar ao ensaio E16 da Etapa II.

Figura 26. Curva de sedimentação do lodo para todos os ensaios realizados na Etapa III.



O ensaio com maior remoção de matéria orgânica foi o E6, que apresentou uma das menores velocidades de sedimentação e maior produção de lodo. A Figura 27b apresenta a características deste efluente após o período total de sedimentação.

Figura 27. Característica dos efluente dos ensaios da Etapa III E7(a) e E6 (b), após 7 horas de sedimentação.



a



b

Os valores de viscosidade foram obtidos em temperatura ambiente (25°C) e a média entre todos os ensaios foi igual a 15,51 cP, valor superior ao determinado por Dantas et al. (2020), que obteve viscosidade de 4,0 cP após processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário. As dosagens empregadas pelo autor foram

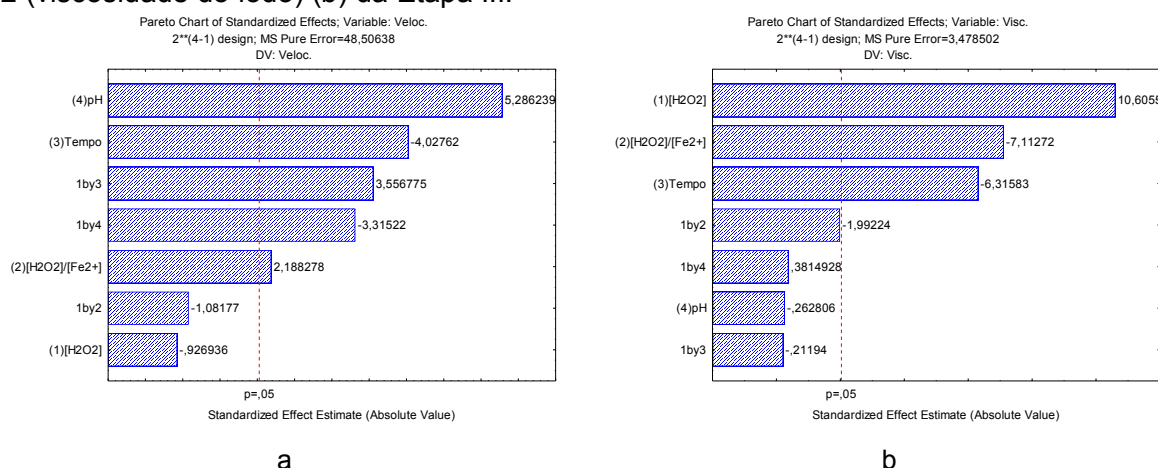
superiores à deste trabalho, entretanto, uma comparação direta fica limitada devido à variação das características entres os lixiviados utilizados.

A viscosidade do lodo gerado neste trabalho foi praticamente 20 vezes superior à viscosidade da água (0,891 cP). Esse resultado é um importante parâmetro de projeto, principalmente pensando na aplicação desse processo de tratamento em escala real. O resultado de viscosidade obtido pode dificultar o escoamento do lodo, seja por gravidade ou em sistemas de recalque. Sucintamente, nota-se que os maiores valores de viscosidade foram registrados nas condições de maiores dosagens dos reagentes, provavelmente pela maior dosagem de ferro.

A relação entre os fatores estudados, a velocidade e a viscosidade do lodo podem ser verificadas pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 28a e 28b respectivamente.

Em relação à velocidade de sedimentação do lodo, os fatores pH e tempo de reação foram os mais significativos, sendo que a dosagem de H_2O_2 só foi significativa quando analisada sua interação justamente com estes fatores. Na Etapa II, praticamente todos os fatores foram significativos, já na Etapa III as maiores dosagens dos reagentes empregados contribuíram para que o pH e o tempo de reação tivessem maior influência sob a velocidade de sedimentação. Com relação à viscosidade, nota-se que as dosagens dos reagentes foram preponderantes para os resultados obtidos.

Figura 28. Gráfico de Pareto para as variáveis Y3 (velocidade de sedimentação do lodo) (a) e Y2 (viscosidade do lodo) (b) da Etapa III.



O modelo linear apresentou falta de ajuste significativa para todas as variáveis analisadas, pois os valores de F calculado sempre foram superiores ao F tabelado (4,08), os dados estão apresentados na Tabela AP12. Para a presente etapa não foi possível verificar a curvatura, uma vez que não houve grau de liberdade

suficiente para esta análise. Nesta situação, os resíduos não se aproximam tão bem da distribuição normal, portanto, pode-se analisar os efeitos dos fatores e interações, mas sem a obtenção de modelos preditivos.

A falta de ajuste pode ser consequência da complexidade da matriz dos lixiviados, logo, a definição de um modelo global não é recomendada. Por este motivo, neste tópico a análise estatística foi utilizada apenas para avaliar o comportamento dos fatores selecionados.

As análises estatísticas devem ser desenvolvidas levando em conta à variabilidade do efluente e priorizando-se a variável resposta remoção global de matéria orgânica (Y2). As variáveis relacionadas ao lodo mudaram seu comportamento em função da eficiência alcançada, sendo que os ensaios com menor volume de lodo produzido ou com maior velocidade de sedimentação apresentaram menor eficiência e, portanto, não devem ser priorizados.

5.5.2. Avaliação do meio reacional

A discussão dos resultados apresentadas na Etapa II incentivou que outros parâmetros físico-químicos dos lixiviados fossem avaliados. Para a Etapa III avaliou-se não apenas o pH, a alcalinidade e a DQO, mas também a condutividade, a turbidez e a concentração de nitrogênio amoniacal das amostras de lixiviado L02 utilizados na aplicação do processo Fenton. A Tabela 56 apresenta os parâmetros monitorados nos lixiviados L02 utilizados para cada ensaio realizado.

Tabela 56 Características do lixiviado efluente do tratamento biológico (L02) utilizado na Etapas III para aplicação processo Fenton.

Ensaio	pH	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Temp. (°C)	Condutividade (ms/cm)	Turbidez (NTU)	N-NH ₄ ⁺ (mgN-NH ₃ /L)	DQO _T (mgO ₂ /L)
E1	9,0	2.972	21,3	18,9	N.D	13	3.905
E2	9,3	3.195	22,8	19,9	N.D	85	4.605
E3	9,2	3.344	22,7	19,2	N.D	8	2.218
E4	9,2	3.232	22,9	19,8	48	0	3.480
E5	9,3	2.971	25,9	18,0	17	24	3.810
E6	8,7	3.504	21,3	19,8	39	400	3.693
E7	8,8	3.060	21,7	22,7	69	472	4.418
E8	8,7	3.504	16,7	19,8	39	400	3.693
PC	9,2	3.344	N.D	20,8	97	93	4.703

N.D – Não determinado.

Dentro desses parâmetros, destaca-se os elevados valores de

condutividade, indicando a presença de íons que podem reagir com os radicais $\bullet\text{OH}$ (BADAWY et al., 2013; DENG et al., 2012; MORAVIA et al., 2013; WANG et al., 2003; WU et al., 2011), e como consequência, terem influenciado de forma negativa a oxidação.

A fim de avaliar a variação do pH e da DQO do efluente ao longo do tempo de reação do processo Fenton, estes parâmetros foram determinados em cinco momentos distintos. A Tabela 57 apresenta os resultados de cada um destes pontos para o pH. O ponto P1 representa o valor para qual o lixiviado oriundo do processo biológico (L02) foi ajustado, esse valor foi definido pelo planejamento experimental, entre 5,8 e 7,4. Nota-se que apesar dos valores de pH serem próximos ao neutro, sempre foi necessária a correção do pH, uma vez que L02 sempre apresentou valores acima de 8,0.

Tabela 57. Valores de Alcalinidade do lixiviado L02 e L04 e perfil dos valores de pH desde o ajuste inicial até a neutralização do meio reacional, para os ensaios da Etapa III.

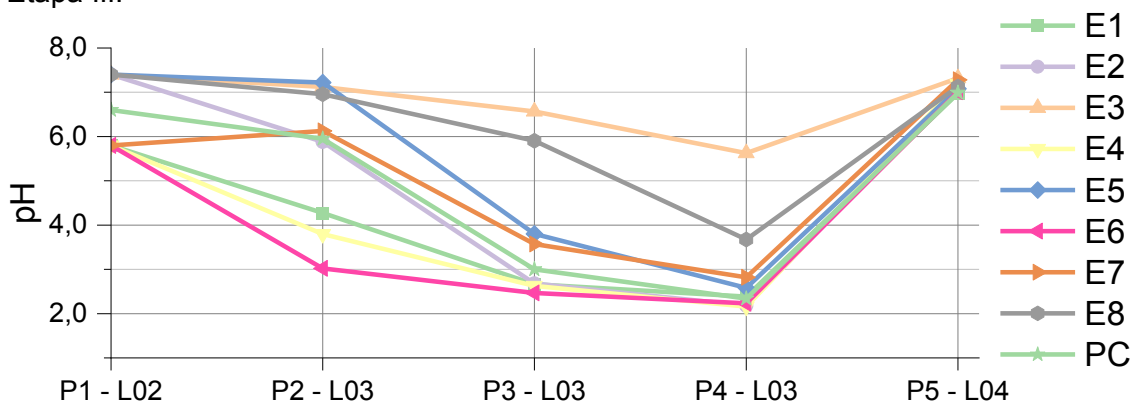
Ensaio	Alcal. L02 (mgCaCO ₃ /L)	Alcal. L04 (mgCaCO ₃ /L)	pH L02	pH	pH	pH	pH	pH
				Ajus. P1	L03 P2	L03 P3	L03 P4	L04 P5
1	2.972	279	9,0	5,8	4,3	2,7	2,4	7,0
2	3.195	108	9,3	7,4	5,9	2,7	2,2	7,1
3	3.344	535	9,2	7,4	7,1	6,6	5,6	7,3
4	3.232	966	9,2	5,8	3,8	2,6	2,2	7,2
5	2.971	264	9,3	7,4	7,2	3,8	2,6	7,1
6	3.504	148	8,7	5,8	3,0	2,5	2,2	7,0
7	3.060	445	8,8	5,8	6,1	3,6	2,8	7,3
8	3.504	423	8,7	7,4	7,0	5,9	3,7	7,1
PC	3.344	376	9,2	6,6	6,0	3,0	2,3	7,0

Após a adição dos reagentes e início do tempo de reação, o pH do meio apresentou a tendência de diminuir para a maioria dos ensaios, como observa-se na Figura 29. Os pontos P2 e P3 correspondem as alíquotas retiradas durante o período de reação, imediatamente anterior a aplicação de cada fração da dosagem dos reagentes. O ponto P4 representa a alíquota imediatamente posterior ao fim do período de reação (L03) e o ponto P5 o valor do sobrenadante, após a neutralização (L04).

Apenas no ensaio E7 observou-se o aumento de pH de P1 para P2, nos demais ensaios registrou-se a redução dos valores. Mesmo nos ensaios com pH inicial igual a 7,4, ao final do tempo de reação obteve-se o valor de pH próximo a 2,0.

Os ensaios E3 e E8 foram os que apresentaram menor redução do valor de pH, em P4 apresentaram pH 5,6 e 3,7 respectivamente. O comportamento observado é semelhante ao da Etapa II, destacando que a redução foi gradual ao longo das frações de dosagens dos reagentes.

Figura 29. Perfil dos valores médios de pH ao longo dos ensaios E1 a E8 e do ponto central na Etapa III.



Na Etapa II apenas as condições com menores dosagens dos reagentes não registraram essa redução. Na presente etapa, as menores dosagens de reagentes aplicadas ($[H_2O_2]=380$ mM e $[Fe^{2+}]=24$ mM) foram mais elevadas que as da Etapa II, o que contribuiu para a redução nos valores de pH em todos os ensaios.

O perfil da concentração de matéria orgânica (DQO) também foi monitorado ao longo dos ensaios e os valores foram determinados usando a mesma alíquota retirada para a medida do valor de pH. A Tabela 58 apresenta os valores de DQO a cada alíquota retirada do meio reacional e a Figura 30 apresenta o perfil para os valores médios.

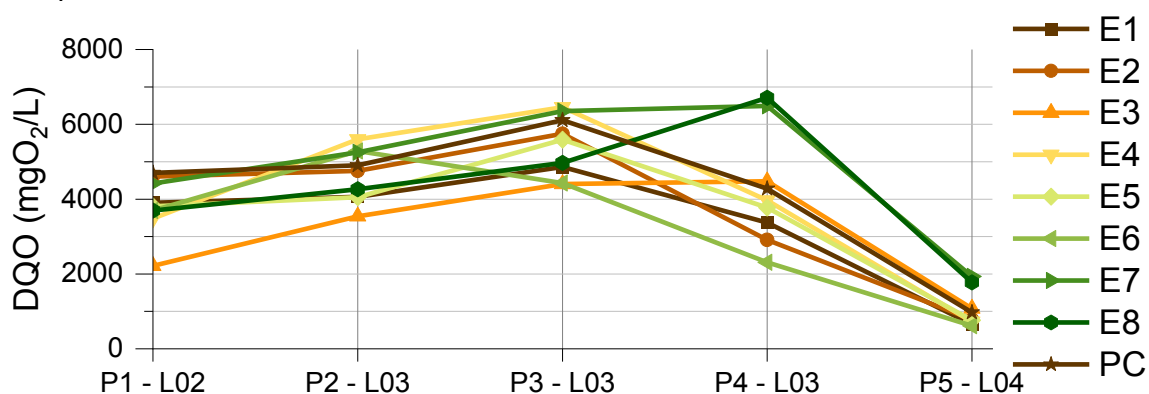
Tabela 58. Valores de DQO dos lixiviado L02, L03 e L04 ao longo do processo de tratamento na Etapa III.

Ensaio	DQO (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)
	L02 P1	L03 P2	L03 P3	L03 P4	L04 P5
1	3.905	4.060	4.860	3.374	654
2	4.605	4.755	5.750	2.910	781
3	2.218	3.543	4.403	4.478	1.076
4	3.480	5.600	6.458	3.968	724
5	3.810	4.053	5.590	3.773	762
6	3.693	5.288	4.430	2.310	614
7	4.418	5.250	6.353	6.493	1.933
8	3.693	4.265	4.968	6.713	1.776
PC	4.703	4.905	6.110	4.283	974

A Figura 30 indica que todos os ensaios apresentaram aumento nos valores de DQO em P2, após 30 a 50 minutos do início do tempo de reação, e em P3, com 60 a 100 minutos de reação. Ao final da reação (P4) alguns ensaios mantiveram o valor de DQO maior que os valores iniciais, os ensaios E3, E4, E7 e E8.

Como o aumento dos valores de DQO ocorreram simultaneamente à redução dos valores do pH, tem-se a seguinte hipótese: a hidrólise dos sais de ferro reduziu o pH do meio, entretanto, a concentração de ferro não foi suficiente para reagir com todo o peróxido de hidrogênio disponível, logo, a concentração residual de H_2O_2 pode ter exercido demanda de DQO.

Figura 30. Perfil médio do valor de DQO ao longo dos ensaios de E1 a E8 e do ponto central na Etapa III.



Os resultados obtidos reforçam o que foi apresentado em 5.4.2: é possível que as reações de Fenton ocorram sob pH inicial na faixa alcalina. A redução prévia da alcalinidade do lixiviado por meio de processos biológicos contribuiu para que o efeito tampão no meio fosse menor e rapidamente o pH se tornasse ácido.

A condição ácida do meio desde o início do tempo de reação pôde ter contribuído para que menos íons férricos sedimentassem, além disto, alguns destes íons podem ter formado quelantes metálicos com as substâncias húmicas. É possível que estes dois fatores tenham contribuído para que o volume de lodo produzido tenha sido similar entre os ensaios da presente etapa (170 a 352 mL/L – Tabela 58) e da Etapa II (153 a 385 mL/L – Tabela 47), independente da maior participação da coagulação.

Por fim, assim como na Etapa II, a temperatura final de cada réplica logo após o fim da reação de oxidação foi avaliada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 59 e foram similares aos da etapa anterior, havendo maior

aumento de temperatura nos ensaios em que foram aplicadas as maiores dosagens dos reagentes.

Nota-se que o incremento de temperatura foi obtido logo no início do ensaio, entre a primeira e a segunda dosagem dos reagentes. Na sequência, apesar de outras dosagens, não houve alteração significativa da temperatura. Desta forma, o incremento de temperatura apresentado foi calculado a partir da diferença entre a média dos 5 pontos e a temperatura inicial.

Tabela 59. Perfil de temperatura do meio reacional ao longo do processo de tratamento na Etapa III.

Ensaio	Temperatura L02 (°C)	Temperatura L03 (°C)					
		n1	n2	n3	n4	n5	ΔT
1	21,3	32,2	32,1	31,8	32,1	31,7	10,7
2	22,8	37,4	37,3	37,3	37,2	36,8	14,4
3	22,7	30,2	29,3	29,3	25,6	29,3	6,0
4	22,9	36,0	37,0	35,0	35,4	35,7	12,9
5	25,9	36,5	36,5	35,9	36,1	35,6	10,2
6	21,3	35,1	35,7	35,5	35,3	35,2	14,1
7	21,7	28,7	27,7	28,4	28,1	28,1	6,5
8	16,7	24,6	24,9	25,5	25,0	24,4	8,2
PC	N.D	N.D	N.D	32,5	32,2	32,3	N.D

N.D – não determinado.

5.6. ANÁLISES DO MEIO REACIONAL AO LONGO DO SISTEMA DE TRATAMENTO

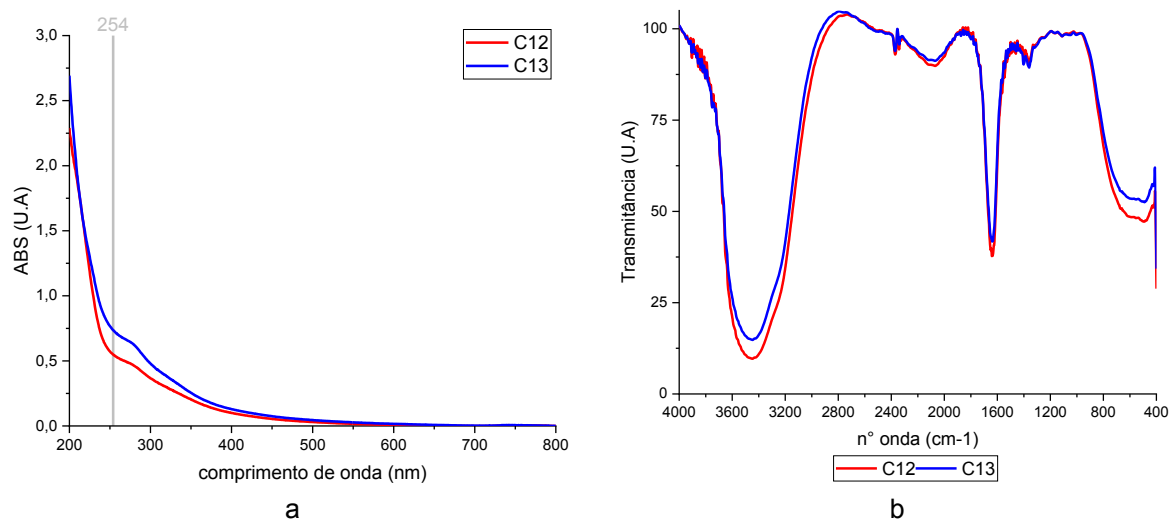
Ao longo das discussões apresentadas, comprovou-se a hipótese da importância do meio reacional e das características do lixiviado no processo Fenton. Diante disso, a última etapa da presente pesquisa dedicou-se a aprofundar a avaliação de alguns parâmetros do meio, sendo selecionados três condições de ensaios para serem repetidas: E1 e E2 da Etapa II e o ponto central da Etapa III.

5.6.1. Avaliação da matéria orgânica presente no meio

Para a presente etapa, o monitoramento das características do lixiviado não se ateve apenas ao processo biológico e físico-químico, mas iniciou-se desde a coleta do lixiviado. A Tabela 36, em 4.5.3, apresenta como o rastreamento do lixiviado foi realizado, a partir das coletas C12 e C13. Além dos parâmetros monitorados e apresentados na Tabela 37, foram realizadas análises

espectrofotométricas (UV-Vis e FTIR) e ensaios de toxicidade. A Figura 31 apresenta a curva resultante do ensaio de UV-Vis (31a) e de FTIR (31b) para ambas as coletas.

Figura 31. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a) e FTIR (b) para as amostras das coletas 12 e 13.



As curvas de UV-Vis apresentadas para os lixiviados das coletas 12 e 13 apresentaram comportamento análogo, indicando que ambos lixiviados apresentam moléculas orgânicas com estruturas químicas semelhantes. Devido ao maior valor de ABS em 254 nm, provavelmente as moléculas orgânicas do lixiviado C13 apresentam maior aromaticidade do que as do C12 (DIA et al., 2017; HUANG et al., 2019; LIMA et al., 2017; LIU et al., 2015; LUO et al. 2019; YAMAN et al., 2016). Esta situação pode estar relacionada ao maior valor de DQO de C13 (7.160 mg/L) em comparação a C12 (4.560 mg/L).

A comparação de valores absolutos de ABS com outros estudos não é adequada, haja vista que as amostras podem ter sido preparadas de formas distintas. O espectrofotômetro utilizado para esta pesquisa apresentava leitura máxima de 4 ABS, portanto, foi necessária a diluição da amostra.

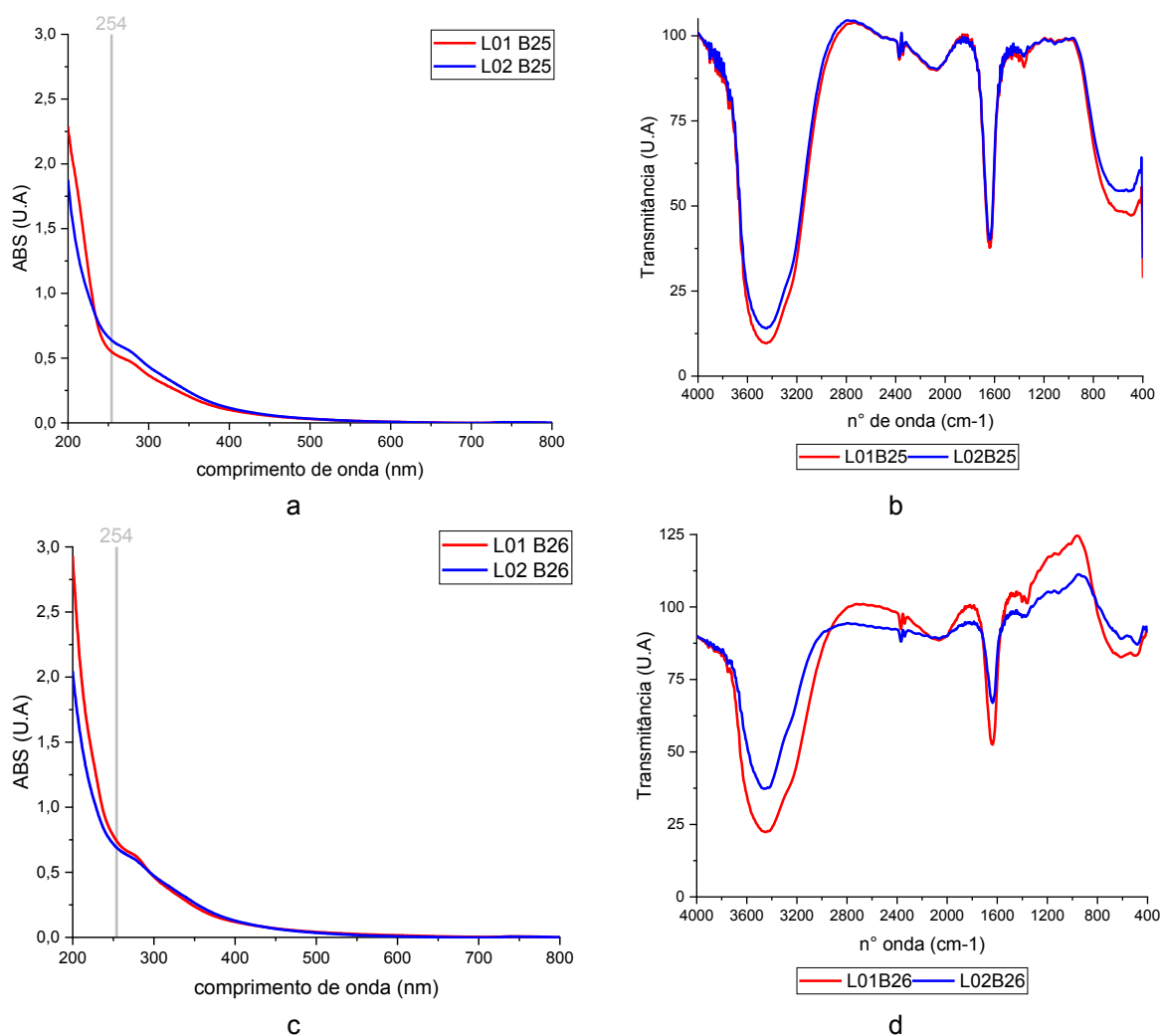
A análise FTIR tem como objetivo verificar a presença de diferentes grupos funcionais a partir da intensidade dos picos e do número de onda onde ocorreram. Assim como a análise UV-Vis, é uma análise qualitativa, que permite verificar a alteração da estrutura molecular ao longo dos processos de tratamento.

As amostras C12 e C13 apresentaram comportamento similar, com os principais picos registrados em 3.400, 1650 e 500 cm^{-1} . O primeiro pico indica a presença de grupos funcionais relacionados à ligação O–H ou N–H, que no caso dos lixiviados pode indicar, respectivamente, a presença de água (DANTAS et al., 2020)

ou do nitrogênio amoniacal (LENZ et al., 2016; LIU et al., 2015; TAHIRI et al., 2016). O segundo grupo está relacionado a ligações de anéis aromáticos, como as substâncias húmicas (CALACE et al., 2001; FAN et al., 2006; KANG et al., 2002; LENZ et al., 2016; LIU et al., 2015). Por fim, o terceiro grupo indica a presença de várias ligações inorgânicas ou de compostos orgânicos mais simples (DANTAS et al., 2020; LENZ et al., 2016; TAHIRI et al., 2016).

As coletas C12 e C13 alimentaram respectivamente às bateladas B25 e B26 do processo biológico. O lixiviado utilizado para abastecer cada batelada (L01) foi novamente caracterizado, haja vista que as condições de armazenamento podem alterar os parâmetros monitorados. Desta forma, a Figura 32 apresenta as curvas para o lixiviado bruto (L01) e o após processo biológico (L02) para as bateladas B25 e B26.

Figura 32. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a,c) e FTIR (b,d) para as amostras das bateladas do processo biológico B25 e B26.



Na batelada B25 obteve-se a remoção de 20,4% da DQO ($DQO_o=3.630$ mg/L) e de 73,8% do N-amoniacal ($N-NH_4^+_o=1.797$ mg/L). Apesar

destas reduções nos valores de concentração, as curvas das Figuras 32a e 32b não indicam, respectivamente, grandes alterações na aromaticidade das moléculas orgânica e dos grupos funcionais.

A batelada B26 alcançou a remoção de 36,6% da matéria orgânica e 71,5% do N-amoniacoal, para concentrações iniciais iguais a 5.680 e 1.832 mg/L, respectivamente. A Figura 32c não indicou grandes alterações nas moléculas orgânicas, entretanto, na Figura 32d é possível notar algumas alterações. Apesar dos picos de transmitância ocorrerem no mesmo número de onda de C12, C13 e B25, em B26 observou-se maior aumento de transmitância em 3.400 e 1.650 cm^{-1} , entre os lixiviados L01 e L02. A variação no segundo pico indica alteração nos compostos aromáticos, já no primeiro, pode indicar variação na quantidade de água da amostra ou variação nos compostos nitrogenados.

O lixiviado tratado pelo processo biológico (L02) das bateladas B25 e B26 foram misturados dando origem a um novo lixiviado L02, que foi utilizado para aplicação do processo Fenton. A Tabela 60 apresenta os valores de DQO do lixiviado ao longo de todos os processos e a remoção do sistema foi calculada em função da média da DQO do lixiviado L01 de B25 e B26, que foi igual a 5.210 mg/L.

Tabela 60. Valores de DQO (mg/L) do lixiviado bruto (L01) e dos lixiviados desde a saída do reator (L02) até o efluente tratado (L04), para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.

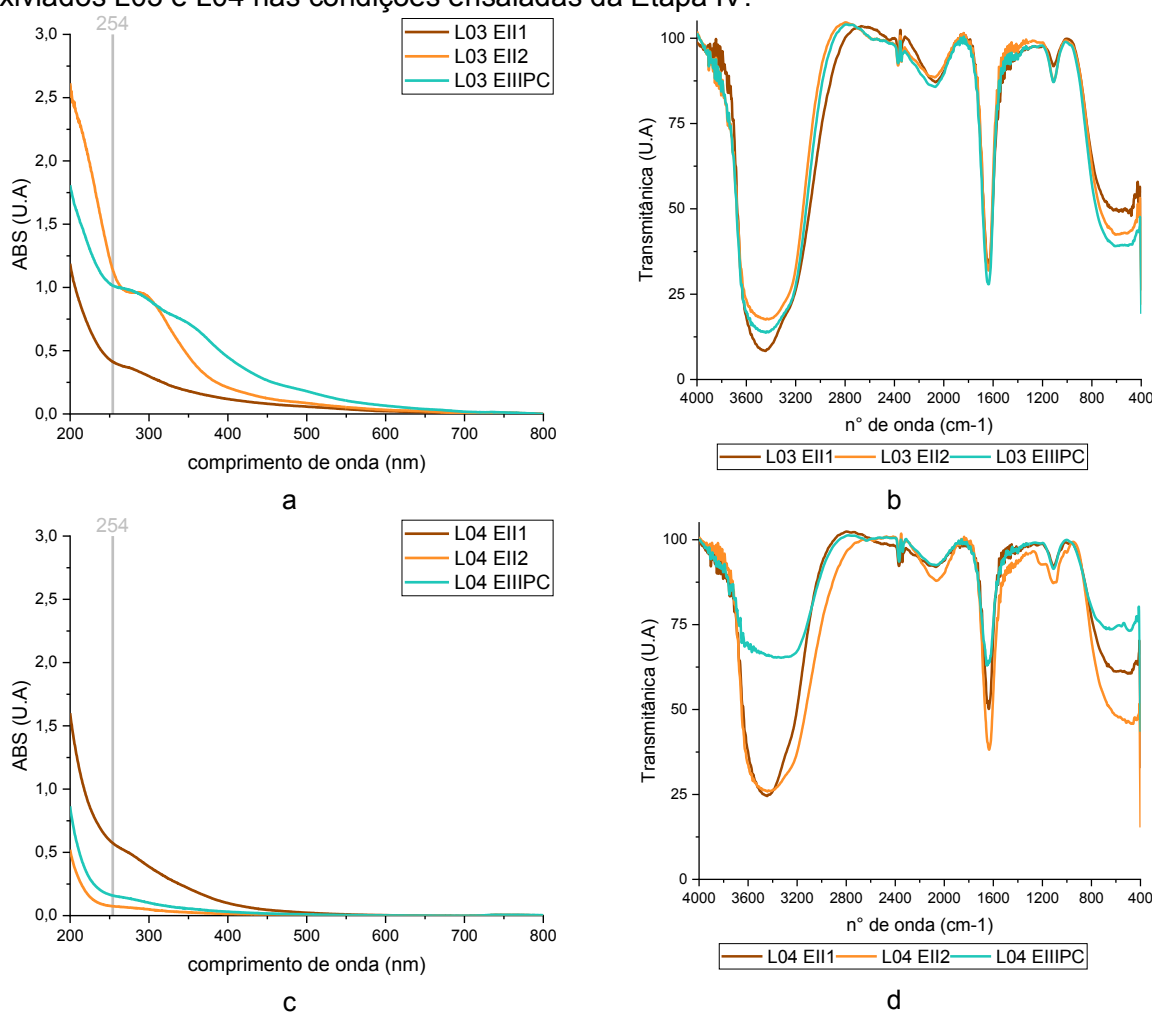
Ensaio	L01	L02	L03	L04	Rem. Oxid.	Rem. Fenton	Rem. Sistema
EII – E1	5.210	3.360	2.917	2.023	13,2%	39,8%	61,2%
EII – E2	5.210	3.360	1.742	736	48,2%	78,1%	85,9%
EIII – PC	5.210	3.360	4.711	1.567	-40,2%	53,4%	69,9%

Apesar da variação nos resultados obtidos, o sistema combinando o processo biológico e o processo Fenton apresentou eficiência mínima na remoção de matéria orgânica igual a 61,2%. Além da determinação da concentração da matéria orgânica, as amostras de L03 e L04 foram submetidas as análises de UV-Vis e FTIR e o gráficos estão apresentados na Figura 33.

Iniciando-se a discussão pelos gráficos gerados na análise FTIR (Figuras 31 e 32), nota-se que os picos de transmitância das amostras dos lixiviados bruto, após o processo biológico e após as etapas do processo Fenton pouco se alteraram, mantendo-se nos valores de n° de onda iguais a 3.400, 1650 e 500 cm^{-1} .

Em função da variabilidade do lixiviado, é mais adequado que a comparação dos valores de transmitância ocorra apenas para os gráficos das Figuras 33b e 33d. A partir destes, nota-se que os picos reportados acima apresentaram menor transmitância no lixiviado coletado logo após o período de oxidação (L03) em comparação ao fluente tratado (L04), sendo a maior alteração registrada no efluente de EIII-PC. Portanto, é possível concluir que as etapas de coagulação e sedimentação removeram ou alteraram os compostos presentes nos lixiviados.

Figura 33. Curvas resultantes do ensaio UV-Vis (a,c) e FTIR (b,d) para as amostras dos lixiviados L03 e L04 nas condições ensaiadas da Etapa IV.



Apenas um novo pico se formou após o processo Fenton, no n° de onda 1.100 cm⁻¹. Esta região indica a presença álcoois e ésteres (CALACE et al., 2001; LIU et al., 2015; TAHIRI et al., 2016) ou a presença de sulfatos (DANTAS et al., 2020; LENZ et al., 2016). O primeiro grupo são possíveis subprodutos da oxidação da matéria orgânica e os sulfatos são originados da adição de ácido sulfúrico no meio, para o ajuste do pH, ou de origem do próprio lixiviado utilizado nos ensaios. Ainda vale

destacar que a faixa de 800 a 400 cm^{-1} pode representar os organoclorados que são subprodutos da oxidação.

A fim de complementar a análise da remoção da matéria orgânica, os valores de ABS para UV_{254} podem ser utilizados para verificar a remoção dos compostos aromáticos presentes nos lixiviados. Sendo que quanto maior o valor, maior a aromaticidade dos compostos (DIA et al., 2017; HUANG et al., 2019; LIMA et al., 2017; LIU et al., 2015; LUO et al. 2019; YAMAN et al., 2016).

Os valores de absorvância dos gráficos 33a e 33c indicam que após a etapa de oxidação (L03), em comparação aos lixiviados L01 e L02 (Fig. 32), não houve redução dos compostos aromáticos nos ensaios EII-2 e EIII-PC. Pelo contrário, foi registrado um aumento neste valor. Na análise FTIR, esses compostos são indicados pelo pico em n° de onda 1650 cm^{-1} (Fig. 33b), sendo possível verificar que os valores de transmitância diminuíram após a oxidação, o que também indica aumento na concentração.

Esses resultados podem indicar a formação de subprodutos na oxidação, não necessariamente moléculas aromáticas, mas estruturas que possam ter interferido na interpretação dos resultados. A Tabela 61 apresenta estes valores em destaque, sendo que a absorvância aumentou de L01 para L03 em 54,0% para o lixiviado do ensaio EII-2 e 36,5% para o EIII-PC.

Tabela 61. Valores ABS (U.A) em comprimento de onda 254 nm do lixiviado bruto (L01) e dos lixiviados desde a saída do reator (L02) até o efluente tratado (L04) para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.

	EII – E1		EII - E2		EIII - PC	
	ABS (U.A)	Δ (%)	ABS (U.A)	Δ (%)	ABS (U.A)	Δ (%)
L01	0,742	-	0,742	-	0,742	-
L02	0,722	-2,7%	0,722	-2,7%	0,722	-2,7%
L03	0,414	-44,2%	1,143	+54,0%	1,013	+36,5%
L04	0,574	-22,7%	0,074	-90,0%	0,159	-78,6%

O ensaio EII-1 apresentou 44,2% de redução do valor de ABS em relação ao valor de L01, entretanto, houve um aumento de L03 para L04. Ao final do sistema de tratamento, esta condição de ensaio reduziu em 22,7% o valor de ABS. Em contrapartida, os demais ensaios registraram redução dos valores de ABS de L01 para L04 em até 90%. A curva da Figura 33c destaca estes resultados, apontando que as amostras após a oxidação foram mais aromáticas que as amostras do efluente tratado, em especial para EII – 2 e EIII – PC.

Os melhores resultados obtidos (78,6% e 90,0%) na redução da absorvância em 254 nm acompanham os registrados pela literatura. Dia et al. (2017) obtiveram 80% de redução, Lima et al. (2017) entre 84 e 93% e Huang. et al. (2019) 64%.

Os resultados das análises UV-Vis e FTIR contribuíram de forma importante para a discussão dos resultados. Através das curvas apresentadas entre figuras de 31 a 33 foi possível confirmar a grande quantidade de compostos refratários presentes. Estes compostos persistiram aos processos biológicos e foram identificados em regiões específicas de absorvância e transmitância. O processo Fenton foi eficiente em removê-los, especialmente no que tange a redução da aromaticidade. Outro ponto positivo foi a formação de apenas um grupo de subprodutos orgânicos, apesar do volume de lodo registrado.

Por fim, a repetição dos ensaios apresentados na Tabela 60 corrobora com a discussão em relação à variabilidade das características dos lixiviados. Apesar dos ensaios repetidos terem utilizado o lixiviado do mesmo aterro sanitário e sob condições já testadas anteriormente, os resultados obtidos apresentaram certa oscilação, principalmente em EIII-PC. Inclusive, esta variabilidade dificultou a comparação dos resultados obtidos com a literatura.

O lixiviado é uma matriz complexa, mesmo que a DQO inicial do lixiviado a ser utilizado em um determinado ensaio apresente mesma faixa de valor do lixiviado utilizado anteriormente, outros parâmetros podem ser diferentes e alterar os resultados. Diante disso, reforça-se a dificuldade e a representatividade do desenvolvimento de modelos estatísticos para o processo Fenton aplicado em lixiviados. Um modelo desenvolvido será válido para aquele lote de lixiviado, não valendo para o efluente em outros momentos.

5.6.2. Avaliação da toxicidade do efluente

Apesar da importante remoção do nitrogênio amoniacal e dos compostos orgânicos recalcitrantes, os compostos remanescentes ainda podem ser tóxicos (CALACE et al., 2001; EL-FADEL et al., 2002; KJELDTSEN et al., 2002; NAVEEN et al., 2017; SCOTT et al., 2005) e provocarem problemas em estações de tratamento de água potável (ETA), quando lançados em mananciais de abastecimento

(KOROTTA-GAMAGE E SATHASIVAN, 2017; MATILAINEN e SILLANPÄÄ, 2010; SADIQ e RODRIGUEZ, 2004).

Deste modo, recomenda-se avaliar a toxicidade do lixiviado tratado e ao longo do processo de tratamento. A toxicidade aguda determinada por CE_{50} é a mais usual, o valor indica a concentração da amostra que causa um efeito agudo (inibição ou imobilidade) a 50% dos organismos expostos ao teste.

Neste trabalho avaliou-se a toxicidade do lixiviado a partir de uma metodologia alternativa, baseada no crescimento radicular da planta superior espécie *Allium cepa* (cebola). A inibição foi calculada comparando-se o crescimento das raízes da cebola do controle com o crescimento daquelas imersas em amostras com concentração de 25 e 50% do lixiviado testado. Os resultados estão apresentados Tabela 62.

Tabela 62. Resultados do ensaio de toxicidade aguda aplicada nos lixiviados de L01 a L04, sob diluição de 25 e 50% da amostra, na Etapa IV.

Ensaio	Dil. (v/v)		L01	L02	L03	L04
EII - E1	50%	Inibição	89%	89%	85%	69%
		Red. Tox.	-	N.H	- 4%	- 20%
	25%	Inibição	89%	89%	69%	49%
		Red. Tox.	-	N.H	-20%	-40%
EII - E2	50%	Inibição	89%	89%	84%	80%
		Red. Tox.	-	N.H	-5%	-9%
	25%	Inibição	89%	89%	80%	21%
		Red. Tox.	-	N.H	-9%	-68%
EIII - PC	50%	Inibição	89%	89%	89%	59%
		Red. Tox.	-	N.H	N.H	-30%
	25%	Inibição	89%	89%	72%	33%
		Red. Tox.	-	N.H	-17%	-56%

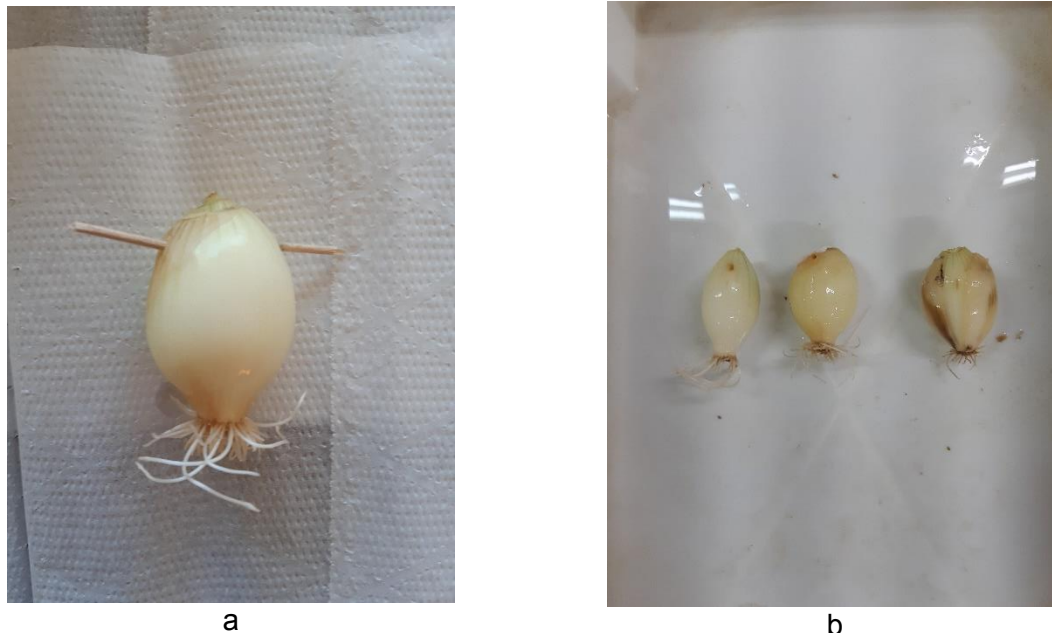
N.H – Não houve.

O lixiviado bruto (L01), mesmo diluído em 25 ou 50% (v/v), ocasionou inibição quase total no crescimento radicular da cebola. Mesmo após o processo biológico, a inibição se manteve. A redução da toxicidade só foi possível a partir do processo Fenton, após a oxidação (L03) e no efluente final (L04).

Para o ensaio com diluição igual a 25% da amostra, obteve-se a maior redução de toxicidade no ensaio EII – 2. A inibição de crescimento das raízes passou de 89% em L01 para 21% em L02. A redução da inibição não indica que o lixiviado tratado não seja tóxico, mas aponta que houve redução da toxicidade ao longo dos processos de tratamento. A Figura 34a apresenta a cebola do controle negativo com

crescimento radicular e a Figura 34b mostra a inibição no crescimento das raízes da amostra L04 dos ensaios EII – 2 em diluição de 25%.

Figura 34. Crescimento radicular da cebola no controle (a) e em amostra do lixiviado L04 do ensaio EII – E2 (b).



A redução da toxicidade após processo de tratamento de lixiviados também foi observado por Dantas et al. (2020) e da Costa et al. (2018). Ambos os autores utilizaram metodologia padronizada com organismos testes para a avaliação da toxicidade. Dantas et al. (2020) ainda reforça que apesar da toxicidade do efluente tratado ter reduzido, ele ainda é tóxico, provavelmente devido aos compostos orgânicos persistentes.

Poblete e Pérez (2020) utilizaram a germinação de *Lactuca Sativa* (alface) como bioindicador para avaliar a toxicidade em lixiviado. Os autores também verificaram a redução da toxicidade do efluente após processo de tratamento com foto-Fenton.

Diferentemente dos ensaios com os organismos testes, o ensaio com bioindicadores não é padronizado, portanto, os resultados obtidos devem ser avaliados de forma qualitativa. Apesar desta limitação, estes ensaios podem ser utilizados como indicadores da formação de subprodutos tóxicos ao longo dos processos de tratamento. Sugere-se que a metodologia seja aprimorada, uma vez que é um ensaio barato, não exige a utilização de organismos vivos e se apresenta como um bom indicador.

5.6.3. Avaliação dos íons presentes no meio

Discutiu-se em 3.5.2 sobre o ponto de saturação da dosagem dos reagentes e sobre a ampla faixa de valores observados na literatura, diretamente relacionada à variabilidade e complexidade das características dos lixiviados. Esta condição também é um empecilho no desenvolvimento de modelos estatísticos para a dosagem dos reagentes de Fenton, mesmo que este seja associado à concentração de matéria orgânica do efluente.

A presença de diversos íons pode comprometer a oxidação da matéria orgânica pelo radical $\cdot\text{OH}$ e interferir diretamente em modelos previamente estabelecidos. Deng et al. (2012) verificou que os íons sulfatos e cloretos inibiram a oxidação da matéria orgânica em lixiviados, sendo que em amostras com 10.000 mgCl⁻/L, a remoção de DQO não ultrapassou 40%. Desta forma, para a Etapa IV, avaliou-se alcalinidade e a condutividade do efluente ao longo dos processos de tratamento, sendo os resultados apresentados na Tabela 63.

Tabela 63. Valores de pH, alcalinidade e condutividade do lixiviado desde o abastecimento do reator (L01) até o efluente tratado (L04) para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.

		L01	L02	L03	L04
EII – E1	pH	8,2	9,2 / 2,0	2,1	7,0
	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	12.616	5.422	0	407
	Condutividade (ms/cm)	21,4	15,2	20,0	18,9
EII – E2	pH	8,2	9,2 / 2,0	2,4	7,0
	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	12.616	5.422	0	57
	Condutividade (ms/cm)	21,4	15,2	20,1	24,5
EIII – PC	pH	8,2	9,2 / 6,6	3,4	7,0
	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	12.616	5.422	0	294
	Condutividade (ms/cm)	21,4	15,2	16,9	17,7

A redução da alcalinidade pelos processos biológicos de ser novamente destacada, haja vista que indica a redução na concentração de alguns íons no meio. Apesar disto, a alcalinidade residual em L02 de 5.422 mg/L ainda é elevada e foi totalmente consumida durante o tempo de reação, como é visto no valor de L03.

A utilização da condutividade como um parâmetro para avaliar a concentração dos íons ao longo dos processos de tratamento não se demonstrou adequada. Na passagem de L01 para L02 o valor da condutividade acompanhou a redução da alcalinidade, indicando que houve redução da concentração de íons no

lixiviado. Todavia, o valor da condutividade aumentou de L02 para L03 e em L04 manteve-se superior ao valor de L01, quando deveria continuar reduzindo, acompanhando a redução da alcalinidade.

Deste modo, outros íons, com o sulfato, podem ter aumentado sua concentração no meio e conseqüentemente terem aumentado o valor da condutividade. As análises FTIR identificaram o pico de transmitância relacionado a presença de sulfatos, como subproduto da oxidação em L03 e L04.

A presença de íons férricos e ferrosos também podem ter contribuído para o aumento da condutividade do efluente L03. A Tabela 64 apresenta a variação na concentração de ferro total desde o lixiviado bruto (L01) até o efluente tratado (L04) e observa-se que após o período de oxidação (L03) uma importante concentração de ferro total residual foi registrada. Provavelmente os íons férricos e ferrosos e os sulfatos não foram os únicos íons que provocaram aumento da condutividade, outros íons presentes podem ter se formado e aumentado o valor de condutividade no efluente L04.

Tabela 64. Valores da concentração de ferro (mg/L) do lixiviado desde o abastecimento do reator (L01) até o efluente tratado (L04), incluindo a dosagem utilizada no processo Fenton para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.

	Ferro total L01 (mg/L)	Ferro total L02 (mg/L)	Dos. Fe ²⁺ (mg/L)	Ferro total L03 (mg/L)	Consumo de ferro L03 (%)	Ferro total L04 (mg/L)	Consumo total de Fe ²⁺ (%)
EII E1	33,8	23,9	370	350±27,5	5,5%±7,4	141,0±39,0	61,9%±10,5
EII E2	33,8	23,9	4.470	3.021±29,5	32,4%±0,7	< 25,0	~ 100%
EIII PC	33,8	23,9	2.060	1.553±94,0	24,6%±4,6	23,0±5,6	98,9%±0,3

A avaliação da concentração de ferro total em L03 e L04 mostra que a maior parte da dosagem de ferro adicionada ao meio não reagiu com o H₂O₂. Comparando-se a dosagem empregada e o valor residual em L03 é possível notar que o maior consumo de íons de ferro ocorreu em EII – 2 e foi igual a 32,4%. Nesta mesma etapa, registrou-se o consumo de 90,3% do H₂O₂ adicionado ao meio (Tabela 65).

À vista disso, pode-se concluir houve superdosagem do reagente ferro. O excesso de íons de ferro provavelmente se precipitou na forma de lodo, uma vez que o lixiviado L04 apresentou baixa concentração de ferro total, especialmente os ensaios EII – 2 e EIII – PC. Estes resultados reforçam a importância da análise do meio reacional e de relacioná-lo com a definição na dosagem dos reagentes.

Tabela 65. Valores da concentração de peróxido de hidrogênio (mg/L) desde a dosagem inicial para início do processo Fenton passando por L03 e L04, para as condições de ensaios E1 e E2 da Etapa II e PC da Etapa III.

	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	[H ₂ O ₂] L03 (mg/L)	Consumo de H ₂ O ₂ em L03 (%)	[H ₂ O ₂] L04 (mg/L)	Consumo total de H ₂ O ₂ (%)
EII – E1	1.360	1.429±133,5	Não houve	114±17,0	91,6%±1,3
EII – E2	16.320	1.580±113,5	90,3%±0,7	0	~ 100%
EIII – PC	16.320	5.308±42,0	67,5%±0,3	23±8,0	~ 100%

O ensaio EII – 2 apresentou a maior eficiência na remoção de matéria orgânica, tanto por oxidação (48,2%), quanto global (78,1%) (Tab. 60). Neste ensaio observou-se o maior consumo de H₂O₂ e de íons de ferro (Tab. 64) após o período de oxidação (L03), sugerindo que houve maior produção de radicais •OH.

O elevado valor residual de H₂O₂ em L03 do ensaio EIII – PC contribuiu para o aumento de DQO, como discutido em 5.5.1. Ao se adotar a estratégia de pH próximo ao neutro com maior dosagem dos reagentes, deve-se verificar os valores residuais de peróxido de hidrogênio após a oxidação (L03). No efluente final (L04), o valor residual de H₂O₂ foi de apenas 23,0 mg/L, indicando que provavelmente este se decompôs durante o período de 7h de sedimentação.

No ensaio EII – 1 provavelmente não houve participação da oxidação da matéria orgânica, apesar da redução da sua concentração em 40% da matéria orgânica. Após a etapa de oxidação (L03), os valores da concentração de ferro e H₂O₂ foram praticamente iguais aos adicionados ao meio, indicando que não houve reação entre os reagentes e produção de radicais •OH. A remoção da matéria orgânica pode ter ocorrido por coagulação, visto que houve redução da concentração de ferro total em L04, e pela precipitação dos ácidos húmicos, devido ao pH 2,0 do meio.

A partir da análise do meio reacional foi possível identificar que as dosagens dos reagentes foram insuficientes em algumas condições (EII – 1) e superestimada em outras (EII – 2), especialmente quanto à dosagem do ferro. Todos os ensaios desta pesquisa foram conduzidos com a dosagem fracionada e distribuídas em três partes iguais ao longo da reação, que pode ter contribuído para o melhor aproveitamento dos reagentes, mas não impedido a superdosagem do íon de ferro.

A definição da melhor dosagem dos reagentes não está relacionada apenas à concentração inicial de matéria orgânica, mas também às características destes compostos, a concentração de N-amoniacal e de outros diversos íons orgânicos.

5.6.4. Análise preliminar de custos

A partir dos resultados obtidos nas Etapas II e III foi possível discutir a possibilidade de quatro diferentes grupos de condições de ensaios para aplicação do reagente de Fenton. Na Etapa II discutiu-se os grupos GI, GII e GIII e na Etapa III o planejamento fatorial foi desenvolvido como um complemento ao observado na etapa anterior. Recapitulando tem-se:

- Grupo I: pH reacional ácido e menor dosagem dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} ;
- Grupo II: pH reacional ácido e maior dosagem dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} ;
- Grupo III: pH natural do lixiviado, aproximadamente 8,0, entretanto, com maior dosagem dos reagentes e maior tempo de reação.
- Etapa III: pH entre 5,8 e 7,4 e condições com as maiores dosagens de H_2O_2 da presente pesquisa.

A fim de finalizar as discussões deste trabalho, a Tabela 66 apresenta a remoção média global de matéria orgânica, a estimativa da produção de lodo e o custo estimado do tratamento para cada um dos quatro grupos citados acima. Os custos foram estimados para o tratamento de 1 m³ de lixiviado.

Tabela 66. Análise preliminar de custo para os principais grupos de ensaios apresentados ao longo do trabalho.

	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Etapa III
Rem. DQO (%)	47,3 ± 6,8	77,6 ± 7,0	72,0 ± 10,2	72,0 ± 13,4
	min.: 35,9 máx.: 53,4	min.: 67,2 máx.: 86,8	min.: 57,0 máx.: 85,4	min.: 51,5 máx.: 83,4
Produção de lodo (kg/m ³)	88,75 ± 59,41	280,0 ± 56,4	257,8 ± 109,6	217,8 ± 92,7
	min.: 0,0 máx.: 150,0	min.: 210,0 máx.: 345,0	min.: 145,0 máx.: 385,0	min.: 0,0 máx.: 352,0
Reagentes (R\$/m ³)	R\$ 17,20 ± 1,24	R\$ 125,93 ± 29,04	R\$ 132,13 ± 12,14	R\$ 188,33 ± 37,49
	min.: R\$ 15,45 máx.: R\$ 18,83	min.: R\$ 71,63 máx.: R\$ 152,54	min.: R\$ 199,99 máx.: R\$ 142,42	min.: R\$ 143,73 máx.: R\$ 235,61
Energia Elétrica (R\$/m ³)	R\$ 0,69 ± 0,41	R\$ 0,69 ± 0,37	R\$ 0,69 ± 0,41	R\$ 1,10 ± 0,26
	min.: R\$ 0,28 máx.: R\$ 1,10	min.: R\$ 0,28 máx.: R\$ 1,10	min.: R\$ 0,28 máx.: R\$ 1,10	min.: R\$ 0,83 máx.: R\$ 1,38
Custo total sem disposição do lodo (R\$/m ³)	R\$ 17,89 ± 1,10	R\$ 126,62 ± 29,04	R\$ 132,82 ± 12,15	R\$ 189,44 ± 37,49
	min.: R\$ 16,56 máx.: R\$ 19,10	min.: R\$ 72,32 máx.: R\$ 152,82	min.: R\$ 120,26 máx.: R\$ 145,52	min.: R\$ 144,56 máx.: R\$ 236,99
Custo total com disposição do lodo (R\$/m ³)	R\$ 42,25 ± 17,22	R\$ 203,48 ± 41,93	R\$ 203,57 ± 42,20	R\$ 249,22 ± 55,69
	min.: R\$ 17,05 máx.: R\$ 60,03	min.: R\$ 133,26 máx.: R\$ 247,82	min.: R\$ 160,07 máx.: R\$ 251,21	min.: R\$ 150,66 máx.: R\$ 333,61

O Grupo I de ensaios é o que apresentou menor remoção média da matéria orgânica (47,3%), entretanto, a menor dosagem dos reagentes aplicada o levou a apresentar o menor custo com reagentes, com valor médio de apenas R\$ 17,20. O Grupo II foi o que apresentou a melhor eficiência média (77,6%), mas com custo com reagentes seis vezes superior (R\$ 125,93).

Esta comparação sugere que o ganho de eficiência entre o Grupo I e II foi proporcionalmente menor que o aumento do custo, provavelmente devido à superdosagem dos reagentes discutidas no tópico anterior (5.6.3). Logo, é possível que as dosagens dos ensaios do Grupo II possam ser ajustadas mantendo-se a eficiência, mas com redução dos custos.

Os ensaios do Grupos III e da Etapa III apresentaram condições que levaram a eficiência muito similar a dos ensaios do Grupo II, entretanto, com custos com reagentes mais elevados, especialmente o grupo da Etapa III (R\$ 188,33). Estes ensaios foram realizados sob pH mais próximo ao neutro, mas com maior dosagem dos reagentes.

Dessa forma, pode-se dizer que a economia gerada pelo menor volume de reagentes ácidos para ajuste do pH do meio foi superada pelo gasto com os reagentes H_2O_2 e sulfato ferroso, utilizado para a adição dos íons ferrosos. Assim como nos ensaios do Grupo II, estes valores podem ser reduzidos com o ajuste das dosagens.

Os ensaios do Grupo III apresentaram a somatória de custo com reagentes e energia 4,9% superior aos do Grupo II, ao passo que, considerando o custo com a disposição do lodo, os valores foram praticamente iguais. A análise de custo foi feita de forma preliminar e avaliou-se apenas os custos operacionais com reagentes, energia e disposição final do lodo gerado, não sendo avaliados o custo de implantação e manutenção da estação de tratamento.

Como discutido ao longo deste trabalho, a variação da massa específica do gerado pode ter contribuído para a imprecisão nas medidas de volume. Apesar disso, a fim de estimar o custo da sua disposição, adotou a massa específica de 1,0 kg/L obtida por Dantas et al. (2020) em lodo com aplicação de processo Fenton. É sabido que as dosagens empregadas e a variação nas características entre os lixiviado pode interferir neste valor, mas para efeito de estimativa é possível utilizá-lo.

Os ensaios do Grupo II e III foram os que mais produziram lodo, com valores médios iguais a 280,0 e 257,8 kg/m³, respectivamente. Estes resultados

acompanharam o que se observou ao longo deste trabalho, não é possível afirmar que nos ensaios que predominou o mecanismo de oxidação houve menor geração de lodo. Os ensaios do Grupo II apresentaram maior participação da oxidação, mas a produção de lodo foi similar aos ensaios do Grupo III, onde a coagulação teve maior participação.

A menor produção de lodo observada para os ensaios da Etapa III fez com que o custo médio total deste grupo fosse similar as ao Grupo II e III. Ao final, observa-se que todos os grupos que apresentaram maior eficiência, tiveram praticamente o mesmo custo de tratamento.

O município de Londrina-PR, entre os anos de 2017 e 2020, pagou de R\$ 46,00 a R\$ 75,39 pelo tratamento de cada m³ de lixiviado. Nesta pesquisa, os valores calculados foram aproximadamente três vezes superiores. Todavia, os custos calculados apresentam duas importantes limitações. Primeiramente, os valores foram obtidos em função dos resultados alcançados em escala de bancada, entende-se que o aumento de escala poderá reduzir os custos. Além disso, a destinação do lodo representou de 57 a 70% dos custos, embora a produção de lodo pode ter sido superestimada, em função das questões já relatadas.

Deste modo, entende-se que a estratégia de aplicar o processo Fenton com pH próximo ao neutro, mesmo com maior dosagem dos reagentes, é válida e deve continuar a ser explorada. Os custos de operação entre esta estratégia e a estratégia mais usual (pH ácido) foram semelhantes, além do mais, a operação e a implantação do sistema pode ser mais simples sem o ajuste inicial do pH.

Outra questão que pode ser considerada é qualidade do lixiviado tratado em comparação ao estabelecido pela resolução CONAMA n°430/2011. Nem todos os parâmetros exigidos por esta resolução foram analisados, entretanto, de forma geral, é possível realizar uma pequena discussão, baseada no que foi apresentado no Tópico 3.3.3.

O pH do efluente final apresentou pH entre 5,0 e 9,0, temperatura inferior a 40 °C e sem matérias flutuantes visíveis, atendendo o que é estabelecido. Não foi determinada a concentração de óleos e a verificação dos materiais sedimentáveis através do cone Imhoff.

A maioria das bateladas entre B15 e B26 do processo biológico apresentaram remoção de DBO acima de 60%, lembrando que a resolução não estabelece parâmetros quanto a DQO e que não foi determinado os valores de DBO

para as bateladas de B1 a B14. A concentração de nitrogênio amoniacal deve ser menor 20 mgN-NH₃/L, que foi obtido apenas na batelada B15. Todavia, a concentração inicial média de nitrogênio entre todas as bateladas realizadas foi igual a 1.507 mg/L e com valor final médio igual a 279,1 mg/L. Apesar do efluente final não atender este parâmetro da resolução, obteve-se elevada eficiência na remoção deste poluente.

A análise da concentração de ferro no efluente final só foi realizada na Etapa IV, obtendo-se valores entre 23,0 e 141,0 mg/L, superiores ao valor máximo estabelecido pela resolução (15,0 mg/L). Apesar do lixiviado tratado não atender alguns parâmetros do padrão estabelecido pela resolução, entende-se que o enquadramento seja possível com a continuidade das pesquisas.

Nos últimos cinco anos, pode-se observar que as publicações relativas ao emprego do processo Fenton em lixiviados se dedicaram a incorporação dos processos eletroquímicos e fotoquímicos. Apesar da economia dos reagentes e menor produção de lodo observada nestas pesquisas, entende-se que o processo Fenton convencional seja de mais fácil implantação e operação em escala real.

Portanto, entende-se que o avanço das pesquisas deva seguir na melhor compreensão e interferência da matriz do lixiviado no processo de tratamento, ao invés de desenvolver modelos preditivos de dosagem dos reagentes. A concepção do sistema de tratamento deve se assemelhar à uma estação de tratamento de água (ETA), onde a dosagem dos reagentes é ajustada em função das características da água bruta.

A matriz do lixiviado e sua variabilidade se torna um desafio, ao mesmo tempo, buscar a correlação entre estas características e as reação de Fenton permitirá compreender melhor a formação de lodo, otimizar a dosagem dos reagentes e aplicar o processo em grande escala.

6. CONCLUSÕES

A aplicação do processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário demonstrou ser eficiente na remoção da matéria orgânica recalcitrante, alcançando eficiência de até 87,7%. A partir dos ensaios realizados e das condições testadas, verificou-se as seguintes possíveis estratégias:

- pH 2,0: a adequação do lixiviado para o pH 2,0 permitiu que a eficiência na remoção da matéria orgânica fosse superior a 50%, apesar das menores dosagens dos reagentes ($[\text{H}_2\text{O}_2]=40$ mM, $[\text{Fe}^{2+}]=2,0$ e $6,7$ mM). Nesta condição, a remoção da matéria orgânica se deu praticamente pelos mecanismos da oxidação. Mantendo-se o pH 2,0 e aumentando-se a dosagem dos reagentes ($[\text{H}_2\text{O}_2]=480$ mM, $[\text{Fe}^{2+}]=24$ a 80 mM), a participação da coagulação aumentou e permitiu ganho de eficiência, com remoção média de 77,6% mesmo sob 30 minutos de reação.
- pH entre 5,8 a 8,0: foi possível obter remoção média de 72,0% da matéria orgânica com maior dosagem dos reagentes ($[\text{H}_2\text{O}_2]=380$ a 580 mM; $[\text{Fe}^{2+}]=24$ a 80 mM), entretanto, com a necessidade de tempo de reação de até 150 minutos. Nesta condição, a razão molar entre os reagentes tornou-se o fator mais importante a ser analisado.

Entende-se que a última estratégia é um diferencial para aplicação do processo Fenton em escala real, uma vez que simplifica a implantação e operação do sistema. As análises complementares da concentração residual de ferro total no meio indicaram que a dosagem dos reagentes pode ser ajustada e promover maior economia ao processo. Apesar disso, o custo de operação desta estratégia é similar à estratégia convencional.

O volume de lodo produzido aumentou com a maior dosagem dos reagentes, independentemente do mecanismo que prevaleceu na remoção da matéria orgânica (oxidação ou coagulação). Para as condições com maior eficiência na remoção da matéria orgânica observou-se produção de lodo entre 153 e 385 mL/L. Verificou-se também que com o aumento da eficiência reduziu-se a velocidade de sedimentação do lodo, entretanto, o período de até 3 horas foi suficiente para esta operação.

O desenvolvimento de modelos preditivos para dosagem dos reagentes não se mostrou adequado para os lixiviados de aterro sanitário,

principalmente devido à sua grande variabilidade. Logo, deve-se estudar a tratabilidade de cada lixiviado individualmente.

Por fim, o sistema de tratamento combinando processo biológico e processo Fenton, sob pH próximo ao neutro, se mostrou adequado para a remoção de N-amoniacal e matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário. As análises UV-Vis e FTIR indicaram a remoção de compostos aromáticos, sendo também observada a redução da toxicidade do efluente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS ET AL. Review on Land fill Leachate Treatments. , v. 6, n. 4, p. 672–684, 2009.

ABBT-BRAUN, G.; JOHANNSEN, K.; KLEISER, M.; FRIMMEL, F. H. Adsorption behaviour of humic substances on activated carbon: Comparison with the physical and chemical character of material from different origin. **Environment International**, v. 20, n. 3, p. 397–403, 1994.

ALMEIDA, L. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: Kinetics study and oxidation pathway. **Chemosphere**, v. 136, p. 63–71, 2015.

ALMEIDA, R.; DE SOUZA COUTO, J. M.; GOUVEA, R. M.; et al. Nanofiltration applied to the landfill leachate treatment and preliminary cost estimation. **Waste Management and Research**, v. 38, n. 10, p. 1119–1128, 2020.

ALTIN, A. An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 391–397, 2008.

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

AMOR, C.; TORRES-SOCÍAS, E. DE; PERES, J. A.; et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos sólidos - classificação - NBR-10.004, 2004.

APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th. Edition. Washington, 2005.

ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109–114, 2009.

AUGUSTO, P. A.; CASTELO-GRANDE, T.; MERCHAN, L.; et al. Landfill leachate treatment by sorption in magnetic particles: preliminary study. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 636–668, 2019.

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

BACCOT, C.; PALLIER, V.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G. Biochemical methane potential of fractions of organic matter extracted from a municipal solid waste leachate: Impact of their hydrophobic character. **Waste Management**, v. 63, p. 257–266, 2017.

BADAWY, M. I.; EL-GOHARY, F.; GAD-ALLAH, T. A.; ALI, M. E. M. Treatment of landfill leachate by Fenton process: Parametric and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 37–39, p. 7323–7330, 2013.

BAKIRI, Z.; NACEF, S. Development of an improved model for settling velocity and evaluation of the settleability characteristics. **Water Environment Research**, v. 92, n. 7, p. 1089–1098, 2020.

BAUMGARTEN, G.; SEYFRIED, C. F. Experiences and new developments in biological pretreatment and physical post-treatment of landfill leachate. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7–8–8 pt 4, p. 445–453, 1996.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO A F; CASAS J A; ZAZO, J. A. R. J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1323–1338, 2008.

BERNARD, C.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D. D. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2783–2796, 1997.

BERTHE, C.; REDON, E.; FEUILLADE, G. Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: An indicator of waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 262–271, 2008.

BIGDA, R. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62–66, 1995.

BIGLARIJOO, N.; MIRBAGHERI, S. A.; BAGHERI, M.; EHTESHAMI, M. Assessment of effective parameters in landfill leachate treatment and optimization of the process using neural network, genetic algorithm and response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 89–103, 2017.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOLOBAJEV, J.; KATTEL, E.; VIISIMAA, M.; et al. Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 8–13, 2014.

BOLONHESI, Isabela Bruna de Tavares Machdado. **Biodegradação de cabine de pintura de indústria moveleira em reator anaeróbio em batelada sequenciais com plimento em aeróbio**. 2016. 95f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2016.

BOVE, D.; MERELLO, S.; FRUMENTO, D.; et al. A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment. **Chemical Engineering and Technology**, v. 38, n. 12, p. 2115–2126, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, 17 de Marco de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de

água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e de outras providências. Brasília, 2005.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, 2011.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BU, L.; WANG, K.; ZHAO, Q. L.; et al. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1096–1105, 2010.

BUDI, S.; SULIASIH, B. A.; OTHMAN, M. S.; HENG, L. Y.; SURIF, S. Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. **Waste Management**, v. 55, p. 231–237, 2016.

CALACE, N.; LIBERATORI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 3, p. 331–339, 2001.

CAO, G. MIN; SHENG, M.; NIU, W. FENG; FEI, Y. LEI; LI, D. Regeneration and reuse of iron catalyst for Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1446–1449, 2009.

CASADO, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102823, 2019.

CASADO, J. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102823, 2019.

CHEN, Paris Honglay. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v.22, p.225-237, 1996.

CHO, S. H.; COLIN, F.; SARDIN, M.; PROST, C. Settling velocity model of activated sludge. **Water Research**, v. 27, n. 7, p. 1237–1242, 1993.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRØN, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. H. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 125–135, 1998.

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

CHU, L. M.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. Variations in the chemical properties of landfill leachate. **Environmental Management**, v. 18, n. 1, p. 105–117, 1994.

DANTAS, E. R. B.; SILVA, E. J.; LOPES, W. S.; et al. Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 20, p. 2637–2647, 2020. Taylor & Francis.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 334–340, 2007.

DENG, Y. Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3–4, p. 366–384, 2009.

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

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 27, n. 3, p. 380–388, 2007.

DENG, Y.; ROSARIO-MUNIZ, E.; MA, X. Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate. , 2012.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DIA, O.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; DUBÉ, R.; IHSEN, B. S. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. **Chemosphere**, v. 168, p. 1136–1141, 2017.

EHRIG, H. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53–68, 1983.

EHRIG, H. J. Treatment of sanitary landfill leachate : Biological treatment. **Waste Management & Research**, v. 2, n. 2, p. 131–152, 1984.

EL-FADEL; BOU-ZEID; CHAHINE; ALAYLI. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content Neugebauer, M., & So, P. (2017). The use of green waste to overcome the difficulty in small-scale composting of organic household. **Waste Management**, v. 22, p. 269–282, 2002.

EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. , , n. November 1995, p. 1–25, 1997.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes**. U.S. Environment Protection Agency – Technology Transfer, 2001.

FAN, H. JUNG; SHU, H. Y.; YANG, H. S.; CHEN, W. C. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1–3, p. 25–37, 2006.

FANG, H. H. P.; LAU, I. W. C.; WANG, P. Anaerobic treatment of Hong Kong leachate followed by chemical oxidation. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 10–11, p. 41–49, 2005.

FARQUHAR, G. J. Leachate: Production and characterization. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 16, n. 3, p. 317–325, 1989.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 483–495, 1973.

FERNANDES, A.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

FERNANDES, H.; VIANCELLI, A.; MARTINS, C. L.; ANTONIO, R. V.; COSTA, R. H. R. Microbial and chemical profile of a ponds system for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 33, n. 10, p. 2123–2128, 2013.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

GAO, J.; OLOIBIRI, V.; CHYS, M.; et al. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 1, p. 93–122, 2015.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GEORGI, A; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J.; KOPINKE, F. D. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.72, p. 26-36, 2007.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Fenton Process for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Biodegradability and Toxicity. **Journal of Environmental Engineering**, v. 136, n. 1, p. 46–53, 2010.

GOMES, A. I.; FOCO, M. L. R.; VIEIRA, E.; et al. Multistage treatment technology for leachate from mature urban landfill: Full scale operation performance and challenges. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, 2019.

GOMES, A. I.; SILVA, T. F. C. V.; DUARTE, M. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Cost-effective solar collector to promote photo-Fenton reactions: A case study on the treatment of urban mature leachate. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 369–382, 2018.

GUPTA, A.; ZHAO, R.; NOVAK, J. T.; GOLDSMITH, C. D. Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilisation stages. **Waste**

Management and Research, v. 32, n. 12, p. 1192–1199, 2014.

HAN, Y. S.; LEE, J. Y.; MILLER, C. J.; FRANKLIN, L. Characterization of humic substances in landfill leachate and impact on the hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. **Waste Management and Research**, v. 27, n. 3, p. 233–241, 2009.

HARMSSEN, J. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. **Water Research**, v. 17, n. 6, p. 699–705, 1983.

HE, R.; TIAN, B. H.; ZHANG, Q. Q.; ZHANG, H. T. Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. **Waste Management**, v. 38, n. 1, p. 232–239, 2015.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 2009.

HORAN, N. J.; GOHAR, H.; HILL, B. Application of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2–3, p. 369–375, 1997.

HUANG, Z.; GU, Z.; WANG, Y.; ZHANG, A. Improved oxidation of refractory organics in concentrated leachate by a Fe²⁺-enhanced O₃/H₂O₂ process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 35, p. 35797–35806, 2019.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HUO, S. L.; XI, B. D.; YU, H. C.; LIU, H. L. Dissolved organic matter in leachate from different treatment processes. **Water and Environment Journal**, v. 23, n. 1, p. 15–22, 2009.

IACOMI, Claudio di; RAMADORI, Roberto; LOPEZ, Antonio. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical Engineering Journal*, v. 31, p. 118-124, 2006.

IAPAR – Instituto Agronômico do Paraná. Agrometeorologia – Dados diários de Londrina 2021. Londrina, 2021.

ISKANDER, S. M.; NOVAK, J. T.; HE, Z. Reduction of reagent requirements and sludge generation in Fenton's oxidation of landfill leachate by synergistically incorporating forward osmosis and humic acid recovery. **Water Research**, v. 151, p. 310–317, 2019.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JIA, C.; WANG, Y.; ZHANG, C.; QIN, Q. UV-TiO₂ photocatalytic degradation of landfill leachate. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 217, n. 1–4, p. 375–385, 2011.

JOKELA, J. P. Y.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; RINTALA, J. A. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: Low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4079–4087, 2002.

JUNG, C.; DENG, Y.; ZHAO, R.; TORRENS, K. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, 2017.

JURCZYK, Ł.; KOC-JURCZYK, J. Quantitative dynamics of ammonia-oxidizers during biological stabilization of municipal landfill leachate pretreated by Fenton's reagent at neutral pH. **Waste Management**, v. 63, p. 310–326, 2017.

KAMARUDDIN, M. A.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; HUNG, Y.-T. Sustainable treatment of landfill leachate. **Applied Water Science**, v. 5, n. 2, p. 113–126, 2015.

KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4023–4032, 2002.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786–2790, 2000.

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

KAWAHIGASHI, F.; SATIE KOGA, D.; KIYOMI KURODA, E. ENSAIO DE ECOTOXICIDADE UTILIZANDO *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia salina* PARA CARACTERIZAÇÃO DE LIXIVIADO PROVENIENTE DE ATERRO SANITÁRIO. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 266–278, 2013.

KIM, S. M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering and Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, 1998.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; et al. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KOC-JURCZYK, J.; JURCZYK, L. The efficiency of landfill leachate treatment using the Fenton's reagent. **Journal of Ecological Engineering**, v. 16, n. 3, p. 70–76, 2015.

KOCHANY, J.; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation-A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 248–254, 2009.

KOROTTA-GAMAGE, S. M.; SATHASIVAN, A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water

purification process. **Chemosphere**, v. 167, p. 120–138, 2017.

KUMAR, R.; PAL, P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 22, p. 17453–17464, 2015.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G.; SILLANPÄÄ, M. E. T. Biological processes for treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 11, p. 2032–2047, 2010.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006a.

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

LAI, C. L.; LIN, S. H. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 235–242, 2004.

LAU, Ivan W. C.; WANG, Peng.; FANG, Herbert H. P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. *Journal of environmental Engineering*, v. 127, p.666-669, 2001.

LEITE, V. D.; PEARSON, H. W.; DE SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; DE LUNA, M. L. D. The removal of ammonia from sanitary landfill leachate using a series of shallow waste stabilization ponds. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 666–670, 2011.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water Air Soil Pollut**, v. 40, p. 223–250, 1988.

LENZ, S.; BÖHM, K.; OTTNER, R.; HUBER-HUMER, M. Determination of leachate compounds relevant for landfill aftercare using FT-IR spectroscopy. **Waste Management**, v. 55, p. 321–329, 2016. .

LEY, MICHELLE BELLAS ROMARIZ GAUDIE; LIPPI, M.; LIOI, A.; NASCENTES. Análise De Dados Do Snis Sobre Resíduos Sólidos Utilizando Linguagem Python. 2018.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: A review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2010, 2010.

LIMA, L. S. M. S.; DE ALMEIDA, R.; QUINTAES, B. R.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C. Evaluation of humic substances removal from leachates originating from solid waste landfills in Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 52, n. 9, p. 828–836, 2017.

LIPPI, M.; GAUDIE LEY, M. B. R.; MENDEZ, G. P.; FELIX CARDOSO JUNIOR, R. A. State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. **Ciência e Natura**, v. 40, p. 78, 2018.

LIU, Z.; WU, W.; SHI, P.; GUO, J.; CHENG, J. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. **Waste Management**, v. 41, p. 111–118, 2015.

LOPES, D. D.; SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F.; et al. Geophysical technique and groundwater monitoring to detect leachate contamination in the surrounding area of a landfill - Londrina (PR - Brazil). **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 481–487, 2012.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, 2004.

LUO, K.; PANG, Y.; LI, X.; et al. Landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with microelectrolysis-Fenton processes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 14, p. 1862–1870, 2019.

MAHDAD, F.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; HADAVIFAR, M. Optimization of Fenton and photo-Fenton-based advanced oxidation processes for post-treatment of composting leachate of municipal solid waste by an activated sludge process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 20, n. 6, p. 2177–2188, 2016.

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

MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, v. 69, p. 250–273, 2017.

MARTINS, C. L.; FERNANDES, H.; COSTA, R. H. R. Landfill leachate treatment as measured by nitrogen transformations in stabilization ponds. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 562–568, 2013.

MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R. M.; RINTALA, J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 851–858, 2002.

MARTINS, C. L.; FERNANDES, H.; COSTA, R. H. R. Landfill leachate treatment as measured by nitrogen transformations in stabilization ponds. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 562–568, 2013.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MEEROFF, D. E.; BLOETSCHER, F.; REDDY, D. V.; et al. Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 299–307, 2012.

METCALF & EDDY Inc.; **Wastewater engineering: treatment and reuse**. Tata McGraw-Hill Edition, 2003.

MIAN, M. M.; ZENG, X.; NASRY, A. AL N. BIN; AL-HAMADANI, S. M. Z. F. Municipal solid waste management in China: a comparative analysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, n. 3, p. 1127–1135, 2017.

MOHAJERI, S.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; ZAHED, M. A.; ADLAN, M. N. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 749–758, 2010.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; RATNAWEERA, H.; et al. Treatment of landfill leachate with different techniques: an overview. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 11, n. 1, p. 66–96, 2021.

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

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 89–101, 2013.

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

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; FONSECA, A.; et al. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Water Research**, v. 81, p. 375–387, 2015.

NAVEEN, B. P.; MAHAPATRA, D. M.; SITHARAM, T. G.; SIVAPULLAIAH, P. V.; RAMACHANDRA, T. V. Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1–12, 2017.

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

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

OLOIBIRI, V.; CHYS, M.; DE WANDEL, S.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S. W. H. Removal of organic matter and ammonium from landfill leachate through different scenarios: Operational cost evaluation in a full-scale case study of a Flemish landfill. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 774–781, 2017.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. **Waste Management**, v. 28, n. 10, p. 1876–1891, 2008.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

OULEGO, P.; COLLADO, S.; LACA, A.; DÍAZ, M. Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment. **Water Research**, v. 88, p. 389–402, 2016.

OUMAR, D.; PATRICK, D.; GERARDO, B.; RINO, D.; IHSEN, B. S. Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 477–483, 2016.

PAPOUTSAKIS, S.; BRITES-NÓBREGA, F. F.; PULGARIN, C.; MALATO, S. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 303–304, p. 1–7, 2015.

PARK, S.; YOON, T. IL. The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. **Desalination**, v. 208, n. 1–3, p. 181–191, 2007.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, 2017.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

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

POBLETE, R.; PÉREZ, N. Use of sawdust as pretreatment of photo-Fenton process in the depuration of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 253, n. June 2019, 2020.

POURAN, S. R.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: Sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, n. 1–2, p. 95–102, 2004.

RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; CARVALHO, F. Fenton-like oxidation of landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 38, n. 2, p. 371–379, 2003.

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço Rodrigues. **Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção da matéria orgânica reacidificante e cor**. 2013. 135f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2020.

RONDINA, Márcia Aparecida da Silva. **Degradação do azo corante alaranjado de metila via processo eletro-Fenton heterogêneo**. 2020. 135f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

SABOUR, M. R.; AMIRI, A. Comparative study of ANN and RSM for simultaneous optimization of multiple targets in Fenton treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 65, p. 54–62, 2017.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. **Science of the Total Environment**, v. 321, n. 1–3, p. 21–46, 2004.

SANCHIS, S.; MESCHEDE-ANGLADA, L.; SERRA, A.; et al. Solar photo-Fenton with Simultaneous addition of ozone for the treatment of real industrial wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 10, p. 2497–2508, 2018.

SANTIN-GUSMAN, M.; MORENO-ANDRÉS, J.; CISNEROS-ABAD, M.; AGUILAR-RAMÍREZ, S. Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 12, p. 920–924, 2015.

SANTOS, A. P. F.; SOUZA, B. M.; SILVA, T. F. C. V.; et al. Mineralization of humic acids (HAs) by a solar photo-Fenton reaction mediated by ferrioxalate complexes: commercial HAs vs extracted from leachates. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 28, p. 27783–27795, 2018.

SCOTT, J.; BEYDOUN, D.; AMAL, R.; LOW, G.; CATTLE, J. Landfill Management, Leachate Generation, and Leach Testing of Solid Wastes in Australia and Overseas. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 239–332, 2005.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, n. 2, p. 207–214, 2004.

SILVA, T.F.C.V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3543–3557, 2013.

SILVA, TÂNIA F.C.V.; SILVA, M. E. F.; CRISTINA CUNHA-QUEDA, A.; et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation

processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, 2013.

SILVA, T.F.C.V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial - Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pol. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6167–6186, 2013.

SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, 2016.

SILVA, T. F. C. V.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; et al. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 99–117, 2017.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 81–88, 2013.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito Souto. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

SU, B. S.; QU, Z.; HE, X. S.; SONG, Y. H.; JIA, L. M. Characterizing the compositional variation of dissolved organic matter over hydrophobicity and polarity using fluorescence spectra combined with principal component analysis and two-dimensional correlation technique. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 9, p. 9237–9244, 2016.

SUBRAMANIAM, R.; GANG, D. D.; NIE, J.; et al. Application of Response Surface Methodology for Optimization of Treatment for an Aged Landfill Leachate Using Fenton's Oxidation Reagent. **Environmental Engineering Science**, v. 34, n. 10, p. 731–739, 2017.

TAHIRI, A.; RICHEL, A.; DESTAIN, J.; et al. Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and Leonardite humic fractions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 7, p. 1917–1928, 2016.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I. U. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 207–219, 2002.

TIAN, X.; GAO, Z.; FENG, H.; et al. Efficient nutrient recovery/removal from real source-separated urine by coupling vacuum thermal stripping with activated sludge processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 965–973, 2019.

TORRETTA, V.; FERRONATO, N.; KATSOYIANNIS, I. A.; TOLKOU, A. K.; AIROLDI, M. Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 1, p. 1–39, 2017.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

UTSET, Berta; GARCIA, Josep; CASADO, Juan; DOMENECH, Xavier; PERAL, José. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 41, p.1187-1192, 2000.

VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; SANTOS, M. A. N.; et al. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**, v. 86, n. 11, p. 3301–3315, 2012.

VON SPERLING, Marcos. **Lodos Ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1997. 428 p.

VON SPERLING, M.; FRÓES, C. M. V. Determination of the required surface area for activated sludge final clarifiers based on a unified database. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1884–1894, 1999.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 4, p. 125–131, 1975.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. Effect of Organic Substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987–2991, 1973.

WANG, F.; SMITH, D. W.; EL-DIN, M. G. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 2, n. 6, p. 413–427, 2003.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; et al. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, n. 4, p. 276–284, 2010.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; YE, X.; ZHENG, K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 456–465, 2010.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; et al. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 112–120, 2011.

XIAOLI, C.; SHIMAOKA, T.; QIANG, G.; YOUCAI, Z. Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. **Waste Management**, v. 28, n. 5, p. 896–903, 2008.

XIAOLI, C.; YONGXIA, H.; GUIXIANG, L.; XIN, Z.; YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the effect of aerobic conditions on the chemical characteristics of humic acid in landfill leachate and its implication for the environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 1058–1063, 2013.

YAMAN, F. B.; ÇAKMAKCI, M.; CAMPAGNA, M.; ÖZKAYA, B. Molecular weight distribution of pollutants in leachate from full scale landfill site. **Global Nest Journal**, v. 18, n. 2, p. 360–370, 2016.

YONG, Z. J.; BASHIR, M. J. K.; NG, C. A.; SETHUPATHI, S.; LIM, J. W. A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 244–252, 2018.

ZAZOULI, M. A.; YOUSEFI, Z.; ESLAMI, A.; BAGHERI ARDEBILIAN, M. Municipal solid waste landfill leachate treatment by Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes: Effect of some variables. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 9, n. 3, 2012.

ŽGAJNAR GOTVAJN, A.; ZAGORC-KONCAN, J.; COTMAN, M. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 269–275, 2011.

ZHANG, H.; ZHANG, D.; ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 106–111, 2006.

ZHANG, L.; LI, A.; LU, Y.; et al. Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1035–1040, 2009.

ZHANG, H.; LIU, J.; OU, C.; et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe₂O₄ synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 1–8, 2017.

ZHANG, Q. Q.; TIAN, B. H.; ZHANG, X.; et al. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2277–2286, 2013.

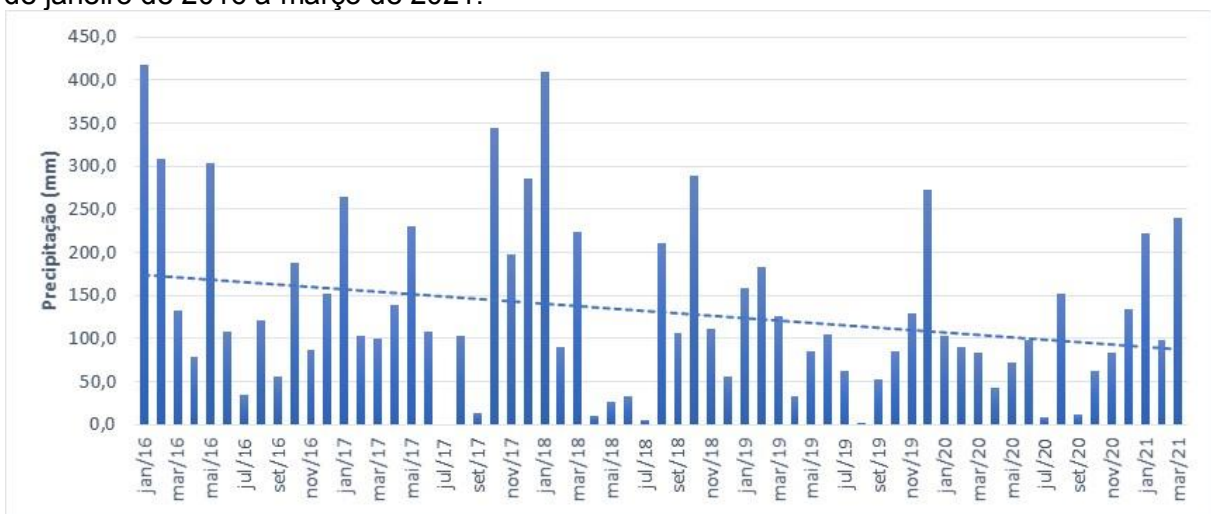
ZHOU, R.; ZHANG, W. Reuse of Ferric Sludge by Ferrous Sulfide in the Fenton Process for Nonylphenol Ethoxylates Wastewater Treatment. **Computational Water, Energy, and Environmental Engineering**, v. 06, n. 01, p. 89–96, 2017.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 29–36, 2009.

APÊNDICES

A Figura AP1 complementa as informações da Tabela 40 e apresenta o gráfico da variação mensal do índice pluviométrico entre janeiro de 2016 a março de 2021, período que compreende o das coletas. A linha de tendência adicionada indica que há redução nos índices pluviométricos para o período observado, desta forma, a tendência dos parâmetros monitorados seria de aumento nos valores observados.

Figura AP1. Variação do índice pluviométrico no município de Londrina-PR entre os meses de janeiro de 2016 a março de 2021.



Fonte: IAPAR (2021)

Figura AP2. Gráfico dos resultados observados versus os valores preditos (a) e gráfico da distribuição dos resíduos (b) para a variável Y1.

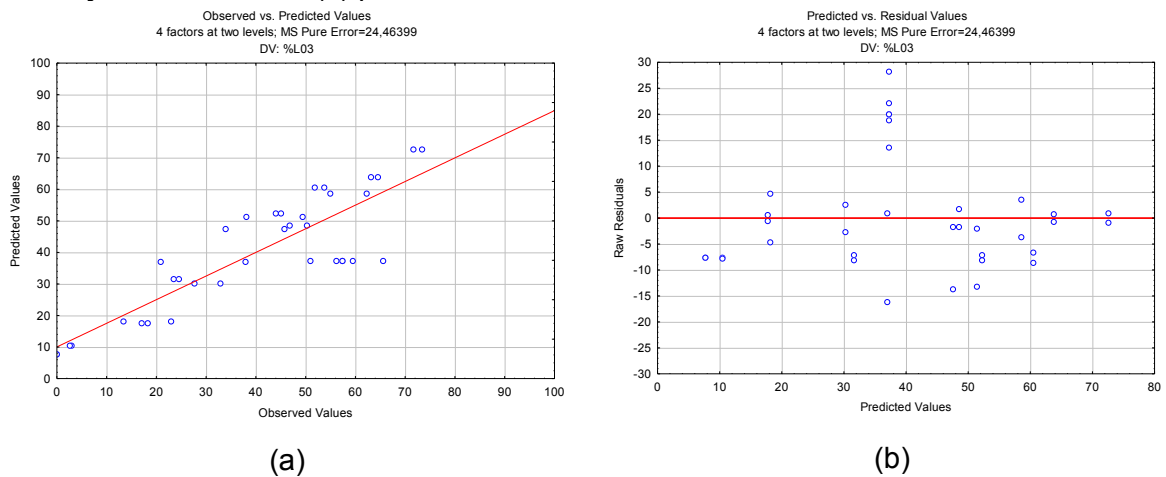


Tabela AP1. Parâmetros físico-químicos monitorados no lixiviado L01 e L02 em função de cada batelada.

Parâmetros	Métodos (APHA, 2005)	L01	L02
pH	4500 – H-B	Todas bateladas	B1-B10: 3x /semana B11-B14: 2x /semana B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	2320 B	Todas bateladas	B1-B10: 3x /semana B11-B14: 2x /semana B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Temperatura (°C)	2250 B	B19 até B24	B1-B10: N.D B11-B14: N.D B15-B18: N.D B19-B26: semanal
Condutividade (µs/cm)	2510 B	B11 em diante	B1-B10: N.D B11-B14: 2x /semana B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L)	4500-O G	B15 em diante	B1-B10: N.D B11-B14: N.D B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₃ /L)	4500-NH ₃ B/C	Todas bateladas	B1-B10: 3x /semana B11-B14: 2x /semana B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Nitrogênio Kjeldahl Total (mgN-NH ₃ /L)	4500- Norg/C	Todas bateladas	B1-B10: Início e Final B11-B14: Início e Final B15-B18: Início e Final B19-B26: Início e Final
DBO (mgO ₂ /L)	5210 B	B15 em diante	B1-B10: N.D B11-B14: N.D B15-B18: Início e Final B19-B26: Início e Final
DQO Total (mgO ₂ /L)	5220 D	Todas bateladas	B1-B10: 2x /semana B11-B14: 2x /semana B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
DQO Filtrada (mgO ₂ /L)	5220 D	B1 a B10 B15 a B24	B1-B10: Início e Final B11-B14: N.D B15-B18: 2x /semana B19-B26: semanal
Turbidez (UNT)	2130 B	B11 em diante	B1-B10: N.D B11-B14: semanal B15-B18: semanal B19-B26: semanal
Série de Sólidos Totais (mg/L)	2540 B	Todas bateladas	B1-B10: Início e Final B11-B14: Início e Final B15-B18: semanal B19-B26: Início e Final
Série de Sólidos em suspensão (mg/L)	2540 B	Todas bateladas	B1-B10: Início e Final B11-B14: Início e Final B15-B18: semanal B19-B26: Início e Final

B – Abreviação para batelada; N.D – não determinado; Início e final referem-se ao início e final de cada batelada.

Tabela AP2. Características dos lixiviados L01 e L02 ao longo de todas as bateladas no processo biológico de tratamento.

	TDH (d)	pH L01	Alcal. L01 (mg/L)	pH L02	Alcal. L02 (mg/L)	DQO _T L01 (mg/L)	DQO _T L02 (mg/L)	Rem. DQO (%)	N-NH ₄ ⁺ L01 (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ L02 (mg/L)	Rem. N-NH ₄ ⁺ (%)
B1	14	8,7	8.596	9,1	3.750	4.113	2.269	44,8%	1.404	448	68,1%
B2	9	8,0	8.285	8,6	4.977	3.800	2.988	21,4%	1.542	408	73,5%
B3	7	8,2	3.336	7,7	664	3.238	3.050	5,8%	1.215	78	93,5%
B4	7	8,2	8.214	6,8	199	3.425	3.769	N.H	588	39	93,4%
B5	7	7,8	7.832	6,9	448	4.488	3.581	20,2%	651	86	86,8%
B6	7	7,8	8.298	6,5	299	4.050	3.675	9,3%	635	35	94,5%
B7	7	8,1	8.463	6,9	664	4.050	4.175	N.H	627	110	82,5%
B8	7	8,3	9.492	8,3	2.290	5.581	2.756	50,6%	1.490	296	80,1%
B9	7	8,2	9.658	7,2	465	5.256	2.506	52,3%	1.562	108	93,1%
B10	11	8,0	9.791	7,1	597	5.381	2.225	58,7%	1.431	125	91,3%
B15	13	8,6	11.613	9,2	2.417	7.067	5.196	26,5%	2.299	1	100,0%
B16	9	8,6	10.117	8,9	4.569	5.925	5.508	7,0%	1.404	30	97,9%
B17	9	9,0	7.616	8,6	4.198	5.842	5.383	7,9%	769	80	89,6%
B19	40	8,6	11.888	8,9	3.592	7.842	3.455	55,9%	1.686	819	51,4%
B20	57	8,1	15.434	8,8	5.854	16.587	9.367	43,5%	3.589	372	89,6%
B21	28	8,4	13.349	9,4	6.253	9.478	6.775	28,5%	2.297	131	94,3%
B22	20	7,5	11.088	8,7	6.777	36.956	15.933	56,9%	1.768	743	58,0%
B23	28	7,7	11.295	8,7	7.822	27.350	9.683	64,6%	1.550	517	66,6%
B24	22	9,3	11.180	8,9	6.629	8.267	5.933	28,2%	1.512	441	70,8%
B25	26	8,1	11.180	9,0	5.966	4.560	3.630	20,4%	1.797	471	73,8%
B26	24	8,3	14.052	9,2	5.966	5.860	3.730	36,3%	1.832	523	71,5%

Tabela AP3. Valores da concentração da matéria orgânica nos lixiviados ao longo do processo de tratamento para os ensaios da Etapa II.

Ensaio	DQO _T L02 (mg/L)	DQO L03 (mg/L)		DQO L04 (mg/L)	
		n1	n2	n1	n2
1	2.600	2.058	1.614	1.833	1.502
2	2.600	1.170	983	414	858
3	2.600	1.883	1.745	1.464	1.202
4	2.045	1.108	1.352	658	683
5	2.506	1.333	1.246	1.339	995
6	2.506	1.552	1.271	502	514
7	2.506	1.402	1.377	1.320	1.127
8	3.601	958	1.021	489	464
9	2.045	1.577	1.771	1.620	1.614
10	2.045	1.545	1.564	552	477
11	2.103	2.103	2.103	2.095	2.220
12	2.103	N.D	N.D	889	920
13	3.601	1.664	1.733	1.627	1.614
14	2.595	921	958	439	320
15	2.595	2.152	2.121	1.908	2.133
16	2.595	2.520	2.527	883	639
PCA	3.608	1.583	1.771	783	764
PCB	3.608	1.539	1.245	702	752
PCC	3.608	1.464	1.539	789	858

Tabela AP4. Valores de alcalinidade, pH e temperatura apresentados pelos lixiviados L02, L03 e L04 ao longo do processo Fenton na Etapa II.

Ens.	Alcal. L02 (mg/L)	pH L02	pH Ajst.	pH L03		pH L04	Temp. (oC) L02	Temp. (oC) L03	
				n1	n2			n1	n2
				1	1.980			8,7	2,0
2	1.980	8,7	2,0	2,2	2,1	7,0	23,9	30,6	30,7
3	1.980	8,7	2,0	1,9	1,9	7,0	23,9	23,7	24,0
4	1.947	8,7	2,0	2,2	2,2	7,0	23,5	27,7	28,2
5	2.016	8,9	2,0	2,8	2,8	7,0	22,3	23,1	22,5
6	2.016	8,9	2,0	2,7	2,7	7,0	22,3	27,0	27,4
7	2.016	8,9	2,0	2,8	2,8	7,0	22,3	22,9	22,6
8	2.409	8,8	2,0	2,0	2,0	7,0	25,1	35,0	35,1
9	1.947	8,7	8,0	6,8	6,9	7,0	23,5	24,1	23,8
10	1.947	8,7	8,0	2,0	2,0	7,0	23,5	30,2	30,5
11	1.980	8,9	8,0	7,6	7,6	7,0	24,9	26,0	25,8
12	1.980	8,9	8,0	2,9	3,0	7,0	24,9	28,9	29,2
13	2.409	8,8	8,0	7,4	7,4	7,0	25,1	26,1	26,3
14	2.145	8,7	8,0	1,9	1,9	7,0	25,7	33,9	33,9
15	2.145	8,7	8,0	7,9	7,9	7,0	25,7	26,9	26,4
16	2.145	8,7	8,0	2,6	2,6	7,0	25,7	33,0	33,1
PCA	2.574	8,8	5,0	2,4	2,4	7,0	22,8	29,1	27,3
PCB	2.574	8,8	5,0	2,4	2,4	7,0	22,8	27,8	27,3
PCC	2.574	8,8	5,0	2,3	2,3	7,0	22,8	28,3	29,0

Tabela AP5. Valores médios entre réplicas dos resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa II para as variáveis remoção de matéria orgânica (Y2), velocidade de sedimentação do lodo (Y3) e IVL (Y5) e para os parâmetros de coalescência e volume de lodo.

	Fatores				Variáveis				Parâmetros Lodo	
	X1 [H ₂ O ₂] mM	X2*1 [Fe ²⁺] mM	X3 Tempo (min)	X4 pH	Y2 Rem. (%)	Y3 Veloc. (cm.h ⁻¹)	Y4 Remol (g.L ⁻¹)	Y5 IVL (mL.g ⁻¹)	Coal. (min)	Vol. (mL.L ⁻¹)
1	40	6,7	30	2,0	72,0	61,2	6,9	105	5	135
2	480	80,0	30	2,0	89,3	10,3	5,7	81	0	345
3	40	2,0	30	2,0	77,6	N.H	1,3	N.H	N.H	N.H
4	480	24,0	30	2,0	67,2	7,3	6,6	165	20	205
5	40	6,7	120	2,0	53,4	28,1	8,9	158	0	150
6	480	80,0	120	2,0	79,7	12,7	6,0	66	5	338
7	40	2,0	120	2,0	51,2	77,1	18,3	87	0	70
8	480	24,0	120	2,0	86,8	12,2	11,0	193	15	285
9	40	6,7	30	8,0	19,7	127,8	4,0	105	0	100
10	480	80,0	30	8,0	74,9	11,0	4,4	62	0	348
11	40	2,0	30	8,0	0,0	N.H	0,0	N.H	N.H	N.H
12	480	24,0	30	8,0	57,0	36,6	8,3	223	65	145
13	40	6,7	120	8,0	55,0	66,3	19,8	188	0	100
14	480	80,0	120	8,0	85,4	14,1	5,8	88	15	385
15	40	2,0	120	8,0	22,1	N.H	0,6	N.H	N.H	N.H
16	480	24,0	120	8,0	70,7	101,1	12,0	237	60	153
PC	260	20,0	75	5,0	78,5	8,3	13,0	105	0	222

*Rem. – remoção de DQO / Coal. – tempo de coalescência

*N.H – não houve formação de lodo que pudesse ser identificado visualmente

Tabela AP6. Análise de variância completa para a variável REMOL (Y4 Etapa II), considerando o efeito da curvatura.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado	p-valor
Curvatura	155,62	1	155,62	131,34	0,0000
X1	0,00	1	0,00	0,00	0,0000
X2	1,55	1	1,55	1,55	0,0000
X3	256,65	1	256,65	216,62	0,01045
X4	11,88	1	11,88	10,02	0,0000
X1X2	156,83	1	156,83	132,37	0,0000
X1X3	82,08	1	82,08	69,28	0,0181
X1X4	18,70	1	18,70	15,79	0,0000
X2X3	4,80	1	4,80	4,05	0,0000
X2X4	65,06	1	65,06	54,91	0,0076
X3X4	0,64	1	0,64	0,54	0,0000
X1X2X3	5,47	1	5,47	4,62	0,0731
X1X2X4	122,36	1	122,36	103,27	0,0000
X1X3X4	1,34	1	1,34	1,13	0,0001
X2X3X4	127,09	1	127,09	107,26	0,0000
F. ajuste	101,75	1	101,75		
Erro puro	24,88	21	1,18		
Resíduos	126,63	22	5,76		
Total	1.136,70	37			
Varição explicada (R ²)			88,9%		
Máxima variação explicável			97,8%		

Tabela AP7. Análise de variância completa para a variável IVL (Y5 – Etapa II), considerando o efeito da curvatura.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado	p-valor
Curvatura	74.511,20	1	74.511,20	135,67**	0,0000
X1	244.755,10	1	244.755,10	445,67**	0,0000
X2	462.207,50	1	462.207,50	841,63**	0,0000
X3	6.518,50	1	6.518,50	11,87*	0,0024
X4	54.204,40	1	54.204,40	98,70**	0,0000
X1X2	97.090,60	1	97.090,60	176,79**	0,0000
X1X3	13.780,50	1	13.780,50	25,09*	0,0000
X1X4	24.670,90	1	24.670,90	44,92**	0,0000
X2X3	33.745,40	1	33.745,40	61,44**	0,0000
X2X4	43.652,70	1	43.652,70	79,49**	0,0000
X3X4	66.481,20	1	66.481,20	121,05**	0,0000
X1X2X3	42.426,40	1	42.426,40	77,25**	0,0000
X1X2X4	19.290,40	1	19.290,40	35,12*	0,0000
X1X3X4	56.965,90	1	56.965,90	103,73**	0,0000
X2X3X4	43.033,00	1	43.033,00	78,36**	0,0000
F. ajuste	60.647,70	1	60.647,70	110,43**	0,0000
Erro puro	11.532,77	21	549,18		
Resíduos	72.180,47	22	3.280,95		
Total		37			
Varição explicada (R ²)			94,7%		
Máxima variação explicável			99,1%		

Tabela AP8. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para variável resposta Y1 (remoção de DQO oxidação).

	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	Y1 – Remoção (%) DQO global					
	x1	x2	x3	x4	n1	n2	n3	n4	n5	Média±DP
1	380	10	90	5,8	21,8	11,4	15,0	5,1	14,7	13,6±5,42
2	580	10	90	7,4	26,1	44,0	37,7	38,8	37,5	36,8±5,87
3	380	16	90	7,4	-109,3	-135,2	-91,8	-78,9	-94,1	-101,9±19,28
4	580	16	90	5,8	-12,9	-11,9	-15,8	-15,4	-14,0	-14,0±1,49
5	380	10	150	7,4	12,2	-10,1	-3,5	16,2	-10,1	1,0±11,15
6	580	10	150	5,8	46,4	22,7	38,6	37,6	42,0	37,4±7,99
7	380	16	150	5,8	-42,7	-37,9	-38,6	-59,1	-56,3	-47,0±8,97
8	580	16	150	7,4	-71,1	-99,8	-81,6	-83,3	-73,1	-81,8±10,18
PC	480	13	120	6,6	-3,8	5,0	11,1	20,4	11,9	8,9±8,03

n1 – réplica 1; n2 – réplica 2; n3 – réplica 3; n4 – réplica 4; n5 – réplica 5

Tabela AP9. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para variável resposta Y2 (remoção de DQO global).

	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH	Y2 – Remoção (%) DQO global					
	x1	x2	x3	x4	n1	n2	n3	n4	n5	Média±DP
1	380	10	90	5,8	82,6	84,5	83,9	82,2	83,1	83,3±0,85
2	580	10	90	7,4	84,5	83,4	83,4	82,2	81,8	83,0±0,97
3	380	16	90	7,4	42,7	54,5	54,0	53,7	52,5	51,5±4,44
4	580	16	90	5,8	77,8	79,5	77,5	80,2	81,1	79,2±1,37
5	380	10	150	7,4	81,5	77,8	79,3	80,2	81,3	80,0±1,37
6	580	10	150	5,8	84,9	83,2	81,7	83,9	83,3	83,4±1,05
7	380	16	150	5,8	60,2	55,7	57,2	52,7	55,5	56,3±2,45
8	580	16	150	7,4	52,2	56,9	38,3	58,8	53,2	51,9±7,20
PC	480	13	120	6,6	75,1	78,6	80,9	81,3	80,5	79,3±2,31

n1 – réplica 1; n2 – réplica 2; n3 – réplica 3; n4 – réplica 4; n5 – réplica 5

Tabela AP10. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para variável resposta Y3 (velocidade de sedimentação do lodo).

	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo	pH	Y3 – Velocidade de sedimentação do lodo (cm/h)					
	x1	x2			x3	x4	n1	n2	n3	n4
1	380	10	90	5,8	9,71	11,74	8,86	8,19	9,01	9,5±1,22
2	580	10	90	7,4	18,68	15,62	11,08	11,16	11,72	13,7±3,02
3	380	16	90	7,4	23,45	47,08	21,18	31,49	55,04	35,6±13,28
4	580	16	90	5,8	14,41	12,66	11,43	10,41	9,83	11,7±1,64
5	380	10	150	7,4	12,35	13,23	11,11	11,00	11,02	11,7±0,90
6	580	10	150	5,8	9,85	8,11	8,20	8,40	6,81	8,3±0,97
7	380	16	150	5,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0±0,0
8	580	16	150	7,4	8,97	10,02	33,00	13,41	9,86	15,1±9,10
PC	480	13	120	6,6	34,16	36,83	16,65	18,51	18,76	25,0±8,66

n1 – réplica 1; n2 – réplica 2; n3 – réplica 3; n4 – réplica 4; n5 – réplica 5

Tabela AP11. Matriz de resultados do planejamento experimental aplicado na Etapa III para variável resposta Y4 (viscosidade do lodo).

	[H ₂ O ₂] mM	[H ₂ O ₂] /[Fe ²⁺]	Tempo	pH	Y4 – Viscosidade do lodo (cP)					
	x1	x2			x3	x4	n1	n2	n3	n4
1	380	10	90	5,8	17,4	13,1	17,6	18,1	15,4	16,3±1,85
2	580	10	90	7,4	18,3	25,7	25,9	24,5	24,2	23,7±2,79
3	380	16	90	7,4	10,1	14,2	13,2	14,0	13,1	12,9±1,47
4	580	16	90	5,8	16,5	18,6	18,1	19,3	18,9	18,3±0,97
5	380	10	150	7,4	10,4	11,3	12,2	14,4	13,4	12,3±1,43
6	580	10	150	5,8	19,9	19,4	19,7	19,1	20,9	19,8±0,61
7	380	16	150	5,8	8,5	8,3	11,6	10,3	9,8	9,7±1,21
8	580	16	150	7,4	16,1	13,6	12,1	14,0	16,7	14,5±1,69
PC	480	13	120	6,6	9,7	12,3	15,2	10,2	12,9	12,1±1,99

n1 – réplica 1; n2 – réplica 2; n3 – réplica 3; n4 – réplica 4; n5 – réplica 5

Tabela AP12. Análise de variância resumida para as variáveis da Etapa III.

Variável	Fonte de variação	Somas Quadráticas	gl	Médias Quadráticas	F calculado
Y1	Regressão	96.872,11	7	-	-
	Falta de ajuste	3.587,23	1	3.587,23	29,53
	Erro puro	4.373,36	36	121,48	-
	Resíduos	7.960,58	37	215,15	-
	Total	104.832,70	44		
	Varição explicada (R ²)	92,4%			
	Máxima variação explicável	95,8%			
Y2	Regressão	7.799,21	7	-	-
	Falta de ajuste	301,08	1	301,08	24,25
	Erro puro	446,90	36	12,41	-
	Resíduos	747,98	37	20,22	-
	Total	8.547,19	44		
	Varição explicada (R ²)	91,2%			
	Máxima variação explicável	94,8%			
Y3	Regressão	3.619,81	7	-	-
	Falta de ajuste	616,72	1	616,72	12,71
	Erro puro	1.746,23	36	48,51	-
	Resíduos	2.362,95	37	63,86	-
	Total	5.982,76	44		
	Varição explicada (R ²)	60,5%			
	Máxima variação explicável	70,8%			
Y4	Regressão	720,70	7	-	-
	Falta de ajuste	67,44	1	67,44	19,39
	Erro puro	125,23	36	3,48	-
	Resíduos	192,67	37	5,21	-
	Total	913,36	44		
	Varição explicada (R ²)	78,9%			
	Máxima variação explicável	86,3%			