



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CAMILA LOPES MALER

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON A DIFERENTES  
ETAPAS DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

---

Londrina  
2013

CAMILA LOPES MALER

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON A DIFERENTES  
ETAPAS DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Fernandes

Londrina  
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

M245a Maler, Camila Lopes.  
Aplicação do processo Fenton a diferentes etapas do tratamento de  
lixiviado de aterro sanitário / Camila Lopes Maler. – Londrina, 2013.  
111 f. : il.

Orientador: Fernando Fernandes.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e  
Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de  
Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Edificações e Saneamento, 2013.  
Inclui bibliografia.

1. Aterro sanitário – Teses. 2. Resíduos sólidos – Lixiviação –  
Teses. 3. Saneamento – Teses. 4. Engenharia sanitária – Teses. I. Fernandes,  
Fernando. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e  
Urbanismo. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Edificações e  
Saneamento. III. Título.

CDU 628.4

CAMILA LOPES MALER

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON A DIFERENTES ETAPAS DO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia de  
Edificações e Saneamento.

---

Orientador. Prof. Dr. Fernando Fernandes  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dra. Sandra Márcia Cesário Pereira da  
Silva  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dra. Emília Kiyomi Kuroda  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dra. Liséte Celina Lange  
UFMG – Belo Horizonte - MG

Londrina, 06 de Março de 2013.

*Dedico aos meus pais e ao meu irmão, pelo constante apoio, confiança, compreensão e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Simone e Geraldo, e meu irmão, Gustavo, por me oferecerem sempre muito amor, carinho, paciência e por acreditarem e torcerem por mim quando mais precisei.

Ao Professor Dr. Fernando Fernandes, pela orientação, confiança, encorajamento e por todo o conhecimento compartilhado nesses dois anos de convívio.

À Professora Dra. Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva, pela disponibilidade, pelo auxílio na interpretação dos resultados e pelas valiosas discussões que em muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Dra. Emília Kiyomi Kuroda, pela importante participação e contribuição desde o início do trabalho e por sua disponibilidade, ensinamentos, auxílio e paciência.

À Professora Dra. Liséte Celina Lange, pela valiosa contribuição nas bancas de qualificação e defesa.

À Anelise Passerine de Castro, por me auxiliar desde os primeiros experimentos no laboratório até o planejamento e interpretação dos resultados.

À Flavia Kawahigashi, que teve participação fundamental desde o início do programa de mestrado até o desenvolvimento do sistema piloto, além da amizade que permanece desde então.

À Luiza e Thais, por me acompanharem em grande parte dos experimentos e análises realizadas.

Aos amigos do Laboratório de Hidráulica e Saneamento: Aline, Amanda, Caio, Charles, Cristiane, Eduardo, Gisela, Jandira, Marcos, Renan, Wilson, Vitor, Viviane.

Aos amigos Camila Bernardes do Nascimento, Alexandre Macarini Gonçalves e Álisson Gomes Paulino que, desde a graduação, têm estado presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao Fernando, pelo carinho, incentivo e apoio.

Ao prof. Dr. João Carlos Alves e à doutoranda Marcela Zanetti Corazza, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelo auxílio nas análises de Ferro residual.

Aos funcionários da UEL: Sr. Carlos e Sr. George, que foram bastante prestativos na montagem dos equipamentos e contribuíram muito para o andamento da pesquisa; ao Sr. César, pela manutenção dos equipamentos e ao Sr. Francisco, sempre atencioso.

À Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento pela oportunidade e condições oferecidas para o desenvolvimento do trabalho.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa auxílio.

À Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP pelos recursos financeiros concedidos ao grupo de pesquisa.

A todos que por ventura não foram citados mas que de alguma forma colaboraram na conclusão desta etapa tão importante da minha vida.

MALER, Camila Lopes. **Aplicação do processo Fenton a diferentes etapas do tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo Fenton em diferentes etapas do tratamento (arraste para remoção de N/lodo ativado intermitente/coagulação-floculação) do lixiviado de aterro de resíduos sólidos domiciliares. A estratégia de pesquisa foi experimental, utilizando a técnica de planejamento fatorial de experimentos tendo como variáveis independentes o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e de Ferro (II). A otimização do processo foi baseada na variável resposta porcentagem de remoção de DQO e cor verdadeira, aliando a técnica de planejamento à metodologia de superfície de contorno. Quando se estudou o lixiviado bruto, visando a avaliação da possibilidade de utilização de um processo químico para a remoção de nitrogênio, foi testada a precipitação química do nitrogênio amoniacal na forma de estruvita para posterior aplicação do processo Fenton. A precipitação da estruvita com  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  resultou em remoção de até 82% de N-amoniacal, resultando em efluente com  $225 \text{ mg L}^{-1}$  deste parâmetro. Já a aplicação do Fenton após este processo químico gerou um efluente com  $814 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  de DQO, o que representa remoção de 71%. A aplicação do processo Fenton ao lixiviado após remoção parcial do nitrogênio amoniacal por arraste e tratamento biológico por lodo ativado em bateladas sequenciais com nitrificação/desnitrificação permitiu remover 71% da DQO e 92% da cor verdadeira, resultando no efluente com DQO de  $473 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e cor verdadeira de 300 uH. Por fim, o processo Fenton aplicado ao lixiviado previamente submetido ao arraste de ar, tratamento biológico por lodo ativado e tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação, removeu até 38% de DQO e 28% da cor verdadeira, resultando num efluente com DQO de  $340 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e cor verdadeira residual de 55 uH.

**Palavras-chave:** Lixiviado de aterro sanitário. Processo fenton. Planejamento fatorial de experimentos

MALER, Camila Lopes. **Application of Fenton process to different stages of landfill leachate treatment**. 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the application of Fenton process to different stages of landfill leachate treatment. The research strategy was experimental, using the technique of experimental design taking as independent variables pH, concentration of hydrogen peroxide and iron (II). The optimization process was based on the response variable percentage removal of COD and true color, combining the technique of experimental design to surface response methodology. The study above the raw leachate aimed to investigate the possibility of using a chemical process to nitrogen removal in which it was analysed the chemical precipitation of ammonia nitrogen in the form of struvite for subsequent application of Fenton process. Struvite precipitation using  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  and  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  resulted in up to 82% ammonia-N removal, resulting in effluent with  $225 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ . Fenton process applied after struvite precipitation produced an effluent  $O_2$  with  $814 \text{ mg L}^{-1}$  of COD, which means the removal of 71%. The application of Fenton process the leachate after partial removal of ammonia nitrogen by drag and biological treatment by activated sludge sequencing batch with nitrification / denitrification allowed to remove 71% of COD and 92% of true color, resulting in effluent COD of  $473 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  and true color of 300 uH. Finally, the Fenton process previously applied to the leachate subjected to air stripping, biological treatment by activated sludge and coagulation-flocculation-sedimentation, promoted up to 38% COD removal, resulting in an effluent with  $340 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

**Keywords:** Landfill leachate. COD removal. Fenton process. Factorial experiments.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Destino final de resíduos sólidos por unidades de destino no Brasil .....	22
<b>Figura 2</b> – Fases do processo de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em células de aterro sanitário .....	23
<b>Figura 3</b> – Porcentagem de amônia livre em função do pH, para diferentes faixas de temperatura.....	31
<b>Figura 4</b> – Tanque de Armazenamento de Lixiviado de Aterro Sanitário .....	48
<b>Figura 5</b> – Sequência de tratamento de lixiviado instalado no Laboratório de Saneamento da UEL .....	49
<b>Figura 6</b> – Fluxograma das linhas de aplicação do processo Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.....	50
<b>Figura 7</b> – Tanque de Stripping de Amônia .....	51
<b>Figura 8</b> – Reator Biológico na Fase Aeróbia e Fase Anóxica .....	51
<b>Figura 9</b> – Evolução da série nitrogenada e alcalinidade na fase stripping .....	64
<b>Figura 10</b> – Fase aeróbia (a) e fase anóxica (b) do tratamento por lodo ativado .....	66
<b>Figura 11</b> – Resultados de Cor verdadeira residual (uH) no lixiviado tratado por coagulação-floculação-sedimentação .....	67
<b>Figura 12</b> – Valores de DQO residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) no lixiviado tratado por coagulação-floculação-sedimentação.....	68
<b>Figura 13</b> – Lixiviado (a) após tratamento biológico e (b) após tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação (Ensaio 20 - 250 mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> / pH 4,0) .....	68
<b>Figura 14</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de remoção de Nitrogênio amoniacal com a precipitação de estruvita com as variáveis proporção de Mg <sup>2+</sup> e de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	71
<b>Figura 15</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 1 (Sequência 1) .....	74
<b>Figura 16</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 1 (Sequência 1) .....	74

<b>Figura 17</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 1 (Sequência 1) .....	75
<b>Figura 18</b> – Valores residuais de Nitrogênio Amoniacal após precipitação da Estruvita e Processo Fenton.....	76
<b>Figura 19</b> – Valores residuais de Nitrogênio Kjeldahl Total após precipitação da Estruvita e Processo Fenton.....	76
<b>Figura 20</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 2 (Sequência 1) .....	79
<b>Figura 21</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 2 (Sequência 1) .....	79
<b>Figura 22</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 2 (Sequência 1) .....	80
<b>Figura 23</b> – Valores residuais de Nitrogênio Amoniacal após precipitação da Estruvita e o Processo Fenton – Segundo planejamento .....	80
<b>Figura 24</b> – Valores residuais de Nitrogênio Kjeldahl Total após precipitação da Estruvita e após o Processo Fenton para o segundo planejamento .....	81
<b>Figura 25</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 3 (Sequência 1) .....	83
<b>Figura 26</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 3 (Sequência 1) .....	83
<b>Figura 27</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 3 (Sequência 1) .....	84
<b>Figura 28</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 1 (Sequência 2) .....	86

<b>Figura 29</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e pH – Planejamento 1 (Sequência 2) .....	87
<b>Figura 30</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 1 (Sequência 2) .....	87
<b>Figura 31</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] – Planejamento 2 (Sequência 2) .....	90
<b>Figura 32</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e pH – Planejamento 2 (Sequência 2) .....	91
<b>Figura 33</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e pH – Planejamento 2 (Sequência 2) .....	91
<b>Figura 34</b> – Superfície de resposta para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 3 (Sequência 2) .....	94
<b>Figura 35</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [Fe <sup>2+</sup> ] – Planejamento 1 (Sequência 3) .....	97
<b>Figura 36</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e pH – Planejamento 1 (Sequência 3) .....	97
<b>Figura 37</b> – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis [Fe <sup>2+</sup> ] e pH – Planejamento 1 (Sequência 3) .....	98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características de lixiviados de aterros sanitários de diferentes cidades do Brasil .....	25
<b>Tabela 2</b> – Concentração máxima de alguns componentes presentes em efluentes para lançamento de acordo com a Resolução 430/2011 .....	26
<b>Tabela 3</b> – Características do lixiviado em função da idade do aterro .....	28
<b>Tabela 4</b> – Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados .....	39
<b>Tabela 5</b> – Formas do Ferro em função do pH do meio.....	41
<b>Tabela 6</b> – Condições experimentais e resultados obtidos na literatura para a aplicação do processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário .....	45
<b>Tabela 7</b> – Valores obtidos para os parâmetros de caracterização dos lixiviado brutos provenientes dos aterros de Rolândia e Londrina em estudo no período de 2011 a 2012.....	48
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização dos lixiviados .....	49
<b>Tabela 9</b> – Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação do processo de Coagulação-floculação-Sedimentação.....	52
<b>Tabela 10</b> – Delineamento dos experimentos realizados no planejamento inicial utilizando as variáveis independentes dosagem de coagulante e o pH de coagulação. ....	53
<b>Tabela 11</b> – Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para otimização da aplicação da Coagulação-Floculação-Sedimentação.....	53
<b>Tabela 12</b> – Delineamento dos experimentos realizados no segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes a dosagem de coagulante e o pH de coagulação.....	53
<b>Tabela 13</b> – Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita.....	55

<b>Tabela 14</b> –Delineamento dos experimentos realizados no primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Tabela 15</b> –Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita. ....	56
<b>Tabela 16</b> –Delineamento dos experimentos realizados para o segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> .....	57
<b>Tabela 17</b> –Variáveis e níveis definidos para o terceiro planejamento para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita. ....	57
<b>Tabela 18</b> –Delineamento dos experimentos realizados para o terceiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> .....	58
<b>Tabela 19</b> –Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para a otimização da aplicação do processo Fenton após tratamento biológico .....	58
<b>Tabela 20</b> –Delineamento dos experimentos referentes ao primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico. ....	59
<b>Tabela 21</b> –Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para a otimização do processo Fenton após tratamento biológico .....	59
<b>Tabela 22</b> –Delineamento dos experimentos realizados para o segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico. ....	59

<b>Tabela 23</b> –Variáveis e níveis definidos para o terceiro planejamento para a otimização do processo Fenton aplicado após tratamento biológico .....	60
<b>Tabela 24</b> –Delineamento dos experimentos realizados para o terceiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico. ....	60
<b>Tabela 25</b> –Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação do processo Fenton após tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	61
<b>Tabela 26</b> –Delineamento dos experimentos realizados para o primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup> para o processo Fenton após Coagulação-Floculação-Sedimentação.....	61
<b>Tabela 27</b> –Experimentos adicionais para a aplicação do processo Fenton após tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	61
<b>Tabela 28</b> –Relação de reagentes utilizados nos testes preliminares para a precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita .....	62
<b>Tabela 29</b> –Variáveis e níveis estabelecidos do planejamento fatorial para estudo qualitativo dos íons envolvidos na precipitação química de estruvita .....	62
<b>Tabela 30</b> –Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes a proporção de Mg <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> na remoção de Nitrogênio amoniacal por precipitação na forma de estruvita .....	63
<b>Tabela 31</b> –Valores residuais de Mg <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) dos testes de precipitação com variações nas proporções e fontes de Mg <sup>2+</sup> e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	69
<b>Tabela 32</b> –Resultados obtidos para o planejamento fatorial para remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação química utilizando como variáveis independentes a proporção de Mg <sup>2+</sup> e a de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . ....	70

<b>Tabela 33</b> – Resultados da Análise de Variância do planejamento fatorial para a variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal por precipitação química na forma de estruvita .....	70
<b>Tabela 34</b> – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacal – Planejamento 1 (Sequência 1) .....	72
<b>Tabela 35</b> – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 1 (Sequência 1) .....	73
<b>Tabela 36</b> – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacal – Planejamento 2 (Sequência 1) .....	77
<b>Tabela 37</b> – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 2 (Sequência 1) .....	77
<b>Tabela 38</b> – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacal – Planejamento 3 (Sequência 1) .....	81
<b>Tabela 39</b> – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 3 (Sequência 1) .....	82
<b>Tabela 40</b> – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 1 (Sequência 2) .....	85
<b>Tabela 41</b> – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 1 (Sequência 2) .....	85
<b>Tabela 42</b> – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 2 (Sequência 2) .....	88
<b>Tabela 43</b> – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 2 (Sequência 2) .....	89

<b>Tabela 44</b> –Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 3 (Sequência 2) .....	92
<b>Tabela 45</b> –Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 3 (Sequência 2) .....	92
<b>Tabela 46</b> –Variáveis definidas e resultados de remoção de DQO obtidos para o primeiro planejamento referente ao processo Fenton aplicado como pós-tratamento do lixiviado (Sequência 3).....	95
<b>Tabela 47</b> –Resultados da análise de variância para o primeiro planejamento da aplicação do processo Fenton como pós-tratamento .....	96
<b>Tabela 48</b> –Pontos adicionais de experimentos realizados para o processo Fenton como pós-tratamento.....	98
<b>Tabela 49</b> –Parâmetros observados após o tratamento do lixiviado por processo Fenton para as melhores condições operacionais de cada sequência de tratamento utilizada .....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	Sulfato ferroso heptahidratado
<b>FT</b>	Fator de Toxicidade
<b>Grm</b>	Gradiente de mistura rápida
<b>Gfloc</b>	Gradiente de floculação
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido Fosfórico
<b>IAP</b>	Instituto Ambiental do Paraná
<b>MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	Cloreto de Magnésio Hexahidratado
<b>MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	Sulfato de Magnésio Heptahidratado
<b>MgO</b>	Óxido de Magnésio
<b>NKT</b>	Nitrogênio Kjeldahl Total
<b>OD</b>	Oxigênio Dissolvido
<b>PAM</b>	Fosfato de amônio e magnésio
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>PROSAB</b>	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
<b>RBS</b>	Reator em Batelada Sequencial
<b>RPM</b>	Rotações por minuto
<b>SEMA</b>	Secretaria Estadual do Meio Ambiente
<b>SF</b>	Sólidos Fixos
<b>SSF</b>	Sólidos em Suspensão Fixos
<b>SST</b>	Sólidos em Suspensão Totais
<b>ST</b>	Sólidos Totais
<b>STF</b>	Sólidos Totais Fixos
<b>STV</b>	Sólidos Totais Voláteis
<b>SUDERSHSA</b>	Superintendência de desenvolvimento de recursos hídricos e saneamento ambiental
<b>TDH</b>	Tempo de Detenção Hidráulica
<b>UEL</b>	Universidade Estadual de Londrina
<b>uH</b>	Unidade de Hazen

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	19
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	22
3.1 LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES.....	22
3.2 LEGISLAÇÃO VIGENTE .....	25
3.3 BIODEGRADABILIDADE.....	27
3.4 TRATAMENTO DO LIXIVIADO.....	29
3.4.1 Remoção de Nitrogênio por Arraste de Ar e Precipitação Química.....	29
3.4.2 Tratamento Biológico.....	33
3.4.3 Tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	36
3.4.4 Processos Oxidativos Avançados .....	37
3.4.5 Processo Fenton e Foto-Fenton.....	39
3.4.5.1 Características da água residuária .....	40
3.4.5.2 Efeito do pH .....	41
3.4.5.3 Temperatura .....	42
3.4.5.4 Efeito da concentração de Ferro.....	42
3.4.5.5 Efeito da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
3.4.5.6 Processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário .....	43
3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS .....	45
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
4.1 LIXIVIADOS.....	47
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	49
4.2.1 Sequência de Tratamento .....	50
4.2.2 Tratamento com Processo Fenton .....	54
4.2.2.1 Processo Fenton como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário – sequência 1 .....	55

4.2.2.2	Processo Fenton aplicado após tratamento biológico do lixiviado – sequência 2 .....	58
4.2.2.3	Processo Fenton como pós-tratamento do lixiviado – sequência 3 .....	60
4.2.3	Precipitação Química do Nitrogênio Amoniacal .....	62
4.3	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
5.1	SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO .....	64
5.1.1	Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Stripping .....	64
5.1.2	Processo Biológico com Nitrificação-Desnitrificação por Lodos Ativados .....	65
5.1.3	Tratamento Físico-Químico por Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	66
5.2	REMOÇÃO QUÍMICA DO NITROGÊNIO AMONIACAL .....	69
5.3	AVALIAÇÃO DO PROCESSO FENTON .....	72
5.3.1	Processo Fenton Aplicado Após a Remoção Química do N-amoniacal – Sequência 1 .....	72
5.3.2	Processo Fenton Aplicado após Stripping e Tratamento Biológico – Sequência 2 .....	84
5.3.3	Processo Fenton Aplicado como Pós-tratamento do Lixiviado – Sequência 3 .....	95
5.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS .....	99
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Segundo as estimativas mais recentes (IBGE, 2008) o Brasil produz diariamente 260 mil toneladas de resíduos sólidos domiciliares. Deste total, a maior parte é disposta no solo sem qualquer controle (lixões).

A recente aprovação da lei que define a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) tornou-se um marco para o Brasil, pois estabeleceu uma referência a ser seguida pelos órgãos públicos e iniciativas privadas que buscam aplicar uma gestão sustentável para os resíduos sólidos. Esta lei fixa metas para erradicação dos lixões e define que os resíduos sólidos domiciliares devem ser preferencialmente reciclados, sendo a fração inservível disposta em aterros sanitários construídos dentro dos critérios adequados de engenharia e proteção ambiental.

Tanto os aterros sanitários como os lixões têm como subproduto o lixiviado, líquido escuro, resultante da biodegradação da fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares aliada à umidade natural dos resíduos e a infiltração das águas da chuva. No Brasil é muito observado o uso de lagoas de estabilização, projetadas e operadas sem critérios adequados, que geralmente apresentam resultados poucos satisfatórios. Existem ainda lagoas aeradas (Londrina), sistema de lodo ativado (Rio de Janeiro) e sistemas físico-químicos em menor escala.

Como o lixiviado é um efluente de difícil tratamento, geralmente para se obter resultados aceitáveis é necessária uma sequência de processos de tratamento, cada um deles atuando sobre determinado componente poluente do lixiviado. Assim, desde 2002 o grupo de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina realiza pesquisas envolvendo vários processos de tratamento aplicados ao lixiviado. Uma sequência bastante estudada é a que se inicia com o arraste (*stripping*) do nitrogênio amoniacal, seguida de tratamento biológico aeróbio com nitrificação-desnitrificação e, posteriormente, o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

Os Processos de Oxidação Avançada, como o processo Fenton, podem ser alternativas interessantes, seja para melhorar a qualidade do efluente do processo físico-químico ou mesmo para substituí-lo, devido ao seu potencial de destruição da matéria orgânica refratária e eliminar a cor. Por outro lado, os sistemas de oxidação avançada tem pouca influência no que tange o nitrogênio, um dos

maiores problemas do lixiviado, o que exige a sua combinação com tratamentos complementares para remoção deste nutriente.

Dependendo da situação, principalmente para pequenos aterros, um processo estritamente químico de tratamento pode ser interessante devido a sua simplicidade operacional e sua adequabilidade ao tratamento de vazões variáveis.

Este trabalho investiga a aplicabilidade dos métodos químicos (Processo Fenton e precipitação química de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita) combinados com outros tratamentos, ou mesmo aplicados isoladamente.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a aplicação e determinar as condições operacionais do processo Fenton como alternativa para tratamento do lixiviado de resíduos sólidos urbanos após ter sido tratado por processos biológicos, químicos e físico-químicos, visando a remoção de DQO e cor verdadeira.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência da precipitação química na remoção do nitrogênio do lixiviado bruto aliado a tratamento posterior por processo Fenton visando a remoção de DQO;

Avaliar o processo Fenton na remoção de cor verdadeira e DQO recalcitrante do lixiviado resultante do tratamento biológico por lodos ativados precedido por arraste de amônia;

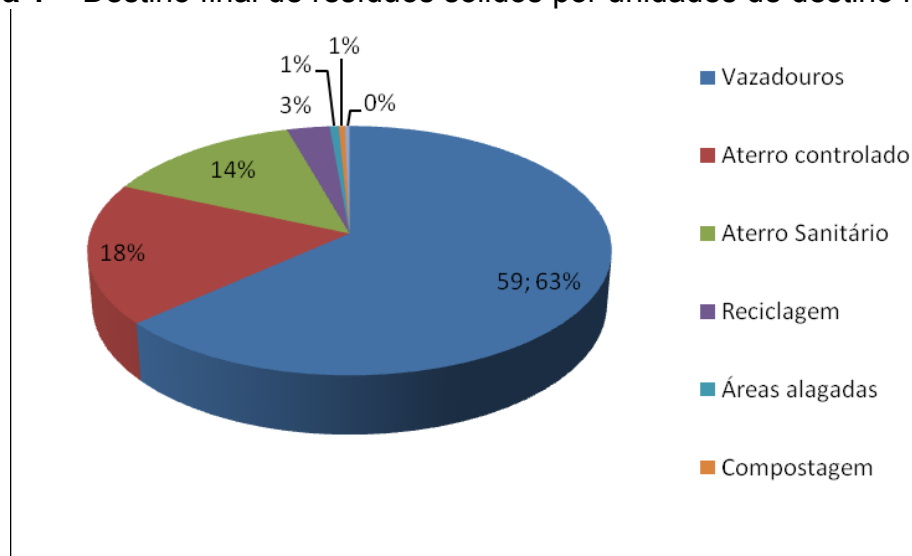
Avaliar o processo Fenton na remoção de DQO do lixiviado após ter sido tratado por stripping e lodos ativados para remoção de nitrogênio, seguido da técnica de coagulação-floculação-sedimentação.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES

Os aterros estão entre as formas de disposição de resíduos sólidos mais utilizadas atualmente no Brasil, como mostra a Figura 1.

**Figura 1** – Destino final de resíduos sólidos por unidades de destino no Brasil

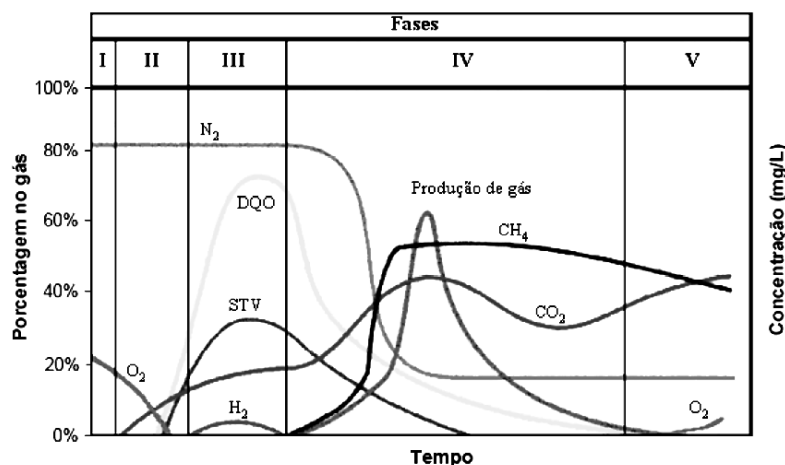


**Fonte:** Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008, IBGE.

Aterros sanitários são empreendimentos urbanos de infra-estrutura integrantes de um sistema de engenharia sanitária e ambiental. São projetados de forma a destinar resíduos sólidos de forma a reduzir, dentro de suas limitações, os possíveis impactos ao meio ambiente.

O esquema básico de um aterro consiste na implantação de células de deposição impermeabilizadas, que visam impedir a contaminação do solo e do ar pelos produtos de degradação do material aterrado. Confinada nas células, a fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares passa pelo processo de decomposição, sendo que os principais produtos gerados são o lixiviado e o biogás. Destes produtos, destaca-se o lixiviado, um líquido gerado durante a biodegradação anaeróbia da matéria orgânica e solúvel na água da chuva que percola pelo resíduo. As características do lixiviado são influenciadas pela transformação da matéria orgânica ao longo do processo de biodegradação anaeróbia (Figura 2).

**Figura 2** – Fases do processo de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em células de aterro sanitário



Fonte: Adaptado Pohland e Harper (1986)

Fase I: Denominada Ajustamento Inicial, é uma fase de curta duração na qual ocorre o acúmulo de umidade e geração de  $CO_2$ , água e calor devido à decomposição da matéria orgânica em condições aeróbias.

Fase II: Fase de transição na qual o lixiviado começa a ser formado. O meio é convertido de aeróbio para anaeróbio em virtude do consumo de  $O_2$  pelos micro-organismos. Ácidos graxos voláteis começam a fazer parte da composição do lixiviado.

Fase III: Fase de formação de ácidos, na qual ocorre a elevação de concentrações de ácidos graxos voláteis, diminuição do pH e consequente dissolução/complexação de metais. Nutrientes são liberados dos resíduos.

Fase IV: Nesta fase, denominada Fermentação Metanogênica, os ácidos são consumidos e convertidos em dióxido de carbono e metano, elevando o teor de gases no meio. A carga orgânica diminui e o pH aumenta, proporcionando a complexação e precipitação dos metais dissolvidos na fase de formação de ácidos. Os nutrientes são consumidos no crescimento da biomassa microbiana. A carga orgânica do lixiviado começa a diminuir ao passo que a produção de gás é elevada.

Fase V: Na Fase de Maturação Final é observado o declínio da atividade microbiológica e o decaimento da produção de gases e da carga orgânica. Pode-se observar a formação de substâncias de difícil degradação, a queda na produção de metano e  $CO_2$  e o aumento das concentrações de  $O_2$  e  $N_2$ .

Cada uma destas fases tem duração variável de acordo com fatores como o tamanho do aterro, o clima da região, o tipo de resíduo aterrado, as formas

de gerenciamento, entre outros, que influenciam diretamente nas características do lixiviado gerado.

A composição do lixiviado também é dependente de vários fatores, como a natureza e profundidade dos resíduos depositados, do clima, estação do ano, idade do aterro e flora microbiana ativa (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008).

De modo geral as características do lixiviado de aterros sanitários podem ser representadas pela demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), razão DBO/DQO, carbono orgânico total (COT), pH, sólidos em suspensão (SS), Nitrogênio Kjeldahl total (NKT), Nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>), cor, turbidez, conteúdo de metais pesados, entre outros parâmetros que permitam prever qual o tratamento a ser aplicado. Os principais compostos presentes no lixiviado, cuja quantificação tem grande importância, podem ser divididos em 4 categorias:

- Matéria orgânica dissolvida: quantificada em COT (carbono orgânico total), DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), ácidos graxos voláteis, ácidos húmicos e fúlvicos;
- Macropoluentes inorgânicos, como Nitrogênio (NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) Cálcio (Ca<sup>2+</sup>), Magnésio (Mg<sup>2+</sup>), Sódio (Na<sup>+</sup>), Potássio (K<sup>+</sup>), Cloro (Cl<sup>-</sup>) e Sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);
- Compostos orgânicos xenobióticos (XOCs): presentes em concentrações baixas. Englobam hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas provenientes de indústrias químicas.
- Metais pesados, como Cádmio (Cd<sup>2+</sup>), Chumbo (Pb<sup>2+</sup>), Níquel (Ni<sup>2+</sup>) e Zinco (Zn<sup>2+</sup>) que, embora devam ser sempre monitorados, em geral apresentam-se em concentrações baixas no lixiviado - em especial nos provenientes de aterros antigos, cujo pH elevado promove a precipitação dos mesmos.

A Tabela 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as características de lixiviados de algumas cidades brasileiras.

**Tabela 1** – Características de lixiviados de aterros sanitários de diferentes cidades do Brasil

Parâmetros	Unidade	Londrina (PR)	Belo Horizonte (MG)	Gramacho (RJ)	João Pessoa (PB)
Alcalinidade	mg L <sup>-1</sup>	2558-5395	672-8272	2800-24000	8200-14291
pH	-	-	8,0-8,6	7,7-9,1	8-8,6
Cor	uC	-	-	240-13400	-
DBO	mg L <sup>-1</sup>	42-248	20-260	118-857	3516-3760
DQO	mg L <sup>-1</sup>	931-3306	1504-3089	804-4255	3244-25478
NKT	mg L <sup>-1</sup>	458-1081	581-1716	420-3122	-
N-amoniaco	mg L <sup>-1</sup>	313-1110	527-1716	76-3565	1024-2738
Nitrito	mg L <sup>-1</sup>	-	-	0,02-2,4	176-288
Nitrato	mg L <sup>-1</sup>	-	-	0,1-6,2	7,7-13
Fósforo Total	mg L <sup>-1</sup>	1-3	11-38	14-60	23-23

\*Valores máximos e mínimos

Fonte: Lange e Amaral (2009)

Conforme a Tabela 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, as características na composição do lixiviado podem variar dentro de um mesmo aterro, evidenciando as dificuldades para que se estabeleça um método de tratamento que mantenha sua eficiência apesar dessas variações.

### 3.2 LEGISLAÇÃO VIGENTE

A natureza complexa do lixiviado formado pela biodegradação da fração orgânica de resíduos sólidos confere a este líquido um caráter altamente poluidor aos solos e águas superficiais e subterrâneas.

A poluição do solo é um fator de preocupação ambiental e de saúde pública, uma vez que o solo tem a capacidade de depurar e imobilizar as impurezas nele depositadas, atuando como um filtro. Mais além, os poluentes tendem a migrar através do solo e atingir os corpos d'água, tornando-se uma ameaça para os recursos hídricos. Tem-se então a atuação de órgãos ambientais no que diz respeito às exigências quanto ao tratamento e disposição final do lixiviado.

Atualmente não existe regulamentação específica quanto aos padrões de lançamento de lixiviado em corpos receptores, portanto faz-se uso de resoluções que abrangem efluentes em geral.

A Resolução CONAMA 357/2005, alterada pela 397/2008 e complementada pela 430/2011 estabelece que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstas no seu Artigo 34:

- O pH do efluente deve estar na faixa de 5 a 9;
- A temperatura deve ser inferior a 40°C, sem promover elevação superior a 3°C na zona de mistura do corpo receptor;
- A concentração de materiais sedimentáveis não deve exceder 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1h em cone Imhoff;
- Obedecer os padrões estabelecidos para lançamento de compostos inorgânicos, como mostra a Tabela ..

**Tabela 2** – Concentração máxima de alguns componentes presentes em efluentes para lançamento de acordo com a Resolução 430/2011

Parâmetros	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg L <sup>-1</sup> As
Bário Total	5,0 mg L <sup>-1</sup> Ba
Boro total	5,0 mg L <sup>-1</sup> B
Cádmio total	0,2 mg L <sup>-1</sup> Cd
Chumbo total	0,5 mg L <sup>-1</sup> Pb
Cianeto Total	1,0 mg L <sup>-1</sup> CN
Cobre Dissolvido	1,0 mg L <sup>-1</sup> Cu
Cromo Hexavalente	0,1 mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>6+</sup>
Cromo Trivalente	1,0 mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>3+</sup>
Estanho total	4,0 mg L <sup>-1</sup> Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg L <sup>-1</sup> Fe
Fluoreto total	10,0 mg L <sup>-1</sup> F
Manganês dissolvido	1,0 mg L <sup>-1</sup> Mn
Mercúrio total	0,01 mg L <sup>-1</sup> Hg
Níquel total	2,0 mg L <sup>-1</sup> Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg L <sup>-1</sup> N
Prata total	0,1 mg L <sup>-1</sup> Ag
Selênio total	0,3 mg L <sup>-1</sup> Se
Sulfeto	1,0 mg L <sup>-1</sup> S
Zinco total	5,0 mg L <sup>-1</sup> Zn

Quanto ao corpo receptor, são atribuídas classes aos recursos hídricos cujos padrões máximos de enquadramento são descritos nesta mesma resolução, na qual parâmetros como cor verdadeira, turbidez e outros, são limitados.

A questão da toxicidade é também abordada na resolução CONAMA 430/2011, que afirma que cabe ao órgão ambiental regional competente estabelecer os critérios de ecotoxicidade de forma que o efluente não cause ou possua potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Neste sentido a Resolução CEMA 70/09 estabelece ao estado do Paraná que testes de toxicidade para efluentes provenientes de aterro sanitário deverão ser realizados empregando organismos como a *Daphnia magna* e a *Vibrio fischeri*. Esta mesma resolução afirma que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos de água desde que obedeçam as seguintes condições e padrões estabelecidos:

- DBO<sub>5</sub>: 50 mg L<sup>-1</sup>
- DQO: 200 mg L<sup>-1</sup>
- Toxicidade aguda: FTd para *Daphnia magna*: 8 (12,5%)
- FTbl para *Vibrio fischeri*: 8 (12,5%)

Ainda a nível estadual, a Resolução conjunta N°01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA estabelece requisitos, critérios técnicos e procedimentos para impermeabilização de áreas destinadas a implantação de Aterros Sanitários visando à proteção e a conservação do solo e das águas subterrâneas. Segundo esta resolução, para o efluente gerado (lixiviado), deverá ser adotado o processo de recirculação para a massa de resíduo já existente, mantendo-se um sistema de tratamento em circuito fechado.

### 3.3 BIODegradabilidade

A biodegradabilidade, também chamada de nível de degradação biológica, é um dos principais parâmetros coletivos de classificação de lixiviados, pois fornece informações práticas sobre a eficiência do sistema de tratamento biológico. Este parâmetro é baseado essencialmente na relação DBO/DQO, a qual varia geralmente entre 0,05-0,8, sendo um indicativo da idade do aterro (ALVAREZ-VAZQUEZ *et al.*, 2004).

Lixiviados provenientes de aterros jovens são constituídos por alta carga orgânica proveniente da decomposição da matéria orgânica. Desta forma, a DBO destes resíduos tende a ser mais elevada em relação a lixiviados mais estabilizados, provenientes de aterros mais antigos. Alguns dos parâmetros e

compostos presentes são apresentados na Tabela 3, que mostra a variação em seus valores conforme as características do aterro no qual o lixiviado foi gerado (KURNIAWAN *et al.*, 2006; RENOUE *et al.*, 2008).

**Tabela 3** – Características do lixiviado em função da idade do aterro

	Recente	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<1	1 - 5	>5
pH	< 6,5	6,5 - 7,5	>7,5
DQO (mg/L)	10000	4000-10000	<4000
DBO/DQO	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos voláteis	5-30% AV + ác. Húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	Baixo-médio	-	Baixo
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa
NKT (g/L)	0,1-2	-	-
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	<40	-	>400

**Fonte:** Adaptado de Karniawan *et al.* (2006) e Renou *et al.* (2008)

Os aterros antigos, por sua vez, caracterizam-se por apresentar valores mais baixos de DBO, o que indica a presença de uma maior quantidade de compostos recalcitrantes. Esses compostos resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

A grande variabilidade da composição do lixiviado é problemática para os sistemas de tratamento, pois ocasiona em uma elevada instabilidade nos mesmos (FILHO, 2001). Para superar essas variações no seu comportamento, é necessário que o sistema de tratamento seja flexível o suficiente. Esta flexibilidade pode ser atingida pela combinação dos métodos físicos, químicos e biológicos mencionados (KOCHANY *et al.*, 2009).

Embora se busque por processos de tratamentos eficazes para todos os tipos de lixiviado, é importante ressaltar a influência das características particulares de lixiviados de aterros jovens e de estabilizados sobre estes processos, bem como as diferenças entre lixiviados de diferentes aterros e até mesmo as diferenças entre lixiviados de um mesmo aterro ao longo do ano.

### 3.4 TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O aspecto fundamental para o tratamento de qualquer efluente líquido é a definição do nível de tratamento e quais poluentes se deseja eliminar. Como já foi comentado, o lixiviado contém vários poluentes diferentes, o que pressupõe uma sequência de tratamentos, cada um deles com um objetivo definido ou mesmo um tratamento simplificado caso o corpo receptor e os órgãos ambientais assim o permitam.

#### 3.4.1 Remoção de Nitrogênio por Arraste de Ar e Precipitação Química

O Nitrogênio é um dos principais elementos presentes na Terra. Por fazer parte da constituição e metabolismo dos seres vivos e de compostos orgânicos, como proteínas, tem-se os compostos nitrogenados que estão presentes em grandes quantidades em águas residuárias em geral.

Sendo nutriente para algas e demais organismos, o nitrogênio tem o poder de causar o fenômeno de eutrofização de corpos d'água. Além disso, caso esteja em sua forma amoniacal, o nitrogênio torna-se bastante tóxico aos organismos aquáticos e aos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico.

Em lixiviados de aterros de resíduos sólidos, o nitrogênio predomina na forma amoniacal, na forma de bicarbonato de amônio e amônia livre, sendo esta última a principal responsável pelo caráter tóxico do efluente.

Em razão das problemáticas causadas pela presença de nitrogênio em lixiviado, estuda-se as principais formas de remoção deste composto por processos como o arraste de amônia, a remoção biológica e sua precipitação na forma de estruvita.

Em situações em que o lixiviado apresenta elevada concentração de Nitrogênio Amoniacal, o que pode prejudicar as etapas de tratamento posteriores, a técnica de arraste é bastante apropriada. Este processo é baseado na remoção de compostos presentes em meio líquido por meio de volatilização, permitida pela injeção de ar na solução através de difusores ou outros mecanismos de aeração, ou fazendo-se a movimentação da lâmina líquida, favorecendo assim a troca de gases.

Este processo se baseia na pressão parcial do gás amoníaco em relação à atmosfera adjacente. Assim, quando se diminui a pressão parcial do meio externo ao efluente, a tendência é que, na tentativa de restabelecer o equilíbrio, a amônia saia do meio líquido. Assim, o contato com o ar livre de amônia permite sua remoção do efluente em questão num processo baseado no Princípio de Le Châtelier.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), o processo de stripping pode remover até 95% do nitrogênio amoniacal, o qual se encontra entre um equilíbrio das formas iônica ( $\text{NH}_4^+$ ) e livre ( $\text{NH}_3$ ), conforme a Equação 1.



A forma livre do Nitrogênio amoniacal é a que pode ser removida por stripping. Assim, uma das condições necessárias para este processo é a elevação do pH e da temperatura do meio, de forma a deslocar o equilíbrio na direção da amônia livre, favorecendo sua remoção. Este equilíbrio entre as formas de Nitrogênio Amoniacal é expressa pela Equação 2

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}} \quad (2)$$

Na qual:

$[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$  = Concentração de N-amoniacal

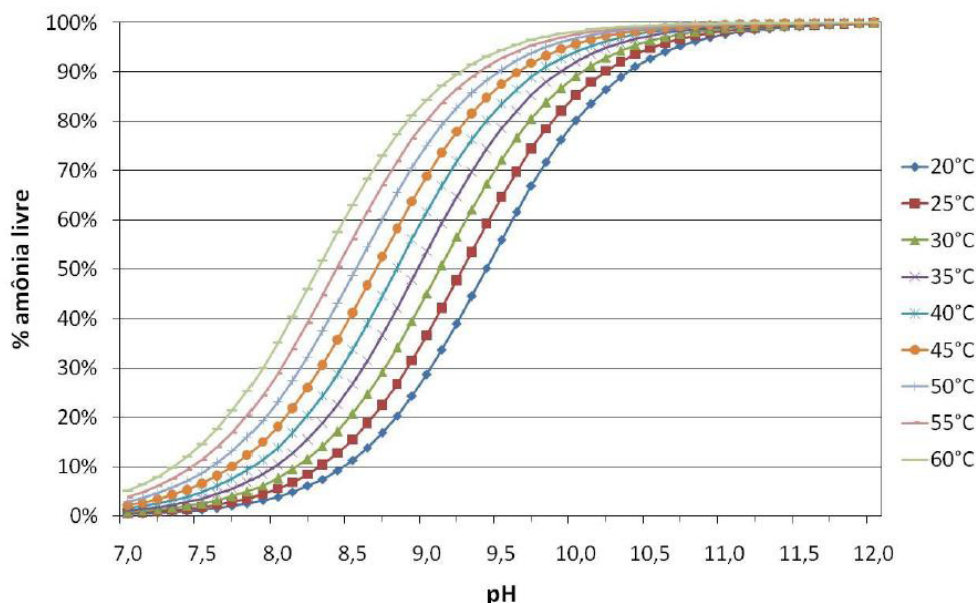
pKa = Constante de ionização máxima para a amônia

$\text{pKa} = 4 \times 10^{-8} \times T^3 + 9 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,0356 \times T + 10,072$

T= temperatura em °C.

Conforme mostrado por Hossaka (2008) (Figura 3), fica evidente a influência da elevação da temperatura e do pH sobre a forma de amônia livre, o que consequentemente facilita a sua remoção por arraste.

**Figura 3** – Porcentagem de amônia livre em função do pH, para diferentes faixas de temperatura.



Fonte: Hossaka (2008)

Em termos operacionais, a elevação da temperatura exige elevado consumo energético, aumentando o custo do processo. Por outro lado, alguns lixiviados de aterros de resíduos sólidos já apresentam valores elevados de pH, permitindo a aplicação do processo stripping sem gasto adicional com ajuste de pH.

Ozturk *et al.*, (2003) estudaram o stripping em béqueres de 1 L para sistema de aeração contínua e sem aeração, apenas com agitação mecânica. Foi observado que a remoção de amônia, de cerca de 20% em pH 10 e 11, atingiu até 72% com o aumento do pH para 12 quando o processo foi realizado com aeração, após 2 h. A agitação mecânica promoveu até 95% de remoção de amônia após 24 h quando se trabalhou com pH 12, sendo esta a melhor condição obtida no estudo.

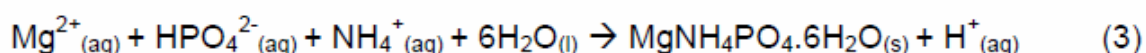
Moravia (2007) obteve remoção de até 98% da amônia utilizando 1L de lixiviado com pH ajustado para 11,5. As amostras foram submetidas à aeração ou agitação em equipamento jarteste por até 48 horas. Não houve diferença significativa na eficiência do processo quando se utilizou agitação ou aeração, ao passo que o tratamento sem ajuste de pH teve a remoção de amônia reduzida para uma média de 78%.

Hossaka (2008) avaliou a eficiência do stripping como pré-tratamento em sistema de tratamento biológico. Utilizando o pH natural do lixiviado (8,0 a 8,5), foi removido 30% do N-amoniaco em tanque de 1000 L com alimentação

contínua (TDH de 20 dias) e até 50% quando se trabalhou com alimentação intermitente em tanques de 250 L após 11 dias de *stripping*.

Apesar de sua simplicidade operacional e custos relativamente baixos, o processo tem como inconveniente, além da influência da temperatura e pH, a liberação de gases para a atmosfera. Por outro lado, devido à grande variação de vazão observada na produção de lixiviado ao longo do ano, torna-se quase obrigatória a construção de uma lagoa para regularizar o fluxo de tratamento. Desta forma, a lagoa de equalização pode também afetar o arraste.

Outra alternativa para a remoção de nitrogênio em meio líquido é a sua precipitação na forma de estruvita, um fosfato hidratado de amônio e magnésio que ocorre na forma de cristais brancos de acordo com a Equação 3:



Trata-se de um composto que contém cerca de 12,6% de P (27,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 5,7% de  $\text{NH}_4 - \text{N}$  e 9,9% de Mg (MÜNCH; BARR, 2001).

A facilidade de remoção da estruvita do meio líquido se baseia em sua baixa solubilidade ( $\text{pk}_s = 12,6$ ) (IACONI *et al.*, 2010). A eficiência da aplicação deste processo é dependente da proporção estequiométrica entre os íons componentes da estruvita.

A principal vantagem do processo está na possibilidade de uso da estruvita como fertilizante, sendo este um material passível de consumo posterior. Tem-se ainda a rapidez com que o processo é realizado em relação ao air stripping, o qual exige período de tempo mais extenso para a remoção de frações significativas de N-amoniaco. Esta diferença tem reflexos tanto no custo operacional quanto nas instalações necessárias para que o tratamento seja realizado. Além do maior gasto energético necessário para a realização do stripping, deve-se considerar o tempo de detenção do lixiviado a ser tratado, que por ser mais longo exige espaço e volume de tanques maiores para atender a demanda do afluente.

Por outro lado, a precipitação da estruvita tem desvantagens como as elevadas concentrações de sais remanescentes no lixiviado após a precipitação da estruvita. Tais sais podem comprometer processos de tratamento posteriores, como o processo biológico.

Kim *et al.* (2007) avaliaram o efeito da sequência de adição de reagentes e ajuste de pH, e o efeito da adição de estruvita pré-formada como material de partida na remoção de Nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. A maior remoção de N-amoniaco de concentração inicial de  $1380 \text{ mg L}^{-1}$  foi observada quando se obedeceu a ordem de adição Magnésio – Fosfato – Ajuste de pH.

Kochany *et al.* (2009) realizou um estudo comparativo da aplicação da precipitação da estruvita com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e do processo Fenton como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário. As elevadas concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $172 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $56 \text{ mg L}^{-1}$ ) no lixiviado favoreceram a aplicação da precipitação e do Fenton, respectivamente. Foram observadas remoções de DQO da ordem de 24% quando se utilizou a precipitação e de 66% para o Fenton. A remoção de nitrogênio amoniacal ocorreu apenas quando se utilizou a precipitação da estruvita, na qual o valor inicial de  $530 \text{ mg L}^{-1}$  diminuiu em 36% para este processo.

Iaconi *et al.* (2010) removeram até 67% do N-amoniaco com concentração inicial de  $2600 \text{ mg L}^{-1}$  utilizando  $\text{MgO}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% com relação molar 1:1:1. A baixa eficiência foi atribuída à baixa solubilidade do óxido. Ao dobrar a concentração molar do óxido de magnésio, a remoção atingiu 95%.

### 3.4.2 Tratamento Biológico

Os processos biológicos são os mais empregados para o tratamento de lixiviado. Embora existam situações em que são usados os sistemas anaeróbios, principalmente lagoas, sua eficácia é limitada devido às altas concentrações de N-amoniaco, que permanecem pouco alteradas após o tratamento. Os processos biológicos aeróbios são portanto mais eficazes, pois além de permitir diminuição parcial do nitrogênio amoniacal na amostra, por volatilização, também permite a oxidação do N-amoniaco, se forem aplicados para este fim. Os processos aeróbios em questão são as lagoas de estabilização aeróbias ou facultativas, lagoas aeróbias e lodos ativados.

O tratamento biológico realizado pelo processo de lodos ativados convencional é mundialmente aplicado para tratamento de efluentes. O lodo ativado é o suporte ao qual a biomassa em crescimento é aderida de forma a promover as reações microbiológicas de remoção de contaminantes. De acordo com Von

Sperling (2002), o sistema é baseado na mistura, agitação e aeração do efluente e do lodo ativado, promovendo a decomposição da matéria orgânica e de nutrientes pelo metabolismo das bactérias presentes no meio. Neste processo a massa biológica cresce e floclula, sendo continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica e nutrientes da fração líquida. A recirculação do lodo se destina a manter no tanque de aeração uma população de organismos dimensionada para consumir a matéria orgânica biodegradável. O sistema possui uma unidade de aeração seguida por uma unidade de separação sólido/líquido, de onde uma parcela do lodo separado é retornado ao tanque de aeração, como inóculo para o processo seguinte.

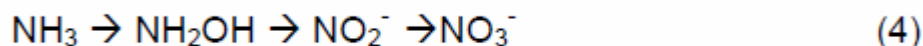
Conforme Von Sperling (2002), o sistema de operação do processo de lodos ativados com operação intermitente é centrado em um único reservatório, no qual vários processos e operações são realizados sequencialmente. O ciclo de tratamento por lodo ativado em batelada pode ser dividido em 5 etapas:

- Enchimento: Adição do afluente ao reservatório, o qual geralmente contém biomassa remanescente do ciclo anterior;
- Reação: Reações em condições aeróbias ou anóxicas e mistura da massa contida no reator;
- Decantação: Condições de repouso para separação de sólidos do efluente tratado;
- Descarte: O sobrenadante tratado é descarregado do reator como efluente;
- Repouso: Período entre descarte e enchimento; remoção de lodo ativado em excesso.

Em relação aos micro-organismos atuantes, as bactérias podem ser consideradas como a base do processo, sendo responsáveis pela estabilização da matéria orgânica e pela formação dos flocos do lodo ativado. No que diz respeito à remoção de nutrientes, as bactérias nitrificantes são as responsáveis pela oxidação biológica de amônia a nitrito e a nitrato, realizada por meio do processo de nitrificação-desnitrificação.

A nitrificação é o processo biológico aeróbio mediado por bactérias do gênero *Nitrossomonas* no qual o nitrogênio na forma amoniacal ( $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ ) é oxidado para as formas de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) em duas etapas utilizando o

O<sub>2</sub> como acceptor final de elétrons. O processo pode ser resumido conforme a Equação 4:



A desnitrificação, realizada pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*, consiste na conversão das formas oxidadas do nitrogênio (Nitrito e Nitrato) a formas reduzidas, em especial o nitrogênio molecular. Para esta etapa é necessária a presença de doadores de elétrons, os quais podem ser de origem orgânica ou inorgânica, correspondendo à desnitrificação heterotrófica e autotrófica, respectivamente (SOUZA, 2011).

A desnitrificação heterotrófica é mais largamente empregada em processos de tratamento de águas residuárias, de forma que a eficiência na remoção depende da razão DQO/N, pois o processo utiliza carbono orgânico como fonte de energia (PARK *et al.*, 2008). Desta forma, a desnitrificação exige a presença de fontes de carbono de origem orgânica, que podem ser provenientes da própria água residuária e do lodo ou adicionadas externamente. Embora seja a técnica mais empregada para remoção de nitrogênio, existem algumas desvantagens para sistemas que a adotam, como o fato de requerer a disponibilidade de alcalinidade e oxigênio no meio, necessidade de adição de doadores de elétrons orgânicos e geração considerável de lodo, implicando em altos custos (MORAES, 2009).

Deve-se ainda levar em consideração que a eficiência do tratamento biológico tende a ser menor para lixiviados de aterros estabilizados. Por apresentarem maior carga de compostos recalcitrantes são necessários tratamentos adicionais para a remoção suficiente dos contaminantes de forma a atingir os níveis aceitáveis dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela legislação vigente. Entre estes processos adicionais destaca-se o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação e a oxidação química, utilizando os reagentes de Fenton.

### 3.4.3 Tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação

Algumas características do lixiviado, como cor e DQO, não são removidas com o tratamento biológico, o que exige que um tratamento posterior seja aplicado. Uma das alternativas de tratamento para a remoção destes parâmetros em efluentes é a Coagulação-Floculação-Sedimentação, uma técnica muito utilizada no tratamento de águas residuárias cuja aplicação em lixiviados de aterro sanitário tem sido estudada.

A coagulação, realizada geralmente por sais de ferro ou de alumínio, tem como objetivo a aglomeração de partículas em suspensão ou em estado coloidal na água residuária. Este é um processo essencialmente químico, baseado nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva e que depende da concentração do metal e pH de coagulação (DI BERNARDO, 2005). Desta forma o processo consiste em neutralizar as forças elétricas superficiais e anular as forças repulsivas entre as partículas por meio da adição de produtos químicos específicos.

Uma vez neutralizadas as forças superficiais, o efluente é submetido a leve agitação de forma a facilitar o contato entre os flocos sem quebrá-los, caracterizando a etapa de floculação. Esta etapa é rápida e fundamentalmente física, a qual depende das demais características do meio, como o pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas, etc. (DI BERNARDO, 2005). Os flocos maiores formados podem então ser removidos por sedimentação ou flotação.

A eficiência do processo como um todo é determinada por parâmetros como a concentração de coagulante utilizada, bem como o pH da reação e a possível adição de agentes floculantes. Em geral, os coagulantes mais utilizados são o Hidróxi-cloreto de polialumínio (PAC), Sulfato de Alumínio, Sulfato Ferroso e Cloreto Férrico.

Tatsi *et al.* (2003) testaram o coreto férrico, sulfato de alumínio e hidróxido de cálcio como coagulantes e quatro polieletrólitos na coagulação-floculação como pré-tratamento de lixiviado estabilizado e lixiviado jovem. Ao utilizar dosagem de ferro de  $2 \text{ g L}^{-1}$  em pH 10 foi observada a remoção de até 80% da DQO quando se utilizou um lixiviado estabilizado, ao passo que apenas 35% da DQO foi removida ao se utilizar a amostra de lixiviado fresco.

Wang *et al.* (2002) testaram o cloreto férrico variando a dosagem de 100 a 1000 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e pH na faixa de 3 a 8. Obteve-se cerca de 25% de remoção de DQO e 60% da cor na dosagem de 1000 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>. Foi observado ainda que em valores de pH inferiores a remoção de cor atingiu cerca de 80%, ao passo que a remoção de DQO não foi significativamente alterada com a variação do pH. A desproporcionalidade entre a remoção de cor e DQO foi justificada pela complexidade do lixiviado que contém material conjugado ácido e básico que se tornam estruturas incolores que não precipitam sob as condições ácidas utilizadas no trabalho.

Felici (2010) avaliou a técnica de coagulação-floculação-sedimentação como alternativa de pós-tratamento de lixiviado estabilizado tratado biologicamente por processo de lodo ativado em batelada. Foram testados dois tipos de coagulantes químicos: o PAC – hidróxi-cloreto de poli alumínio e o cloreto férrico. Os melhores resultados obtidos para o PAC foram com a aplicação de 470,7 mg de Al<sup>3+</sup> em pH 4,9 obtendo-se remoções de cor verdadeira de 97% e DQO de 73%. Já para o cloreto férrico a melhor dosagem de coagulante foi de 400 mg Fe<sup>3+</sup> com pH 3,0.

#### 3.4.4 Processos Oxidativos Avançados

Os processos de oxidação avançados (POAs) como fotocatalise mediada por semicondutores, fotólise por peróxido de hidrogênio, processo com ozônio e Fenton são processos físico-químicos baseados na geração de radicais e reações subseqüentes, especialmente o radical hidroxila, ●OH, que destrói não seletivamente as substâncias tóxicas e refratárias por possuir potencial de oxidação relativamente alto de 2,8 V (LEGRINI *et al.*, 1993). Nestes processos de oxidação química, as reações quebram as moléculas orgânicas em pequenos fragmentos em virtude da mudança na estrutura e das propriedades químicas destas moléculas. Desta forma, os compostos de alta massa molar são transformados em compostos de baixa massa molar, convertendo estes compostos tóxicos em substâncias assimiláveis do ponto de vista biológico.

Assim, os POA freqüentemente são empregados em combinação com outras tecnologias de tratamento de águas residuárias como pré-tratamento ou como pós-tratamento (ARAUJO, 2008). O uso dos POAs juntamente com o

tratamento biológico, por exemplo, visa complementar a remoção de matéria orgânica recalcitrante, dependendo das características da água residuária.

Quando o efluente é parcialmente biodegradável, a utilização dos POAs como pré-tratamento visa aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica recalcitrante do efluente para posterior remoção, de forma mais econômica, no tratamento biológico. No caso de efluentes biodegradáveis os POAs podem ser precedidos por processos biológicos, sendo utilizados como pós-tratamento visando remover a DQO residual. Há ainda, casos de aplicação de POAs como intermediário entre dois tratamentos biológicos aeróbios. Desta forma, a oxidação avançada aumenta a biodegradabilidade do efluente e remove a matéria orgânica recalcitrante.

O uso destes processos tem como objetivo cumprir a legislação, cada vez mais exigente, assim como remover compostos tóxicos e persistentes, resultando na melhoria da qualidade do efluente final (PEREIRA, 2007).

A maioria dos processos oxidativos avançados combina um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou o ozônio ( $O_3$ ), catalisadores, como íons de metais de transição, semicondutores como dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), e irradiação, como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos.

A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma seqüência de reações químicas. O radical hidroxila possui um tempo de duração extremamente curto, sendo rapidamente reduzido a hidróxido ou combinado com íons  $H^+$  para produzir  $H_2O$  (ARAUJO, 2008). A Tabela 4 apresenta as principais vantagens e desvantagens específicas de cada POA.

**Tabela 4 – Vantagens e desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados**

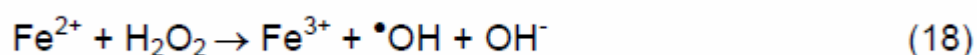
Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Ozônio	Excelente remoção de cor; Trata grandes volumes.	Alto custo de operação e investimento; produtos de oxidação desconhecidos;
Reagente Fenton	Rápida descoloração; Operação simples.	Limitado pelo pH do ácido e apresenta geração de lodo.
Fenton Heterogêneo	Rápida descoloração Menos susceptível a mudanças no pH; Não produz lodo.	Mecanismos ainda desconhecidos; Lixiviação do ferro presente no catalisador; Produtos de oxidação desconhecidos.
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV/Catálise	Boa remoção de cor; Forte oxidante; Eliminação de compostos orgânicos recalcitrantes	Alto custo de investimento e operação; Produtos de oxidação desconhecida.
Cloração	Baixo custo	Formação de produtos organoclorados

Fonte: Araújo, 2008.

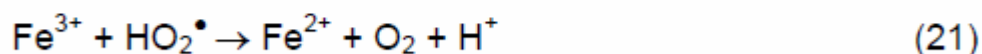
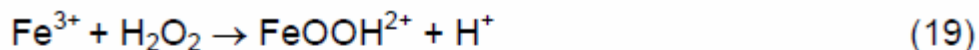
### 3.4.5 Processo Fenton e Foto-Fenton

O processo Fenton, outro exemplo de POA, foi descoberto por H. J. H. Fenton, em 1894, porém sua aplicação na oxidação de matéria orgânica passou a ser estudada apenas a partir da década de 60 (HUANG *et al.*, 1993). Esta técnica tem sido então bastante aplicada na remoção de contaminantes de meios aquáticos, especialmente aqueles contendo compostos recalcitrantes (DANTAS *et al.*, 2003) e tem-se mostrado eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes (MERIÇ *et al.*, 2004), fármacos (TROVÓ *et al.*, 2008) entre outros. O que torna o processo Fenton atrativo é seu baixo custo, se comparado aos outros POAs, além de possuir maior facilidade operacional.

Neste método, o radical hidroxila é produzido ao passo que um sal de ferro (II) é utilizado para decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio pela reação química apresentada na equação 18.



$\text{Fe}^{3+}$  pode reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  regenerando  $\text{Fe}^{2+}$  e dar seqüência à reação (19-21) (PÉREZ *et al.*, 2002; CARNEIRO *et al.*, 2007).



Quando o sistema for irradiado com luz UV, a velocidade de degradação de poluentes pode aumentar devido ao ataque direto à matéria orgânica.

Além da elevada carga orgânica, o lixiviado apresenta ainda altas concentrações de Nitrogênio na forma amoniacal e iônica, cuja remoção pelo processo Fenton tem sido alvo de alguns estudos. Cortez *et al.* (2009) não identificaram alterações na série nitrogenada no lixiviado após a aplicação do processo sob diferentes valores de pH. Resultados semelhantes foram obtidos por Wang *et al.* (2009).

Por outro lado, Lange *et al.* (2006) obtiveram até 85% de remoção de nitrogênio amoniacal de  $184 \text{ mg L}^{-1}$  quando se utilizou dosagens mais elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,4 \text{ g L}^{-1}$ ) e dosagens menores de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,9 \text{ g L}^{-1}$ ).

A eficiência do processo Fenton depende tanto da natureza do resíduo a ser tratado, como a estrutura química e a concentração dos contaminantes, quanto das condições operacionais em que é aplicado. Os principais parâmetros operacionais que influenciam a remoção de contaminantes no processo Fenton são o pH, a dosagem de Peróxido de Hidrogênio e do sal de Ferro, além da velocidade de agitação e temperatura em que a reação é processada. No caso do foto-Fenton, deve-se considerar, além dos anteriores, a intensidade da irradiação sobre o efluente.

#### 3.4.5.1 Características da água residuária

As particularidades na composição e características gerais dos efluentes em que o processo Fenton é aplicado devem ser consideradas para que

se atinja a eficiência requerida na remoção de poluentes. Compostos com ligações duplas, por exemplo, reagem rapidamente com radicais hidroxila, enquanto que compostos saturados são removidos com mais eficiência pela fotólise com UV.

O pH da solução é importante, pois além de controlar os equilíbrios de carbonato e bicarbonato, a concentração de radicais hidroxila é função do mesmo.

A turbidez e a cor da água residuária são fatores determinantes para os processos fotocatalíticos, pois interferem diretamente na passagem da luz pela água residuária e conseqüentemente na geração do radical hidroxila.

Além destes parâmetros, diversos outros compostos possivelmente presentes na água residuária podem afetar a eficiência dos POAs, tais como metais pesados, óleos, graxas e até mesmo carbonato, bicarbonato, nitrito e sulfito. Tais compostos acabam reagindo com os radicais hidroxila, atuando como sequestradores do mesmo e diminuindo a concentração disponível para que haja a degradação dos compostos recalcitrantes.

#### 3.4.5.2 Efeito do pH

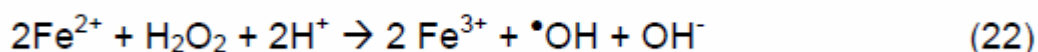
O pH do lixiviado é um parâmetro relacionado principalmente ao estado de oxidação em que o Ferro se encontra na solução, fator este que influencia diretamente na eficiência da geração de radicais hidroxila conforme as reações apresentadas no item anterior. A faixa ótima de pH para o processo é de 2,5 a 4,0 (LEGRINI *et al.*, 1993). Para valores de pH acima destes, o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , o qual pode precipitar na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . A Tabela 5 mostra a forma em que o catalisador se encontra em função do pH do meio.

**Tabela 5** – Formas do Ferro em função do pH do meio.

pH	Espécie predominante
0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

Adaptado: Nogueira *et al.* (2007); Neyens e Baeyens, (2003)

O pH tem efeito também sobre a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo necessário meio ácido para a produção suficiente de •OH, como mostra a Equação 22.



Além disso, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é instável em soluções alcalinas, de forma que o potencial padrão diminui com o aumento do pH (NEYENS & BAEYENS, 2003). Dados da literatura confirmam que valores de pH entre 2,5 e 4,0 geralmente correspondem à faixa ótima para a oxidação Fenton (ZHANG *et al.*, 2005; LAU *et al.*, 2002).

#### 3.4.5.3 Temperatura

De modo geral a temperatura tem efeito positivo sobre os POAs. Zhang *et al.* (2005) observou o aumento da remoção de DQO ao investigar o processo entre 13 e 37°C. No entanto, o efeito de temperaturas mais elevadas sobre o processo Fenton é baseado principalmente na decomposição do peróxido de hidrogênio, a qual é mais rápida a valores superiores a 40°C, levando à redução da eficiência do processo.

#### 3.4.5.4 Efeito da concentração de Ferro

A dosagem de Ferro é o principal parâmetro a que se atribui a divisão entre o processo de oxidação e o de coagulação. Admitindo-se que coagulação convencional envolve o uso de sais metálicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico e inclusive sulfato ferroso, o principal sal utilizado no processo Fenton, pode-se considerar que o processo Fenton abrange a atuação desses dois fenômenos.

De acordo com Neyens e Baeyens (2003), quando quantidade de Fe<sup>2+</sup> excede a de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o fenômeno predominante é o de coagulação, ao passo que quando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é superior, prevalece a oxidação.

Deve-se considerar ainda que, dependendo da concentração de ferro no efluente final, torna-se necessária a remoção deste reagente após o tratamento.

#### 3.4.5.5 Efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Observou-se na Equação 16 que a regeneração do Fe<sup>2+</sup> ocasiona na formação do radical hidroperoxila, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Este radical pode ainda ser gerado quando se utiliza um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o qual atua como um sequestrador de <sup>•</sup>OH, conforme a Equação 23.



Os radicais hidroperoxila gerado também possuem a capacidade de decompor contaminantes, no entanto, com menor potencial oxidativo em relação ao radical hidroxila, diminuindo a eficiência do processo (MALIK; SAHA, 2003).

Como pode ser observado pelas equações, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode atuar tanto como um iniciador na geração de <sup>•</sup>OH quanto como sequestrante deste radical, o que torna imprevisível a utilização de dosagens bem estabelecidas deste reagente.

A dosagem do oxidante é um parâmetro que exige cautela na aplicação do processo. Da mesma forma que uma quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muito pequena pode ser insuficiente para a geração de radical <sup>•</sup>OH, o excesso deste reagente pode ser prejudicial em virtude de sua atuação como sequestrador de <sup>•</sup>OH.

#### 3.4.5.6 Processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Conforme mencionado anteriormente, o processo Fenton pode ser aplicado a diferentes etapas e com finalidades específicas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, seja como pré-tratamento, como pós-tratamento ou como intermediário, visando aumentar a biodegradabilidade ou remover compostos recalcitantes (ARAUJO, 2008).

Morais e Zamora (2005) aplicaram o processo foto-Fenton e a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, visando o

aumento da biodegradabilidade para posterior tratamento biológico. Ao utilizar dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente, em pH 2,8, cerca de 58% da DQO foi removida, sendo que a elevação da dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $20 \text{ mg L}^{-1}$  não foi relevante na remoção de DQO. Já na fotólise, ao utilizar  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no pH natural do lixiviado (8,4) obteve-se até 56% de remoção de DQO. Por meio da Cromatografia de Permeação em gel estudou-se as alterações na distribuição do peso molecular dos componentes do lixiviado após os tratamentos e observou-se a fragmentação das moléculas de maior peso molecular em moléculas de menor peso após o tratamento fotoquímico. Ao submeter este efluente ao tratamento biológico até 90% da DQO foi removida após 72h, ao passo que o processo biológico aplicado ao lixiviado bruto removeu apenas 30% no mesmo período.

Iaconi et al. (2006) estudaram uma sequência de tratamento que envolvia uma etapa de remoção de Nitrogênio por precipitação de estruvita ( $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$  85%), uma etapa biológica realizada num biofiltro de biomassa granular (RSBBG), seguido pela oxidação usando ozônio ou processo Fenton visando a remoção de DQO recalcitrante. A formação do Fosfato de Amônia e Magnésio (PAM), removeu 96% do N-amoniaco ( $3,19 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizando a proporção  $\text{Mg:N:P} = 1,75:1:1$ , ao passo que o processo biológico removeu 80% da DQO inicial de  $23,2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e 92% do N-amoniaco inicial de  $128 \text{ mg L}^{-1}$ . Ao utilizar  $5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  obteve-se 85% de remoção da DQO inicial de  $4500 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  do lixiviado proveniente do biofiltro. Por outro lado, ao avaliar a ozonização, a remoção de DQO do mesmo lixiviado foi de apenas 33%.

A Tabela 6 apresenta algumas das condições operacionais e resultados obtidos para a aplicação do processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário.

**Tabela 6** – Condições experimentais e resultados obtidos na literatura para a aplicação do processo Fenton em lixiviado de aterro sanitário

Características do lixiviado (Tratamento combinado e DQO)	pH	Fonte de Ferro	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Remoção de DQO	Tempo de reação	Referência
PAM + RSBBG 4500 mg L <sup>-1</sup>	3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	5	1,5	85%	1h	DI IACONI <i>et al.</i> (2006)
Pré-tratamento 10748 – 12930 mg L <sup>-1</sup>	2,6-2,9	Ferro dissolvido no lixiviado	0,2-0,5 (excesso)	0,061	60% COT	5 dias (total)	VILAR <i>et al.</i> (2011)
Stripping 3000-4500 mg L <sup>-1</sup>	3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	20	20	60,80%	15 min	GUO <i>et al.</i> (2010)
Pré-tratamento 1000-3000 mg L <sup>-1</sup>	2,5	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	100	0,040	56,20%	30 min	ZHANG <i>et al.</i> (2005)
Pré-tratamento 1100-1300 mg L <sup>-1</sup>	3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	8,16	30-90	61%	2 h	DENG (2007)
Pré-tratamento 7587 – 8000 mg L <sup>-1</sup>	2,0-3,0	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,5-5,0	0,3-2,1	33% (82% com CAG)		KURNIAWAN & LO (2009)
SBR – Coagulação 600-700 mg L <sup>-1</sup>	5	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,18	6	56%	3 h	KURNIAWAN <i>et al.</i> (2006)
Biológico 1200-1500 mg L <sup>-1</sup>	3,5	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,713	0,875	72%	~3h	KHANG & HWANG (2000)
SBR 570-585 mg L <sup>-1</sup>	5,9	FeCl <sub>2</sub>	0,78	0,26	72%	5,52 h	HUOSHENG LI (2009)
Pré-tratamento 5200 mg L <sup>-1</sup>	2,8	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2	0,015	58%	60 min	MORAIS & ZAMORA (2005)
Pré-tratamento 743 mg L <sup>-1</sup>	3	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	12	4	46%	40 min	CORTEZ <i>et al.</i> (2011)
Pré-tratamento 3300-4400 mg L <sup>-1</sup>	3-3,5	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	15	2	58%	60 min	PRIMO <i>et al.</i> (2008)
		FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O/UV			77%		
		CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	15	1	64%		
		CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O/UV			62%		

### 3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial de experimentos é uma técnica de análise de dados que permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis a partir de um número reduzido de experimentos. A partir dela é possível estimar os efeitos de diversos fatores, bem como as suas interações sobre a variável resposta, pois são analisadas todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável de influência. As interações entre os fatores são a principal componente do processo de otimização (BUTTON *et al.*, 2005).

De um modo geral o planejamento fatorial é composto por *fatores*, que são as variáveis em estudo, e os *níveis*, que representam as condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+). O planejamento é geralmente representado por b<sup>k</sup>, no qual *k* representa o número de fatores e *b* o número de níveis escolhidos.

As análises dos resultados obtidos são realizadas a partir de um modelo estatístico (Equação 24):

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k \quad (24)$$

sendo  $b_0, b_1, \dots, b_k$  efeitos de cada fator na resposta. Tais efeitos correspondem à mudança ocorrida na resposta ao alterar o nível baixo para o nível alto. O efeito principal é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

A aplicação do planejamento fatorial tem sido muito observada em diversas áreas da atividade científica. O seu emprego permite que se determine os fatores e suas combinações que exerçam maior influência no desempenho de determinado processo experimental. Deste modo, é possível reduzir tempo e custo operacional, elevando o rendimento de processos a partir das respostas obtidas por meio do planejamento fatorial.

Moravia (2010) empregaram inicialmente a técnica de delineamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  na análise dos fatores concentração de  $H_2O_2$ , proporção  $H_2O_2:Fe^{2+}$ , pH, velocidade de mistura ( $V_m$ ) e tempo de reação ( $t$ ). Os resultados permitiram identificar as variáveis de maior influência sobre as respostas analíticas (remoção de DQO e geração de lodo), levando a novos planejamentos visando otimizar o processo Fenton. Observou-se que a concentração de  $H_2O_2$ , a concentração de Fe e o pH apresentaram maior influência sobre a remoção de DQO, ao passo que em termos de geração de lodo apenas os fatores velocidade de mistura e tempo de reação tiveram significância no processo.

A partir da ferramenta de delineamento central de composto rotacional (DCCR)  $2^4$  aliada a metodologia de superfície de resposta, Li *et al.* (2010) avaliaram o efeito do pH, concentração de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  e do tempo de reação sobre as variáveis dependentes remoção de cor e DQO. Um total de 30 experimentos foram realizados, por meio dos quais o modelo estatístico indicou grande influência da concentração de  $H_2O_2$  sobre a remoção de DQO, ao passo que a remoção de cor foi mais afetada pela concentração de  $Fe^{2+}$ .

Primo *et al.* (2008) utilizaram um planejamento fatorial  $2^4$  na avaliação das variáveis  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e UV sobre a variável resposta remoção de DQO no processo Fenton. Além do parecer quantitativo referente as dosagens de reagentes, foi possível avaliar qualitativamente o efeito da presença ou ausência da irradiação UV, permitindo estabelecer uma comparação entre o processo Fenton e o foto-Fenton.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 LIXIVIADOS

Neste trabalho foram utilizados lixiviados provenientes de dois aterros, o de Rolândia e o de Londrina. O lixiviado de Londrina foi usado durante vários anos para as pesquisas desenvolvidas pelo grupo de Saneamento da UEL. Porém, com sua desativação em 2010, o aterro controlado de Londrina apresentou problemas no sistema de drenagem, o que inviabilizou a obtenção do lixiviado. Por esta razão este trabalho foi iniciado com amostras do aterro sanitário de Rolândia, localizado a aproximadamente 20 km de Londrina. Posteriormente, o sistema de drenagem do aterro de Londrina foi recuperado, o que permitiu a coleta de amostras deste lixiviado.

Ambos os aterros são localizados no norte do Paraná, em região de clima subtropical úmido, com temperatura média anual de 22,5 °C (MARINGONDA, 2008). Nos aterros são dispostos apenas os resíduos da Classe II-A, não inertes e Classe II-B, inertes conforme a classificação da NBR 10004 da ABNT (2004).

O Aterro Municipal de Rolândia, localizado nas proximidades do distrito de São Martinho, iniciou suas atividades em março de 2003. Recebe resíduos sólidos de Rolândia e região que abrange uma população de cerca de 60 mil habitantes.

O Aterro do Município de Londrina teve início de operação no ano de 1974, recebendo resíduos sólidos urbanos, hospitalares, de podas de árvores e entulhos, até o ano de 2001, quando passou a ser um aterro controlado. Este aterro está situado na região sudeste do município, a 9 km do centro com uma área aproximada de 9,23 ha e foi desativado em setembro de 2010.

A Tabela 7 apresenta as características dos lixiviados brutos dos dois aterros.

**Tabela 7** – Valores obtidos para os parâmetros de caracterização dos lixiviado brutos provenientes dos aterros de Rolândia e Londrina em estudo no período de 2011 a 2012.

Parâmetro	Unidade	Min-Max (Rolândia)	Min-Max (Londrina)
pH	-	9,0-9,1	8,9-9,2
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	4220-4254	7580-7671
Temperatura	°C	19-20	23-24
Oxigênio dissolvido	mg O <sub>2</sub> /L	0,85-0,87	0,90-0,97
Cor verdadeira	uH	3800-4000	4700-4710
N-amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> /L	825-859	1407-1413
NKT	mg N-NH <sub>3</sub> /L	985-997	1515-1527
Nitrito	mg N-NO <sub>2</sub> /L	0,1	0,2
Nitrato	mg N-NO <sub>3</sub> /L	-	-
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	41-48	342-368
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	1800-1819	3525-3757
ST	mg/L	6550-6562	8750-8760
STV	mg/L	5114-5122	6242-6270
STF	mg/L	1436-1440	2480-2518
SST	mg/L	75-78	145-155
SSV	mg/L	12-16	15-27
SSF	mg/L	65-66	121-137

O lixiviado foi coletado por meio de caminhões tanque e armazenado em tanque de fibra de vidro de 5 mil Litros localizado no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como mostra a Figura 4.

**Figura 4** – Tanque de Armazenamento de Lixiviado de Aterro Sanitário



Fonte: A autora

A caracterização foi realizada antes e após cada etapa do processo de tratamento, de acordo com os métodos analíticos descritos em APHA, AWWA,

WEF (2005) exceto pelo parâmetro nitrato, o qual seguiu o método estabelecido por Cataldo (1975), conforme a Tabela 8.

**Tabela 8** – Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização dos lixiviados

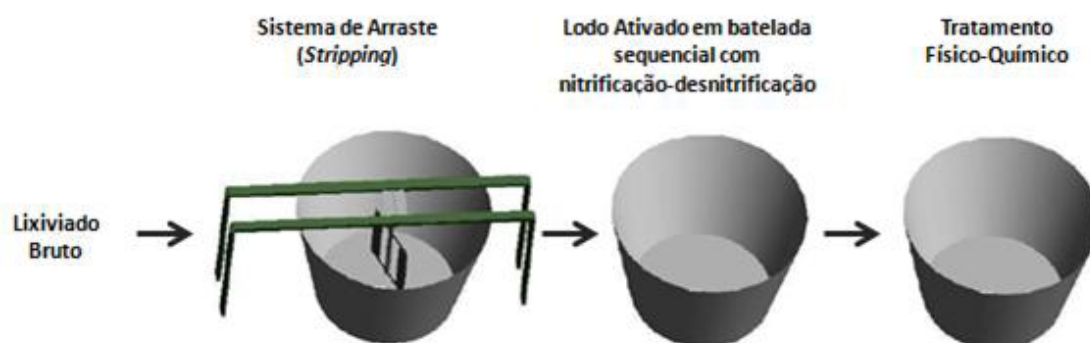
Parâmetro	Standard Methods*	Método
pH	-	Método potenciométrico
Alcalinidade	2320 B	Método titulométrico
Sólidos Totais	2540 B	Sólidos totais secos a 103-105°
Sólidos Suspensão	2540 E	Sólidos Voláteis a 550°C
Sólidos sedimentáveis	2540 F	Método do cone de Imhoff
N-amoniacal	4500-NH <sub>3</sub> B e C	Destilação e titulação
NKT	4500-Norg B	Macro-Djedhal
Nitrito	4500NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B	Método colorimétrico
Nitrato	-	Método do ácido salicílico
DQO	5220 C	Método do refluxo fechado
DBO	5210 B	Teste de DBO 5 dias
Cor Verdadeira	2120 C	Método espectrofotométrico (405 nm)
Oxigênio Dissolvido	4500 C	Método eletrométrico (oxímetro)

\*APHA, AWWA, WEF (2005)

#### 4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

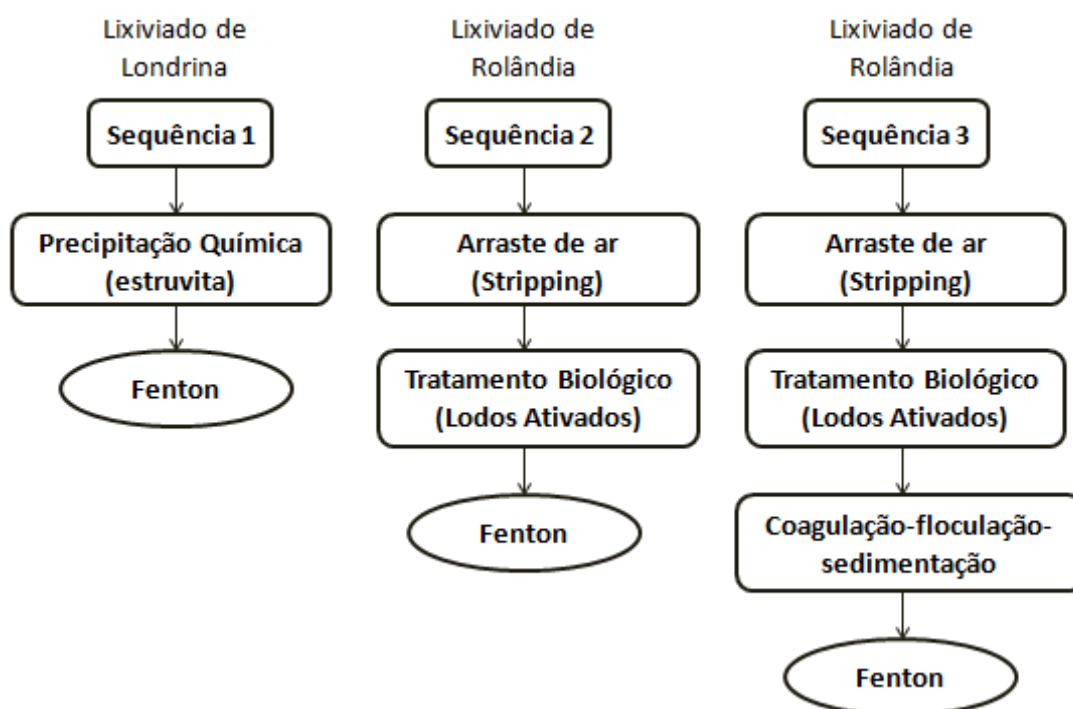
Desde 2002 o grupo de pesquisas de saneamento da UEL desenvolve trabalhos voltados para o tratamento de lixiviado, sendo que a sequência apresentada na Figura 5 já foi objeto de trabalhos anteriores.

**Figura 5** – Sequência de tratamento de lixiviado instalado no Laboratório de Saneamento da UEL



A aplicação do processo Fenton no tratamento dos lixiviados provenientes dos aterros de Rolândia – PR e de Londrina PR foi dividida nas seguintes etapas:

**Figura 6** – Fluxograma das linhas de aplicação do processo Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário



#### 4.2.1 Sequência de Tratamento

O tratamento por *stripping* de amônia e tratamento biológico por lodos ativado tem sido estudado pelo grupo de pesquisa da UEL, por isso foram realizados em escala piloto nas dependências do Laboratório de Hidráulica e Saneamento da instituição. Os demais tratamentos – precipitação de estruvita, tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação e o processo Fenton - foram realizados em escala de bancada.

O sistema de arraste (*stripping*) foi realizado em dois tanques de capacidade volumétrica de 1,0 m<sup>3</sup> providos de sistema de agitação com paletas verticais em aço inoxidável e polipropileno e controle de agitação com moto redutor e inversor de frequência, conforme apresentado na Figura 7.

**Figura 7 – Tanque de Stripping de Amônia**

Fonte: Do Autor (2012)

O processo foi mantido até que a concentração de N-amoniaco fosse reduzida a cerca de 40% do seu valor inicial, resultando em concentração da ordem de  $325 \text{ mg L}^{-1}$ . O efluente proveniente deste processo foi acumulado e submetido posteriormente ao processo biológico por Lodos Ativos.

O tratamento biológico de lodo ativado com nitrificação e desnitrificação foi realizado em duas etapas. A fase aeróbia, cujo objetivo é a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito, foi realizada em reator provido de sistema de injeção de ar (Figura 8). A duração desta etapa foi referente à redução completa de N-amoniaco a nitrito.

A etapa seguinte, a fase anóxica, que visa a desnitrificação, foi realizada por via curta mediante adição de etanol como fonte de carbono para remoção de nitritos e nitratos. O cálculo do volume de etanol a ser adicionado foi realizado em função da relação entre o consumo de DQO e a remoção de nitritos e nitratos. Esta etapa foi finalizada após a redução total de nitritos e nitratos a Nitrogênio molecular.

**Figura 8 – Reator Biológico na Fase Aeróbia e Fase Anóxica**

Fonte: O autor (2012)

O efluente proveniente desta etapa foi acumulado e submetido a dois pós-tratamentos: ao processo Fenton (Sequência 2) e ao tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (Sequência 3)

O tratamento do lixiviado por coagulação-floculação-sedimentação foi realizado em equipamento de reatores estáticos, Jarteste, em escala de bancada (Nova Ética – 218/6LDBE).

Utilizou-se o Cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) como coagulante e os ajustes de pH foram realizados com soluções de Ácido clorídrico (HCl 20%) e Hidróxido de sódio (NaOH 5N).

Estudos anteriores (FELICI, 2010) mostraram que não houve influência das variáveis Gradiente de velocidade de mistura rápida e Gradiente de velocidade de floculação quando se analisou a remoção de cor e DQO de lixiviados com características semelhantes. Desta forma, os ensaios foram realizados sob condições fixas destas variáveis: Gradiente médio de velocidade de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) e Gradiente médio de velocidade de floculação ( $G_{floc}$ ) foram mantidos em  $600 \text{ s}^{-1}$  e  $20 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente; o tempo médio de mistura rápida ( $T_{mr}$ ) foi de 1 min e o tempo médio de floculação ( $T_{floc}$ ) foi de 20 min. As variáveis independentes estudadas foram apenas a concentração de coagulante e o pH de coagulação. Foi aplicada a técnica de planejamento fatorial de experimentos a fim de se otimizar os ensaios em bancada utilizando-se como variáveis respostas a porcentagem de remoção de cor verdadeira e a porcentagem de remoção de DQO. Foram realizados 2 planejamentos, sendo que o inicial é apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9** – Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação do processo de Coagulação-floculação-Sedimentação

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de coagulante ( $\text{mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ )	300	400	500
pH	4,0	5,0	6,0

A partir deste, foram realizados os 12 experimentos, conforme a Tabela 10.

**Tabela 10** – Delineamento dos experimentos realizados no planejamento inicial utilizando as variáveis independentes dosagem de coagulante e o pH de coagulação.

Ensaio	Variáveis		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de Coagulante (mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	pH	Dosagem de Coagulante (mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	pH
1	300	4,0	-1	-1
2	300	6,0	-1	+1
3	500	4,0	+1	-1
4	500	6,0	+1	+1
5	260	5,0	-1,4	0
6	540	5,0	+1,4	0
7	400	3,6	0	-1,4
8	400	6,4	0	+1,4
9	400	5,0	0	0
10	400	5,0	0	0
11	400	5,0	0	0
12	400	5,0	0	0

Determinados os resultados do primeiro planejamento, um novo planejamento foi realizado, conforme as Tabela 11 e 12.

**Tabela 11** – Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para otimização da aplicação da Coagulação-Floculação-Sedimentação

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de coagulante (mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	150	250	350
pH	4,0	5,0	6,0

**Tabela 12** – Delineamento dos experimentos realizados no segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes a dosagem de coagulante e o pH de coagulação

Ensaio	Variáveis		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de Coagulante (mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	pH	Dosagem de Coagulante (mg Fe <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	pH
1	150	4,0	-1	-1
2	150	6,0	-1	+1
3	350	4,0	+1	-1
4	350	6,0	+1	+1
5	250	5,0	0	0
6	250	5,0	0	0

Após os planejamentos, foram realizados 4 ensaios direcionados a determinar as condições ótimas, a partir dos quais foi possível encontrar a melhor condição que alia a maior remoção de DQO, cor verdadeira e a relação custo-benefício.

Com a melhor condição obtida, foi produzido e acumulado lixiviado em volume suficiente para a aplicação do processo Fenton como pós-tratamento. Este mesmo ponto foi ainda utilizado com a finalidade de realizar o estudo comparativo entre o processo Fenton e o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

#### 4.2.2 Tratamento com Processo Fenton

Os ensaios referentes ao processo Fenton foram realizados em escala de bancada em equipamento Jarteste. O processo foi empregado em 3 etapas diferentes do tratamento do lixiviado de aterro sanitário: como pré-tratamento, conjugado à remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação de estruvita (Sequência 1); após o tratamento biológico por lodos ativados preliminarmente submetido ao arraste de amônia (Sequência 2); como pós-tratamento do lixiviado tratado por arraste de amônia, lodos ativados e processo de coagulação-floculação-sedimentação (Sequência 3). Em todas as situações o pH inicial do lixiviado foi ajustado com soluções de  $H_2SO_4$  (5N e 50% v/v) e NaOH (5N). Na sequência foram adicionados os reagentes de Fenton na ordem  $FeSO_4$  seguido por  $H_2O_2$  e de agitação a 100 rpm por 60 min.

Após estes procedimentos, uma parcela do lixiviado tratado foi coletada para análises sem neutralização. O efluente foi deixado em repouso para sedimentação por 30 min. Posteriormente as amostras foram neutralizadas com NaOH 5N, submetidas as análises de DQO e demais parâmetros e filtradas em membrana de 0,45  $\mu m$  de ester de celulose para as análises de cor verdadeira. O peróxido de hidrogênio residual foi determinado pelo método iodométrico, visando eliminar sua interferência no valor de DQO. Por este método, a DQO do Peróxido de Hidrogênio é determinada pela Equação 25 e na sequência, este valor é descontado da DQO total da amostra (Equação 26) (KANG *et al.*, 1999).

$$DQO_{H_2O_2} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,4706 [H_2O_2] - 4,06 \times 10^5 [H_2O_2]^2 \quad (25)$$

$$DQO_{\text{amostra}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = DQO_{\text{medida}} - DQO_{H_2O_2} \quad (26)$$

#### 4.2.2.1 Processo Fenton como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário – sequência 1

O estudo do processo Fenton como pré-tratamento consistiu na sua aplicação ao lixiviado previamente submetido à remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação na forma de estruvita. A Tabela 13 apresenta o planejamento experimental inicial referente a esta linha.

**Tabela 13** –Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita.

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1000	2000	3000
Dosagem de Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	200	400	600
pH	3,0	4,0	5,0

A primeira técnica utilizada foi um planejamento 2<sup>3</sup>, com duas repetições no ponto central, gerando 10 experimentos. O delineamento do mesmo pode ser visualizado na Tabela 14.

**Tabela 14** – Delineamento dos experimentos realizados no primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup>

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	1000	200	3,0	-1	-1	-1
2	3000	200	3,0	+1	-1	-1
3	1000	600	3,0	-1	+1	-1
4	3000	600	3,0	+1	+1	-1
5	1000	200	5,0	-1	-1	+1
6	3000	200	5,0	+1	-1	+1
7	1000	600	5,0	-1	+1	+1
8	3000	600	5,0	+1	+1	+1
9	2000	400	4,0	0	0	0
10	2000	400	4,0	0	0	0

Após a interpretação dos resultados, tendo como variável resposta a remoção de DQO, foi realizado um novo planejamento experimental visando otimizar a variável resposta mantendo as mesmas 3 variáveis utilizadas, conforme a Tabela 15.

**Tabela 15** – Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita.

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2000	3000	4000
Dosagem de Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	400	600	800
pH	2,5	3,0	3,5

O delineamento dos experimentos para o segundo planejamento são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16** – Delineamento dos experimentos realizados para o segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup>

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	2000	400	2,5	-1	-1	-1
2	4000	400	2,5	+1	-1	-1
3	2000	800	2,5	-1	+1	-1
4	4000	800	2,5	+1	+1	-1
5	2000	400	3,5	-1	-1	+1
6	4000	400	3,5	+1	-1	+1
7	2000	800	3,5	-1	+1	+1
8	4000	800	3,5	+1	+1	+1
9	3000	600	3,0	0	0	0
10	3000	600	3,0	0	0	0

Na sequência, realizou-se o terceiro planejamento, ainda mantendo as três variáveis estudadas, como mostram as Tabelas 17 e 18.

**Tabela 17** – Variáveis e níveis definidos para o terceiro planejamento para otimização do processo Fenton como pré-tratamento após remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação da estruvita.

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	750	1000	1250
Fe <sup>2+</sup>	600	800	1000
pH	3,0	3,5	4,0

**Tabela 18** – Delineamento dos experimentos realizados para o terceiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup>

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	750	600	3,0	-1	-1	-1
2	1250	600	3,0	+1	-1	-1
3	750	1000	3,0	-1	+1	-1
4	1250	1000	3,0	+1	+1	-1
5	750	600	4,0	-1	-1	+1
6	1250	600	4,0	+1	-1	+1
7	750	1000	4,0	-1	+1	+1
8	1250	1000	4,0	+1	+1	+1
9	1000	800	3,5	0	0	0
10	1000	800	3,5	0	0	0

#### 4.2.2.2 Processo Fenton aplicado após tratamento biológico do lixiviado – sequência 2

A possibilidade de aplicação do processo Fenton como substituto ao tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação foi analisado a partir do planejamento fatorial apresentado nas Tabelas 19 e 20.

**Tabela 19** – Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para a otimização da aplicação do processo Fenton após tratamento biológico

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1000	1500	2000
Dosagem de Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	100	300	500
pH	3,0	4,0	5,0

**Tabela 20** – Delineamento dos experimentos referentes ao primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup> para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico.

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	1000	100	3,0	-1	-1	-1
2	2000	100	3,0	+1	-1	-1
3	1000	500	3,0	-1	+1	-1
4	2000	500	3,0	+1	+1	-1
5	1000	100	5,0	-1	-1	+1
6	2000	100	5,0	+1	-1	+1
7	1000	500	5,0	-1	+1	+1
8	2000	500	5,0	+1	+1	+1
9	1500	300	4,0	0	0	0
10	1500	300	4,0	0	0	0

Em função dos resultados encontrados, um segundo planejamento foi realizado utilizando as mesmas variáveis, conforme as Tabelas 21 e 22.

**Tabela 21** – Variáveis e níveis definidos para o segundo planejamento para a otimização do processo Fenton após tratamento biológico

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	800	1000	1200
Dosagem de Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	400	500	600
pH	3,0	3,5	4,0

**Tabela 22** – Delineamento dos experimentos realizados para o segundo planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup> para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico.

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	800	400	3,0	-1	-1	-1
2	1200	400	3,0	+1	-1	-1
3	800	600	3,0	-1	+1	-1
4	1200	600	3,0	+1	+1	-1
5	800	400	4,0	-1	-1	+1
6	1200	400	4,0	+1	-1	+1
7	800	600	4,0	-1	+1	+1
8	1200	600	4,0	+1	+1	+1
9	1000	500	3,5	0	0	0
10	1000	500	3,5	0	0	0

Baseado nos resultados, observou-se que valor do pH inicial do lixiviado em 4,0 favoreceu o processo. Assim este valor foi fixado e realizou-se então um delineamento central composto rotacional (DCCR) do tipo  $2^2$  com duas repetições no ponto central, conforme as Tabelas 23 e 24.

**Tabela 23** – Variáveis e níveis definidos para o terceiro planejamento para a otimização do processo Fenton aplicado após tratamento biológico

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	800	1000	1200
Dosagem de $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	500	600	700

**Tabela 24** – Delineamento dos experimentos realizados para o terceiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{mg L}^{-1}$  para o processo Fenton aplicado após tratamento biológico.

Ensaio	Variáveis		Variáveis Codificadas	
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	600	500	-1	-1
2	800	500	+1	-1
3	600	700	-1	+1
4	800	700	+1	+1
5	560	600	-1,4	0
6	840	600	+1,4	0
7	700	460	0	-1,4
8	700	740	0	+1,4
9	700	600	0	0
10	700	600	0	0

#### 4.2.2.3 Processo Fenton como pós-tratamento do lixiviado – sequência 3

Esta fase do trabalho consistiu em aplicar o processo Fenton como pós-tratamento do lixiviado, visando a remoção da DQO residual. Para estes ensaios o lixiviado foi previamente tratado pela combinação de Stripping de amônia, processo biológico por lodos ativados e físico-químico por Coagulação-Floculação-Sedimentação.

As Tabelas 25 e 26 apresentam os valores das variáveis estudadas para a otimização do processo Fenton como pós-tratamento de lixiviado.

**Tabela 25** – Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação do processo Fenton após tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	500	750	1000
Dosagem de Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	50	100	150
pH	3,0	4,0	5,0

**Tabela 26** – Delineamento dos experimentos realizados para o primeiro planejamento fatorial utilizando como variáveis independentes o pH inicial do lixiviado e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup> para o processo Fenton após Coagulação-Floculação-Sedimentação

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
1	500	50	3,0	-1	-1	-1
2	1000	50	3,0	+1	-1	-1
3	500	150	3,0	-1	+1	-1
4	1000	150	3,0	+1	+1	-1
5	500	50	5,0	-1	-1	+1
6	1000	50	5,0	+1	-1	+1
7	500	150	5,0	-1	+1	+1
8	1000	150	5,0	+1	+1	+1
9	750	100	4,0	0	0	0
10	750	100	4,0	0	0	0

Após as análises dos resultados, foram realizados mais cinco experimentos visando avaliar as melhores condições experimentais (Tabela 27).

**Tabela 27** – Experimentos adicionais para a aplicação do processo Fenton após tratamento por Coagulação-Floculação-Sedimentação

Ensaio	Variáveis		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH
11	1000	50	4,0
12	1000	25	4,0
13	1500	40	4,0
14	1500	50	4,0
15	1000	100	4,0

#### 4.2.3 Precipitação química do nitrogênio amoniacal

Os estudos da remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação foram realizados a partir de resultados encontrados na literatura e testes preliminares realizados no laboratório.

Os ensaios de precipitação foram realizados em escala de bancada em equipamento de reatores estáticos, Jarteste (Nova Ética – 218/6LDBE).

Inicialmente foram realizados testes envolvendo as melhores condições encontradas para lixiviados semelhantes ao envolvido neste trabalho. As proporções e os reagentes utilizados são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada**.Tabela 28.

**Tabela 28** –Relação de reagentes utilizados nos testes preliminares para a precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita

Combinação Utilizada	Mg <sup>2+</sup> :NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	1:1:1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	1:1:1,5
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1:1:1
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1:1:1,5
MgO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	1:1:1
MgO + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	1:1:1,5

A partir dos resultados obtidos, foi estabelecido para todos os experimentos o uso de fosfato de sódio dibásico dodeca hidratado (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O) como fonte de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e de sulfato de magnésio hepta hidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) como fonte de Mg<sup>2+</sup>. Para a determinação da proporção entre o Mg<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foi realizado um planejamento fatorial no qual a proporção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi fixada em 1, conforme a Tabela 29.

**Tabela 29** –Variáveis e níveis estabelecidos do planejamento fatorial para estudo qualitativo dos íons envolvidos na precipitação química de estruvita

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
Proporção Mg <sup>2+</sup>	0,5	1	1,5
Proporção PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,5	1	1,5

O delineamento experimental é apresentado na Tabela 30.

**Tabela 30** –Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes a proporção de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$  na remoção de Nitrogênio amoniacal por precipitação na forma de estruvita

Ensaio	Variáveis		Variáveis Codificadas	
	$Mg^{2+}$	$PO_4^{3-}$	$Mg^{2+}$	$PO_4^{3-}$
1	0,5	0,5	-1	-1
2	1,5	0,5	+1	-1
3	0,5	1,5	-1	+1
4	1,5	1,5	+1	+1
5	1,0	1,0	0	0
6	1,0	1,0	0	0

De acordo com os resultados, levando-se em consideração a eficiência de remoção aliada ao custo-benefício, foi adotada a proporção  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  igual a 1:1:1.

A sequência de adição de reagentes/ajuste de pH obedeceu a ordem  $PO_4^{3-} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow$  ajuste de pH para 9,0 utilizando NaOH (DINIZ, 2010). O lixiviado e reagentes foram submetidos a agitação de 200 rpm por 15 min, seguido por um período de 30 min para sedimentação da estruvita formada.

O efluente proveniente da melhor condição estabelecida para remoção de nitrogênio amoniacal foi acumulado para tratamento posterior por processo Fenton.

#### 4.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Os resultados foram analisados após cada etapa do planejamento fatorial utilizando o programa Statistica 8.0. Para tal foi avaliada a porcentagem de remoção de DQO por meio da análise do modelo matemático obtido e da superfície de contorno para esta variável resposta.

Este programa permitiu a análise dos efeitos de cada variável estudada (pH, concentrações de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ) e da interação entre elas sobre a variável resposta, remoção de DQO.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

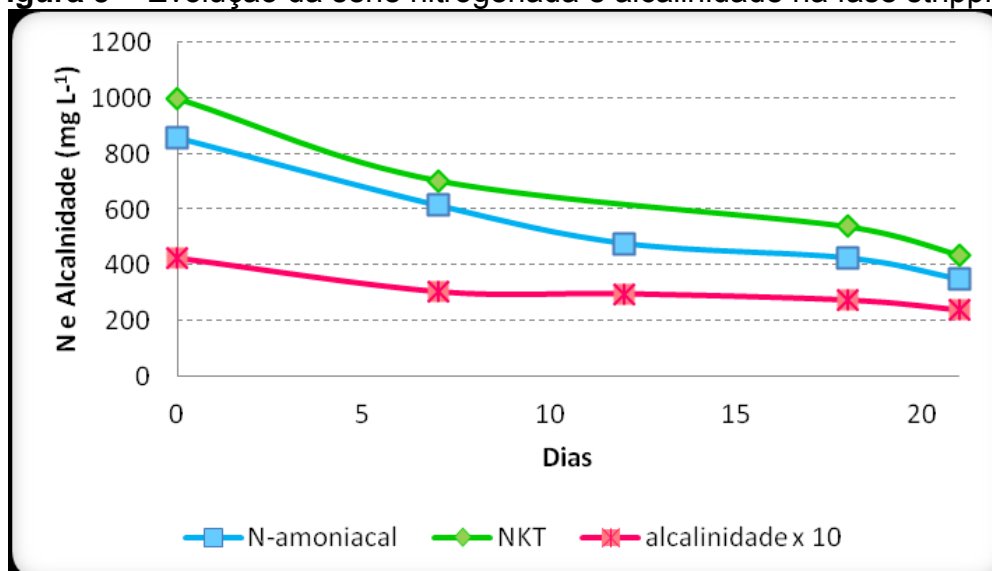
### 5.1 SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO

Os principais resultados deste trabalho são a aplicação do processo Fenton e a precipitação química do nitrogênio amoniacal. No entanto, a sequência de tratamento previamente instalada no laboratório foi utilizada para produzir os efluentes necessários às diferentes aplicações do processo Fenton. Assim, nos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 são apresentados sinteticamente os resultados destas etapas.

#### 5.1.1 Remoção de Nitrogênio Amoniacal por *Stripping*

A etapa preliminar de remoção de amônia teve duração de 21 dias e levou a remoção de aproximadamente 60% de Nitrogênio amoniacal do lixiviado. A diminuição progressiva dos parâmetros Nitrogênio amoniacal, NKT e alcalinidade é apresentada na Figura 9.

**Figura 9** – Evolução da série nitrogenada e alcalinidade na fase stripping



Apesar do elevado consumo de alcalinidade, esta ainda assim foi suficiente para manter o pH adequado para o processo biológico por lodos ativados. O pH do meio variou de 8,5 a 9,6 durante o período, ou seja, condição favorável à

remoção da amônia sem que houvesse necessidade de ajustes adicionais no processo.

Por outro lado, a temperatura ambiente variou de 19 a 21 °C, o que pode ter contribuído para o aumento do período de tempo em que o stripping se estendeu. Assim, deve-se levar em conta a influência da temperatura sobre o processo, tendo em vista os possíveis gastos energéticos adicionais envolvidos ao se trabalhar em temperaturas mais baixas.

HOSSAKA (2008) observou a influência da temperatura no processo ao comparar a remoção de nitrogênio amoniacal em escala de bancada e sistema piloto de 1000 L. Os experimentos em escala de bancada, nos quais a temperatura observada foi maior, a remoção de nitrogênio amoniacal esteve ao redor de 79%, ao passo que no sistema piloto, operado em temperaturas inferiores, a remoção variou de 40 a 50% com tempo de detenção hidráulica de 11 a 14 dias.

CASTRO (2012) obteve remoção de nitrogênio amoniacal de 40 a 48% com duração do processo de 24 a 30 dias, em temperaturas médias de 18,5°C.

### 5.1.2 Processo Biológico com Nitrificação-Desnitrificação por Lodos Ativados

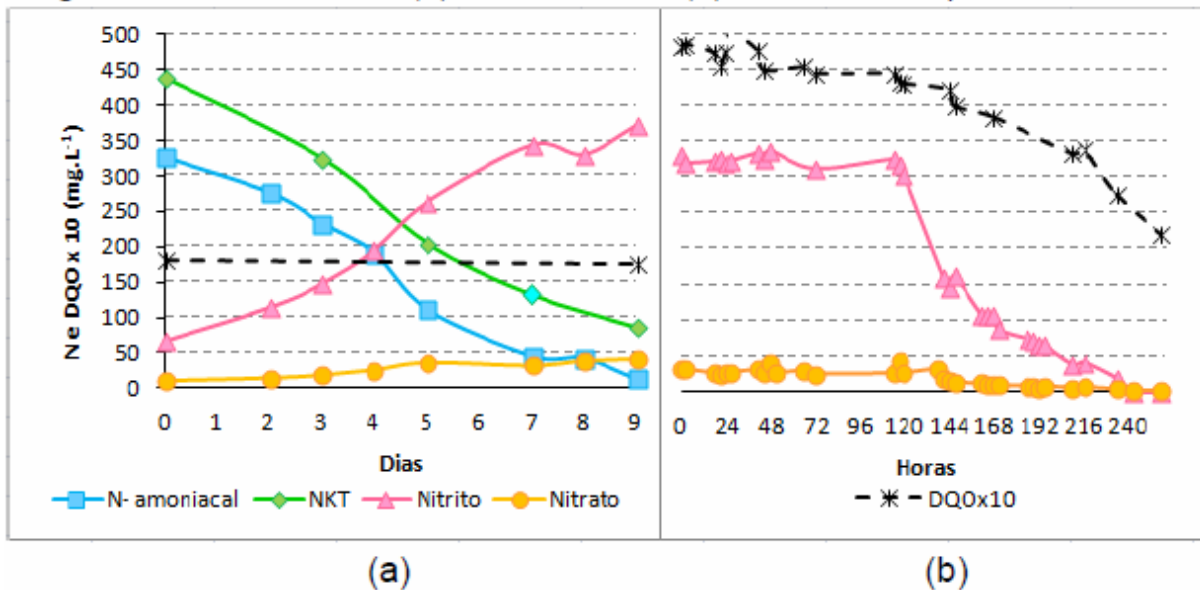
O tratamento biológico por lodos ativados foi realizado em tanque distinto do qual foi realizada a remoção preliminar de nitrogênio amoniacal. Neste processo foi possível distinguir as duas etapas atuantes no processo: a nitrificação e a desnitrificação. A primeira etapa, desenvolvida em condições aeróbias, teve duração relativa a remoção de nitrogênio amoniacal remanescente do tratamento preliminar por air stripping até valores admitidos pela legislação (20 mg L<sup>-1</sup>). A oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito foi monitorada até que a concentração deste último no lixiviado fosse suficiente para o início da etapa seguinte, a fase anóxica. Nesta etapa, realizou-se a adição de etanol e o nitrito anteriormente formado foi reduzido a N<sub>2</sub>, conforme a Figura 10.

Observa-se que a primeira fase se estendeu por 9 dias, no qual o nitrogênio amoniacal foi reduzido de 325 a 13 mg L<sup>-1</sup>, acompanhado da diminuição do NKT de 437 a 85 mg L<sup>-1</sup>. O processo foi realizado por via curta, portanto a concentração de nitrato atingiu apenas 40 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a nitrito foi acumulada até 370 mg L<sup>-1</sup> até o final da fase aeróbia. A DQO, por sua vez, permaneceu

praticamente inalterada durante esta fase, permanecendo na faixa de 1800 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

A fase anóxica, que teve duração de 11 dias, levou a conversão de 99% do nitrito a N<sub>2</sub>.

**Figura 10** – Fase aeróbia (a) e fase anóxica (b) do tratamento por lodo ativado

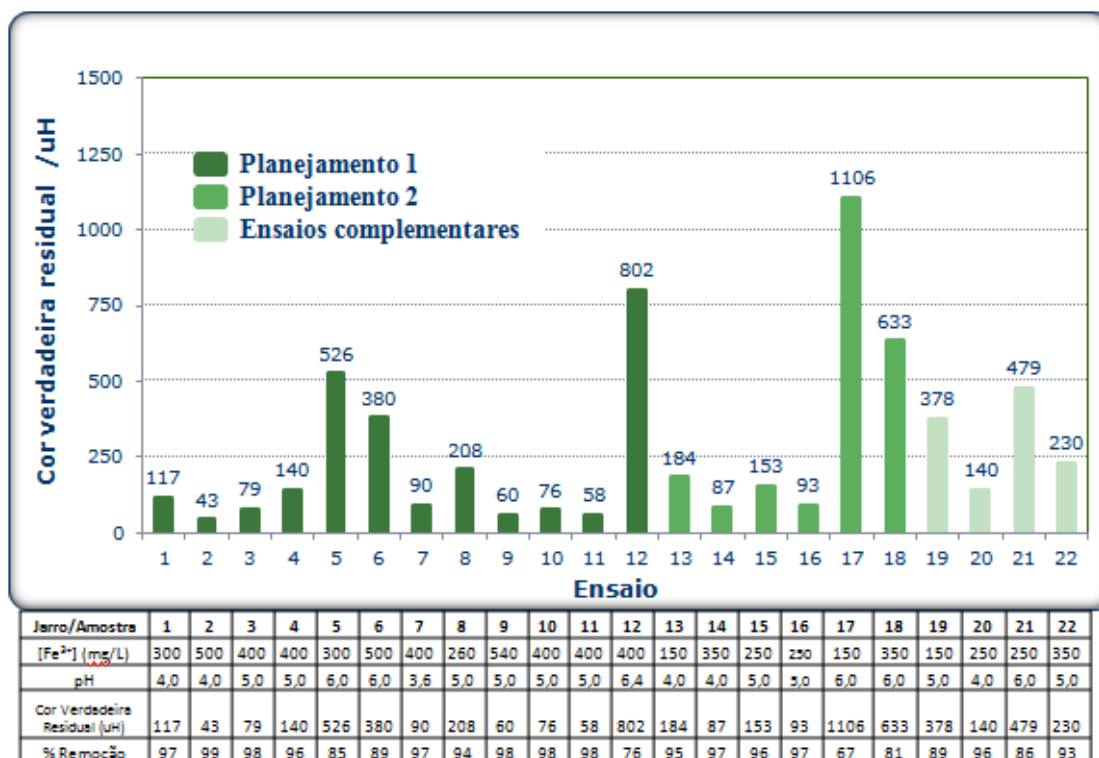


Observou-se ainda que a DQO residual após o tratamento biológico ainda é elevada (1810 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), fato que evidencia a necessidade de tratamento posterior.

### 5.1.3 Tratamento Físico-Químico por Coagulação-Floculação-Sedimentação

Esta etapa visou a remoção de cor verdadeira e DQO residual remanescente no lixiviado após o tratamento biológico. A Figura 11 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os valores residuais de Cor Verdadeira no lixiviado após os 22 ensaios do processo de coagulação-floculação-sedimentação realizados em 2 planejamentos e ensaios complementares.

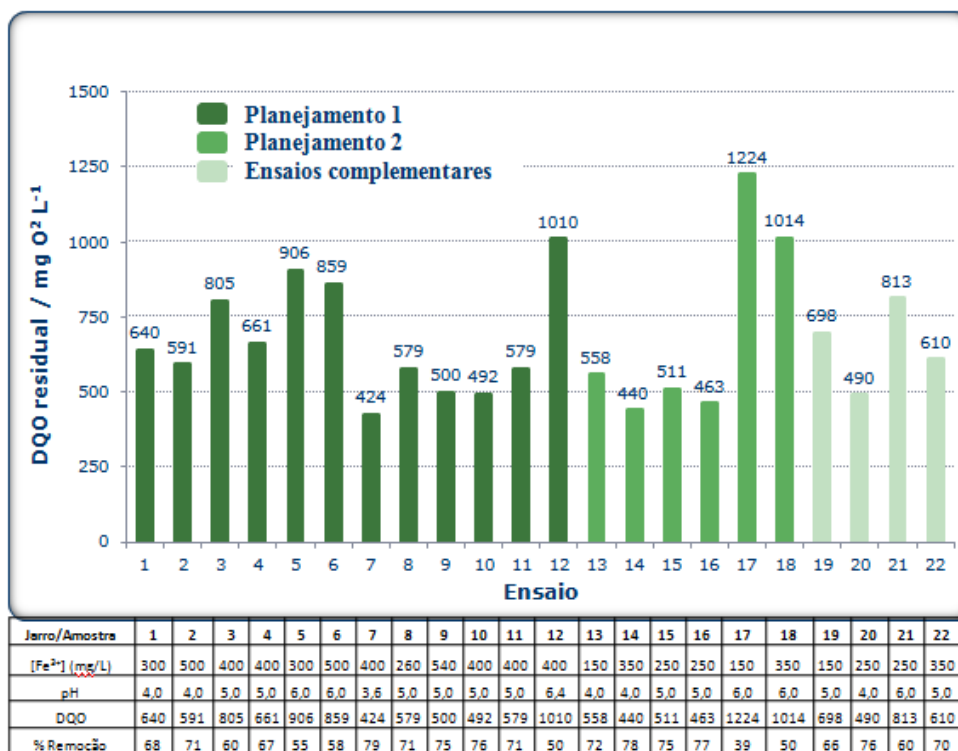
**Figura 11** – Resultados de Cor verdadeira residual (uH) no lixiviado tratado por coagulação-floculação-sedimentação



Observa-se porcentagens de remoção de cor verdadeira na faixa de 67 a 99%, de forma que a melhor condição foi observada quando se utilizou 500 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> em pH 4,0, correspondente ao ensaio 2.

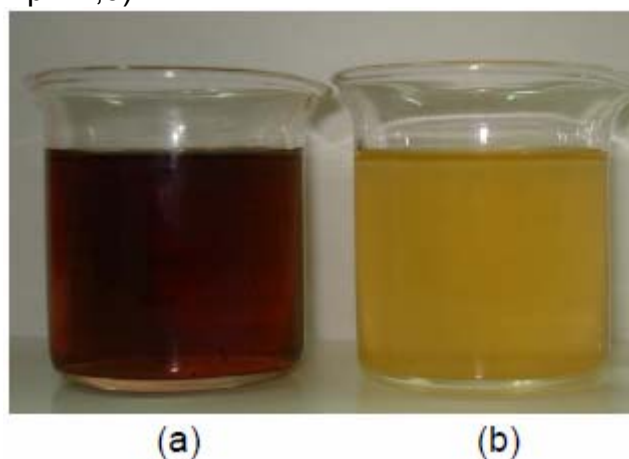
A Figura 12 mostra os resultados de DQO residual após o tratamento por coagulação-sedimentação-floculação, o qual removeu de 39 a 79% deste parâmetro. A adição de 400 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> resultou na maior remoção de DQO, com residual de 424 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, de forma que o valor de remoção de cor verdadeira correspondente a este ensaio foi de 97%.

**Figura 12** – Valores de DQO residual ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) no lixiviado tratado por coagulação-floculação-sedimentação



Por outro lado, analisando a dosagem de reagentes utilizados e a possibilidade da aplicação deste processo em escala real, avaliou-se a relação custo-benefício ao se determinar a melhor condição operacional. Assim, o ensaio 20 (Figura 13), o qual utilizou  $250 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$  em pH 4,0 foi estabelecido como o de maior eficiência no contexto deste trabalho, portanto esta condição foi adotada para a aplicação do processo Fenton como pós-tratamento do lixiviado.

**Figura 13** – Lixiviado (a) após tratamento biológico e (b) após tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação (Ensaio 20 -  $250 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$  / pH 4,0)



## 5.2 REMOÇÃO QUÍMICA DO NITROGÊNIO AMONIACAL

A escolha da melhor condição para a precipitação da estruvita para remoção de Nitrogênio Amoniacal foi baseada em dados da literatura e em testes preliminares relacionados às melhores condições encontradas por outros autores (BOUROPOULOS & KOUTSOUKOS, 2000; DINIZ, 2010). Grande parte dos resultados obtidos na literatura indica remoções de N-amoniacal superiores a 90%. No entanto, em sua maioria, os reagentes utilizados compreendiam o Cloreto de Magnésio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) como fonte de Magnésio para a formação da estruvita. No entanto, a fim de evitar a adição de elevadas quantidades de cloretos no lixiviado, optou-se por aplicar, como alternativa, o sal  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Foi analisada a eficiência na remoção de Nitrogênio Amoniacal (inicial =  $1410 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a concentração residual de fósforo (inicial =  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) no lixiviado após a precipitação, tendo em vista o seu caráter igualmente prejudicial em caso de descarte em corpo receptor.

A Tabela 31, mostra as combinações utilizadas e os valores residuais de nitrogênio amoniacal e fósforo obtidos.

**Tabela 31** –Valores residuais de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos testes de precipitação com variações nas proporções e fontes de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$

Combinação Utilizada	$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$	Residual $NH_4^+$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Residual $PO_4^{3-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:1:1	337	15
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:1:1,5	302	45
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + KH_2PO_4$	1:1:1	443	70
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + KH_2PO_4$	1:1:1,5	472	116
$MgO + H_3PO_4 \text{ 85\%}$	1:1:1	625	302
$MgO + H_3PO_4 \text{ 85\%}$	1:1:1,5	579	246

Conforme a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ao se utilizar os sais fosfato de sódio dibásico dodeca hidratado ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ) como fonte de  $PO_4^{3-}$  e de sulfato de magnésio hepta hidratado ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) como fonte de  $Mg^{2+}$ , na proporção 1:1:1, obteve-se até 76% de remoção de Nitrogênio

amoniacoal, com residual de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Assim, esta combinação foi adotada para os estudos posteriores.

Após a escolha da melhor combinação de sais ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), foi realizado um planejamento experimental a fim de se analisar a proporção entre eles visando promover a maior remoção de nitrogênio amoniacoal possível. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 32 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

**Tabela 32** – Resultados obtidos para o planejamento fatorial para remoção de nitrogênio amoniacoal por precipitação química utilizando como variáveis independentes a proporção de  $\text{Mg}^{2+}$  e a de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Ensaio	Variáveis		Variável Resposta	
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	N-amoniacoal Residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )	% Remoção
1	0,5	0,5	943	25
2	1,5	0,5	966	23
3	0,5	1,5	870	31
4	1,5	1,5	296	76
5	1,0	1,0	341	73
6	1,0	1,0	344	73

Observa-se o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacoal proporcionalmente ao aumento das quantidades de reagentes adicionados. O ligeiro aumento da remoção de nitrogênio ao se elevar a proporção de  $\text{PO}_4^{3-}$  mostra a maior dominância deste parâmetro para o processo nas condições testadas, conforme é evidenciado na Tabela 33 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

**Tabela 33** – Resultados da Análise de Variância do planejamento fatorial para a variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacoal por precipitação química na forma de estruvita

Fatores	Efeitos	p-valor
$\text{Mg}^{2+}$	21,98036	0,004349
$\text{PO}_4^{3-}$	29,62570	0,003227
$\text{Mg}^{2+} \times \text{PO}_4^{3-}$	23,78551	0,004019
$R^2 = 0,998$		

De acordo com a Tabela 33, as duas variáveis, bem como a interação entre elas, tem efeito significativo sobre a variável resposta ( $p\text{-valor} < 0,05$ ). O modelo matemático que explica estes resultados é apresentado na Equação 27.

$$Y = 38,73 + 10,99 (X_1) + 14,81 (X_2) + 11,89 (X_1 X_2) \quad (27)$$

Onde:

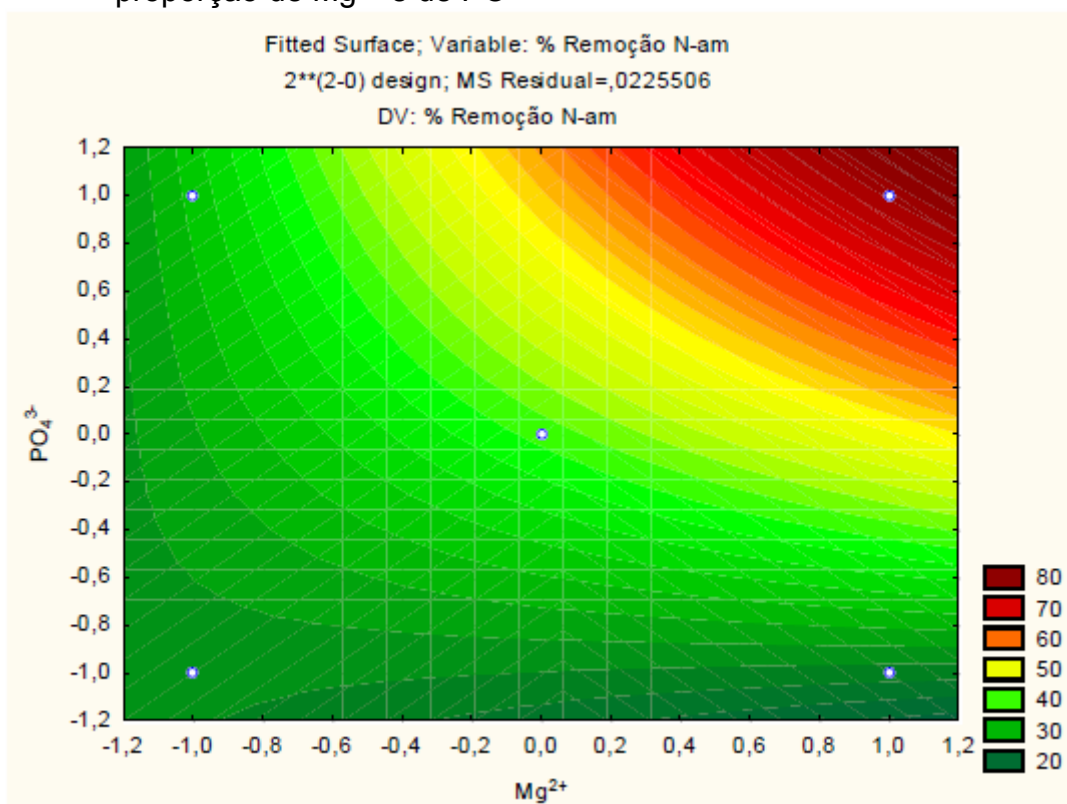
Y: Remoção de N-amoniaco

$X_1$ : Proporção de  $Mg^{2+}$

$X_2$ : Proporção de  $PO_4^{3-}$

A superfície de resposta apresentada na Figura 14 mostra a tendência do aumento da remoção de N-amoniaco proporcional ao das proporções de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$ .

**Figura 14** – Superfície de contorno para a variável resposta % de remoção de Nitrogênio amoniaco com a precipitação de estruvita com as variáveis proporção de  $Mg^{2+}$  e de  $PO_4^{3-}$



Partindo destes resultados foram realizados ensaios envolvendo maiores proporções de  $Mg^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$ . Ao utilizar a razão 1,6:1:1,6 e 1,7:1:1,7 obteve-

se remoções de até 82% de N-amoniacoal, resultando em residual de 225 mg L<sup>-1</sup>. No entanto, a elevada concentração de fósforo residual (125 a 148 mg L<sup>-1</sup>) inviabiliza a aplicação destas condições.

Assim, a condição ótima adotada para remoção de Nitrogênio amoniacoal mediante precipitação da estruvita e tratamento posterior por processo Fenton foi a que envolveu a proporção Mg<sup>2+</sup> :NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> igual a 1:1:1, que resultou em efluente com 343 mg L<sup>-1</sup> de N-amoniacoal (76% remoção) e 15 mg L<sup>-1</sup> de P-PO<sub>4</sub>.

### 5.3 Avaliação do Processo Fenton

#### 5.3.1 Processo Fenton aplicado após a remoção química do n-amoniacoal – sequência 1

Os resultados de remoção de DQO referentes ao primeiro planejamento para processo Fenton aplicado após a precipitação de estruvita são apresentados na Tabela 34.

**Tabela 34** –Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacoal – Planejamento 1 (Sequência 1)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	% Remoção*
1	1000	200	3,0	2693	28
2	3000	200	3,0	3124	16
3	1000	600	3,0	2306	38
4	3000	600	3,0	1671	55
5	1000	200	5,0	2945	21
6	3000	200	5,0	3083	18
7	1000	600	5,0	2100	44
8	3000	600	5,0	2019	46
9	2000	400	4,0	2486	33
10	2000	400	4,0	2503	33

\*DQO inicial = 3740 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

Os efeitos para a variável resposta remoção de DQO foram determinados, nos níveis e faixas testados para concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concentração de Fe<sup>2+</sup> e pH, conforme os resultados apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**Tabela 35.

**Tabela 35** – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 1 (Sequência 1)

Fatores	Efeitos	p-valor
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	0,99117	0,140913
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	25,07862	0,005632
pH	-2,35205	0,059875
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x [Fe <sup>2+</sup> ]	8,59932	0,016422
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x pH	-1,74724	0,080409
[Fe <sup>2+</sup> ] x pH	0,46274	0,284623

A partir da análise dos efeitos, utilizando como variável resposta a remoção de DQO do lixiviado, constatou-se que apenas o Ferro tem efeito significativo no processo sob estas condições experimentais, bem como sua interação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, todos os coeficientes são inseridos no modelo estatístico (Equação 28), que explica cerca de 99% das variações de remoção de DQO (R<sup>2</sup> = 0,99).

$$Y = 33,30 + 0,49 (X_1) + 12,54 (X_2) - 1,18 (X_3) + 4,30 (X_1X_2) - 0,87 (X_1X_3) + 0,23 (X_2X_3) \quad (28)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

X<sub>1</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

X<sub>2</sub>: Concentração de Fe<sup>2+</sup>

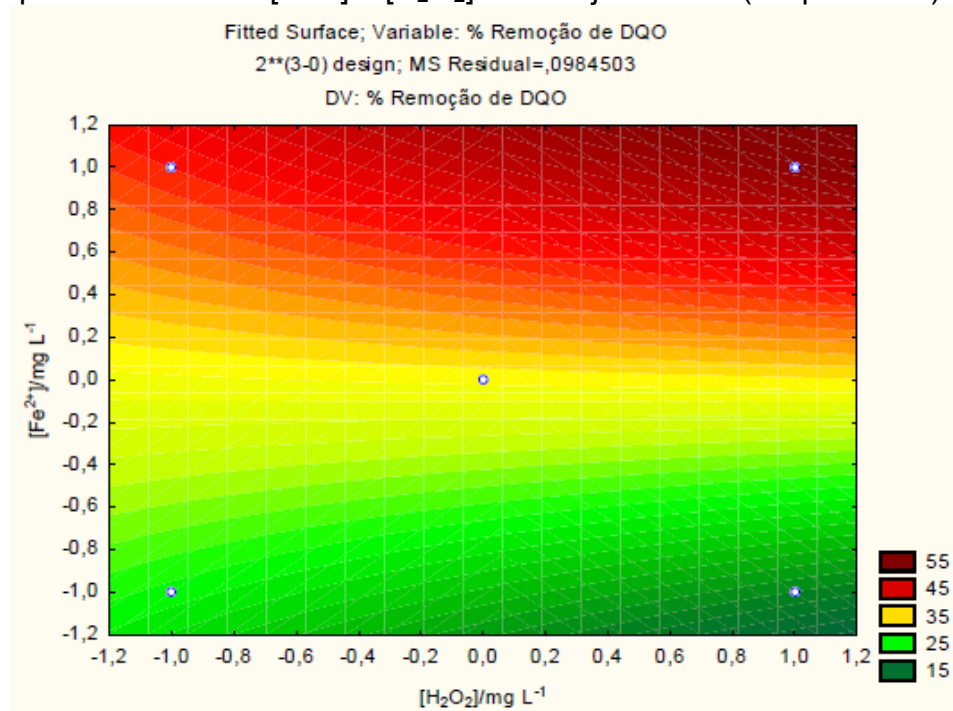
X<sub>3</sub>: pH

R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação do modelo

A partir da superfície apresentada na Figura 15 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que relaciona as dosagens dos dois reagentes, observa-se que a tendência para as maiores remoções de DQO são obtidas para

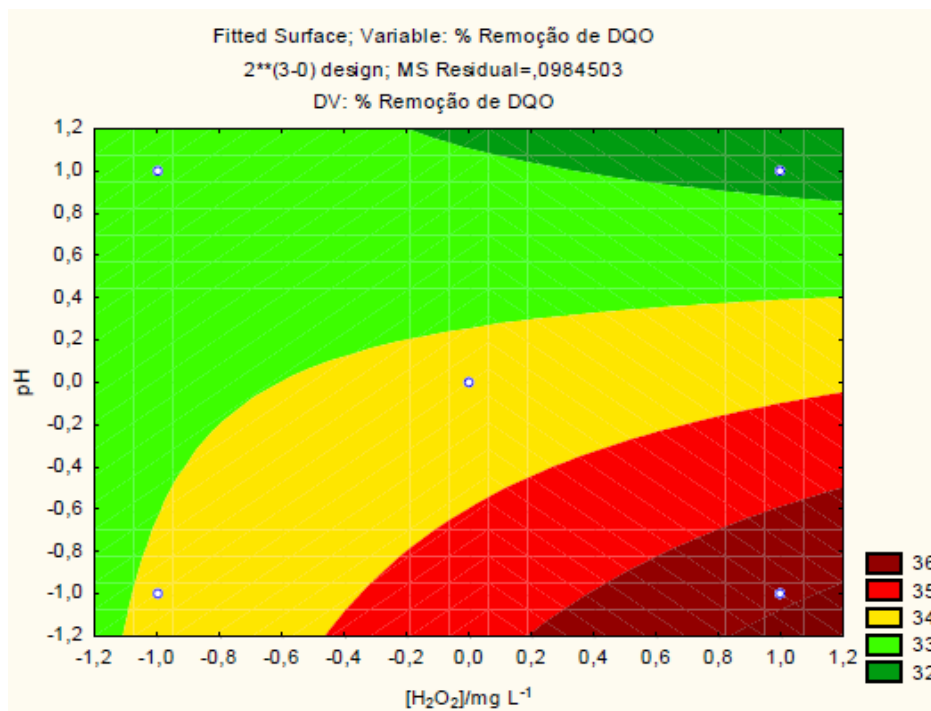
dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondentes ao nível (+1) de ambas as variáveis.

**Figura 15** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 1 (Sequência 1)



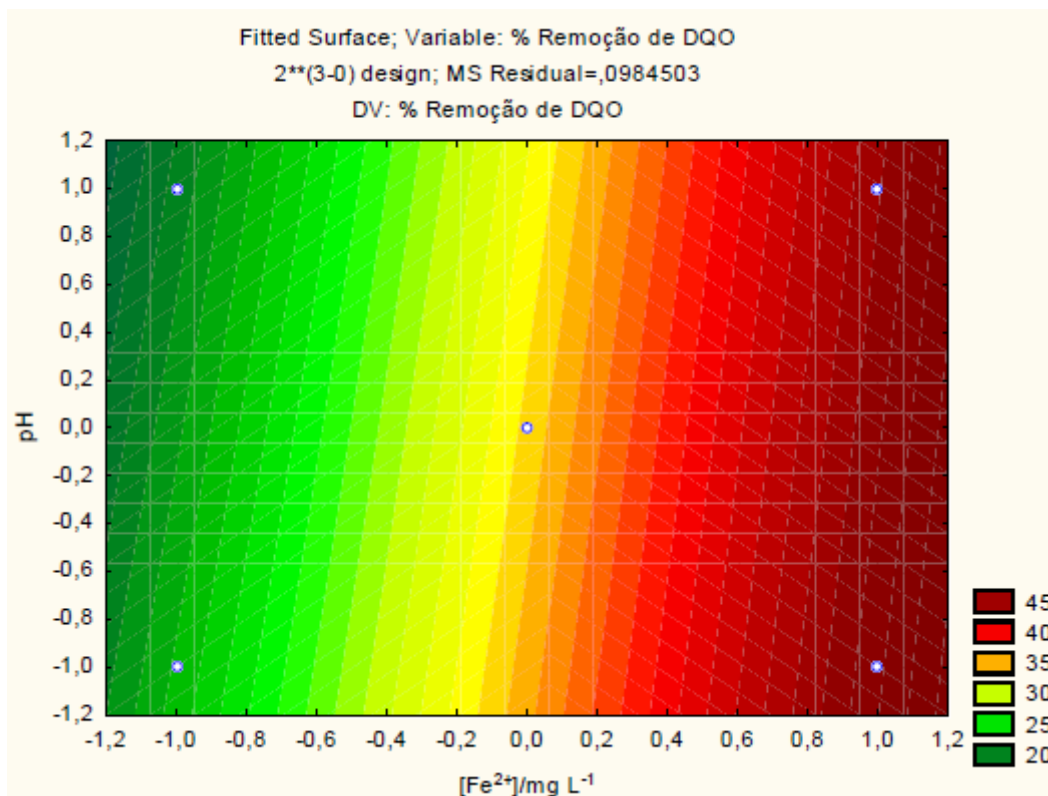
A Figura 16, mostra tendência à melhoria da remoção de DQO para os níveis (+1) para a concentração de Peróxido de Hidrogênio e (-1) para o pH, que correspondem a  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3,0.

**Figura 16** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 1 (Sequência 1)



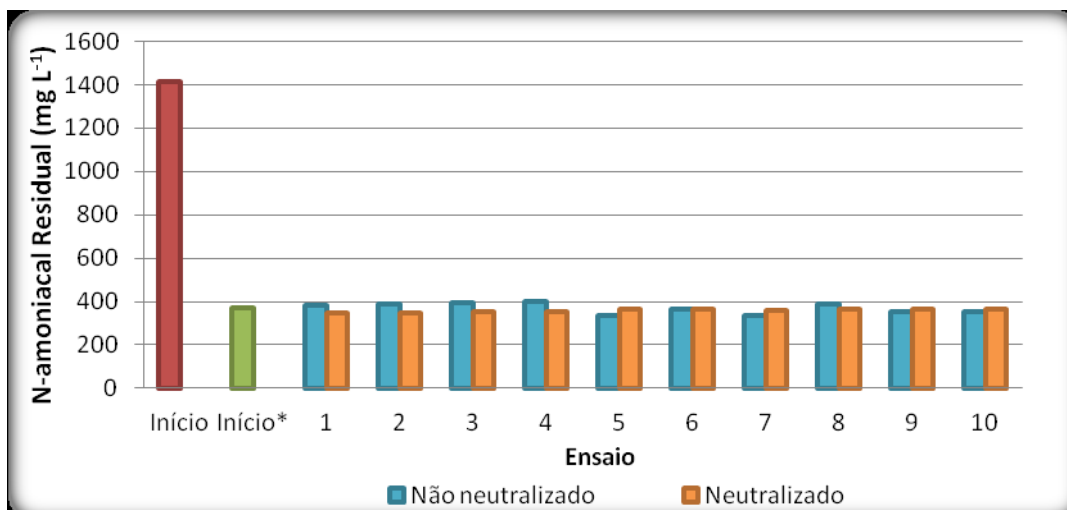
Por fim, a análise da relação entre a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e pH (Figura 17 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) permitiu concluir que as melhores eficiências na remoção de DQO podem ser obtidas ao se elevar a concentração de ambos os reagentes em lixiviado com pH ao redor de 3,0, conforme as condições estabelecidas para o Planejamento 2 (Sequência 1).

**Figura 17** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[\text{Fe}^{2+}]$  – Planejamento 1 (Sequência 1)



Quanto à série nitrogenada, o valor inicial e os residuais de nitrogênio amoniacal no lixiviado após a aplicação da precipitação química na forma de estruvita e processo Fenton são apresentados na Figura 18.

**Figura 18** – Valores residuais de Nitrogênio Amoniacal após precipitação da Estruvita e Processo Fenton

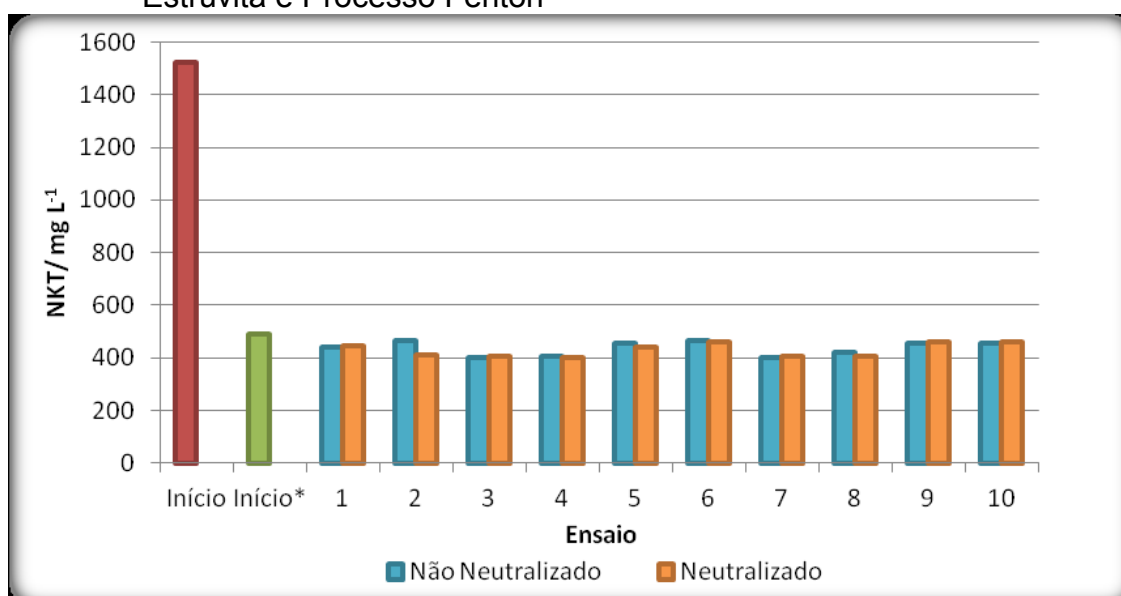


\*Lixiviado após precipitação da Estruvita

A precipitação de estruvita promoveu a remoção de 73% do N-amoniacoal presente no lixiviado. Por outro lado, observa-se pela Figura 18 que o processo Fenton não alterou de forma significativa os valores residuais de N-amoniacoal.

Da mesma forma, tendo em vista a baixa ação do processo Fenton sobre a série nitrogenada, tem-se que os valores de NKT mantiveram-se aproximadamente iguais após o tratamento por processo Fenton, ao passo que a precipitação da estruvita diminuiu o NKT inicial em 67%, conforme a Figura 19.

**Figura 19** – Valores residuais de Nitrogênio Kjeldahl Total após precipitação da Estruvita e Processo Fenton



\*Lixiviado após precipitação da Estruvita

Não tendo sido observada uma regularidade nos resultados referentes a remoção de nitrogênio, o segundo planejamento foi baseado nas considerações feitas sobre a remoção de DQO.

Os resultados de remoção de DQO relativos ao segundo planejamento para o processo Fenton após a remoção de N-amoniacoal são apresentados na Tabela 36.

**Tabela 36** – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacoal – Planejamento 2 (Sequência 1)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	% Remoção*
1	2000	400	2,5	2097	44
2	4000	400	2,5	2105	44
3	2000	800	2,5	1890	49
4	4000	800	2,5	1944	48
5	2000	400	3,5	1908	49
6	4000	400	3,5	1847	51
7	2000	800	3,5	1494	60
8	4000	800	3,5	1712	54
9	3000	600	3,0	2029	46
10	3000	600	3,0	2001	46

\*DQO inicial = 3740 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

O resultado da análise estatística, apresentado na Tabela 37, mostra que, para as condições testadas, a concentração de Fe<sup>2+</sup> e o pH são as únicas variáveis que apresentam efeito estatístico significativo sobre o processo.

**Tabela 37** – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 2 (Sequência 1)

Fatores	Efeitos	p-valor
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-1,45705	0,156921
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	6,13326	0,038008
pH	7,18491	0,032455
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x [Fe <sup>2+</sup> ]	-2,16082	0,106990
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x pH	-0,63821	0,331934
[Fe <sup>2+</sup> ] x pH	1,22023	0,185803
R <sup>2</sup> = 0,9988		

O modelo matemático que explica este comportamento é apresentado na Equação 29, na qual pode se observar que para este planejamento, além da dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$ , o pH teve um papel fundamental na remoção de DQO.

$$Y = 49,84 - 0,73 (X_1) + 3,07 (X_2) + 3,59 (X_3) - 1,08 (X_1X_2) - 0,32 (X_1X_3) + 0,61(X_2X_3) \quad (29)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

$X_1$ : Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$

$X_2$ : Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$

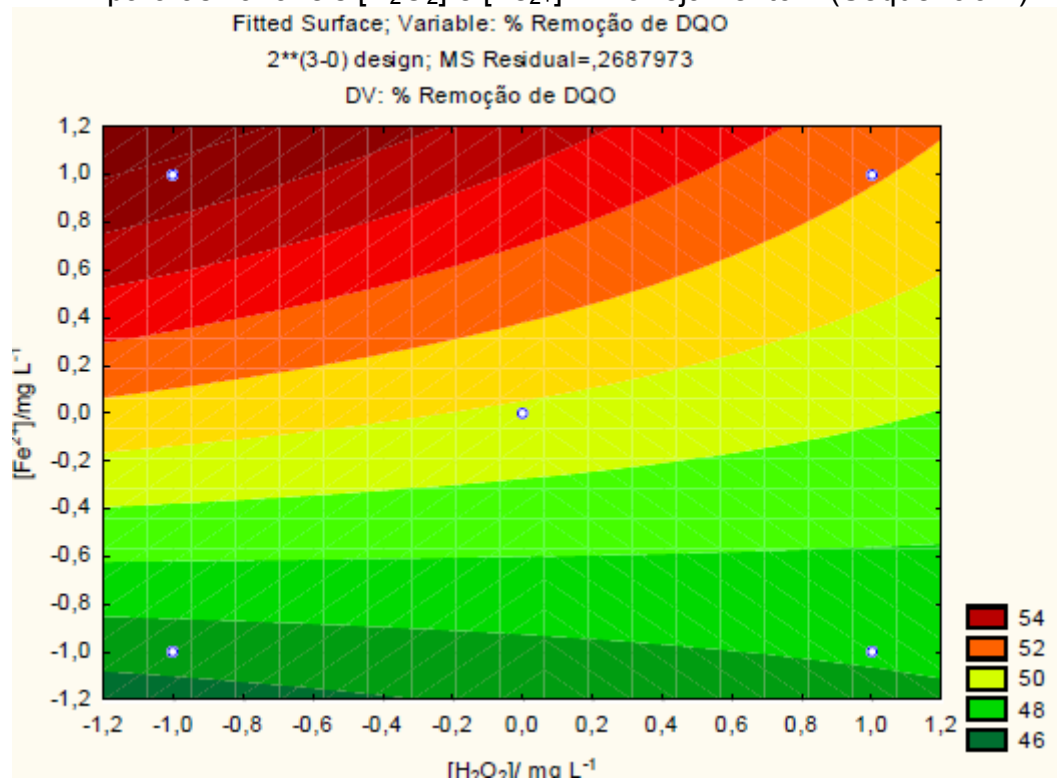
$X_3$ : pH

$R^2$ : Coeficiente de correlação do modelo

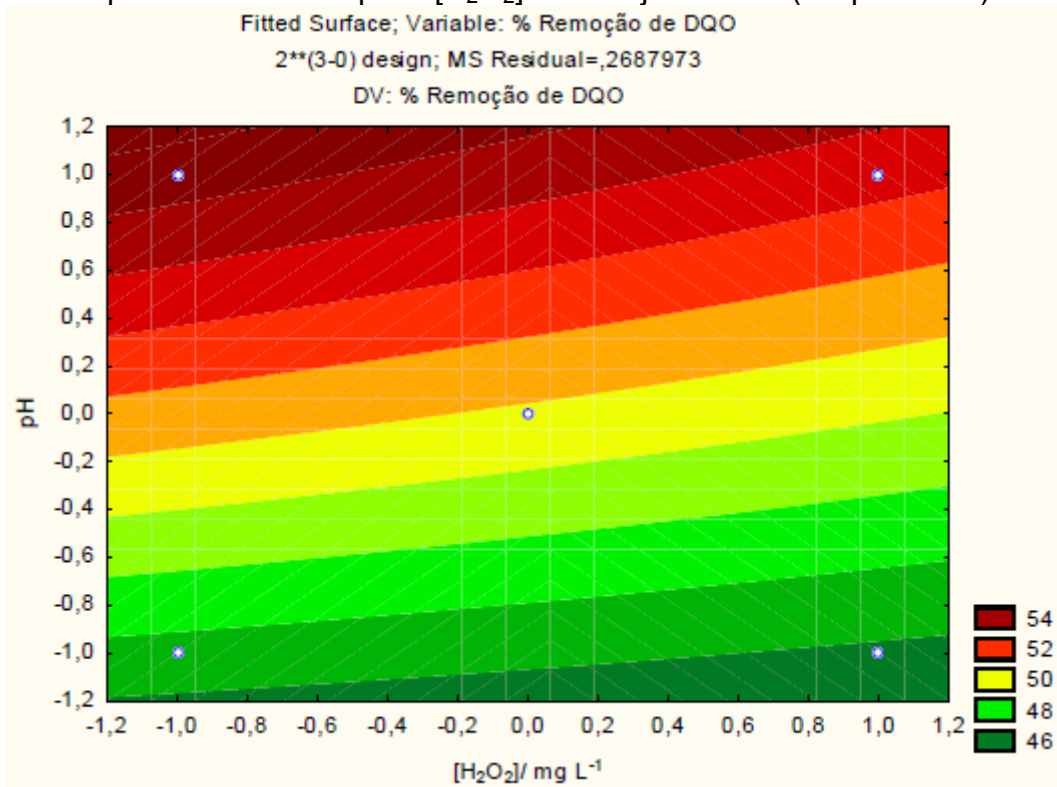
De acordo com as Figuras 20, 21 e 22, que apresentam a superfície de contorno para as interações entre as variáveis na faixa de valores aplicados, pode-se observar a tendência de melhoria da eficiência de remoção de DQO direcionada para valores superiores de pH e dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$ , e dosagens inferiores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que foram de 3,5, 800 e 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Isto sugere que as condições estabelecidas para o segundo planejamento estão fora da faixa de valores em que o processo Fenton apresenta melhor eficiência.

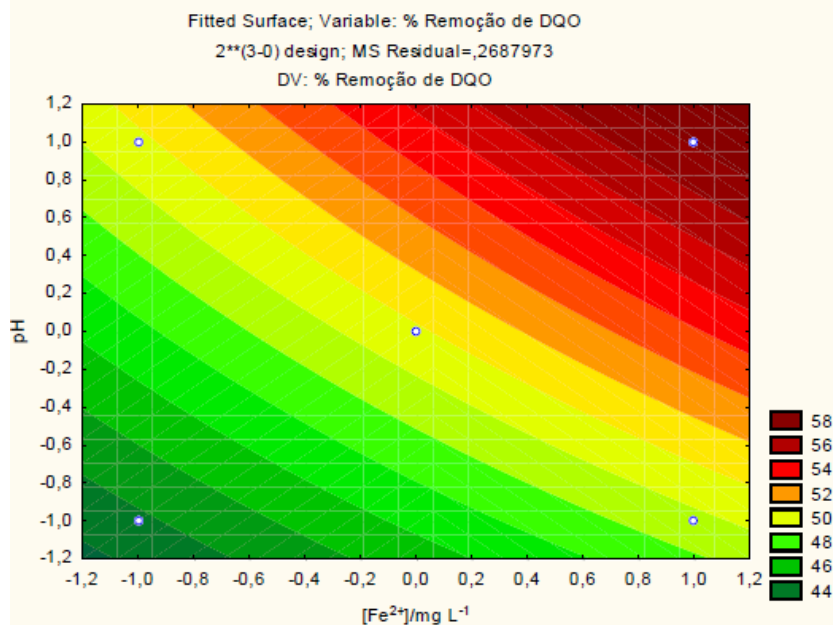
**Figura 20** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  – Planejamento 2 (Sequência 1)



**Figura 21** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[H_2O_2]$  – Planejamento 2 (Sequência 1)

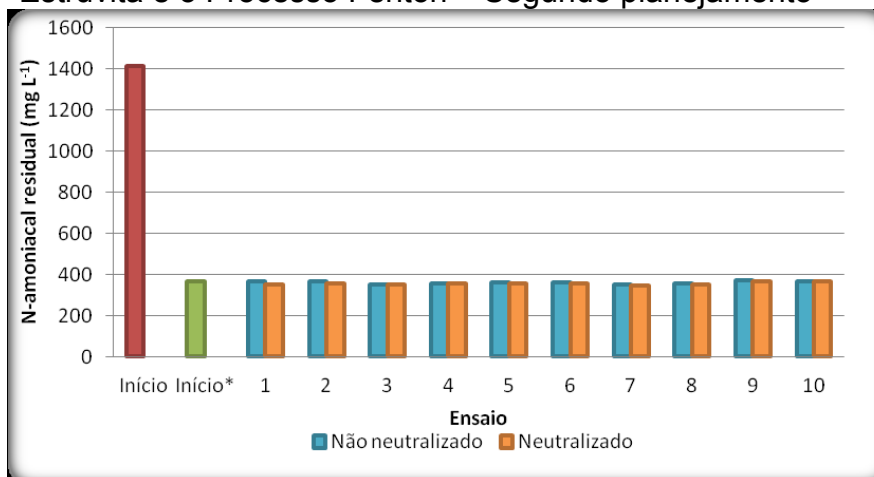


**Figura 22** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[\text{Fe}^{2+}]$  – Planejamento 2 (Sequência 1)



Da mesma forma que para o planejamento anterior, não houve alterações significativas na série nitrogenada após o processo Fenton.

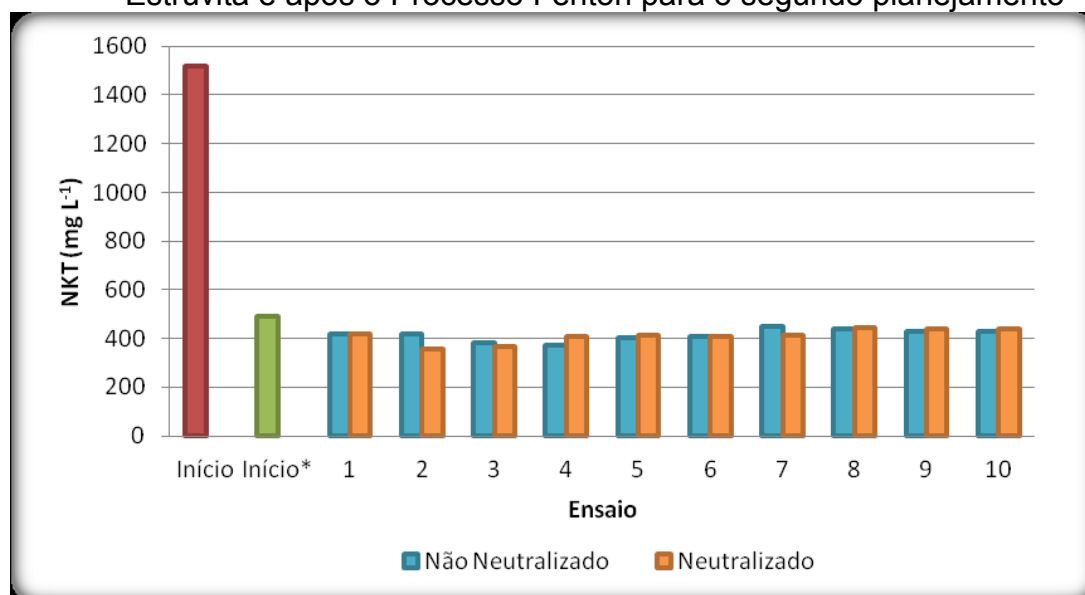
**Figura 23** – Valores residuais de Nitrogênio Amoniacal após precipitação da Estruvita e o Processo Fenton – Segundo planejamento



\*Lixiviado após precipitação da Estruvita

O Nitrogênio amoniacal residual após o processo Fenton manteve-se na faixa de  $350 \text{ mg L}^{-1}$ . Da mesma forma, o NKT não sofreu alterações significativas após o processo, permanecendo sob valores ao redor de  $420 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme Figura 24.

**Figura 24** – Valores residuais de Nitrogênio Kjeldahl Total após precipitação da Estruvita e após o Processo Fenton para o segundo planejamento



Baseado nessas considerações, o terceiro planejamento foi realizado empregando-se condições contrárias às estabelecidas no segundo planejamento, ou seja, a dosagem de Ferro e o pH foram elevados, ao passo que a dosagem de Peróxido de Hidrogênio foi reduzida.

As condições experimentais e os resultados obtidos relativos ao Planejamento 3 (Sequência 1) são apresentados na Tabela 38.

**Tabela 38** – Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após remoção química de N-amoniacoal – Planejamento 3 (Sequência 1)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	% Remoção*
1	750	600	3,0	1152	59
2	1250	600	3,0	1141	59
3	750	1000	3,0	1065	62
4	1250	1000	3,0	1054	62
5	750	600	4,0	1135	59
6	1250	600	4,0	1079	61
7	750	1000	4,0	900	68
8	1250	1000	4,0	814	71
9	1000	800	3,5	991	64
10	1000	800	3,5	981	65

\*DQO inicial = 3740 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

Pelos ensaios 1 e 2, ou 3 e 4, por exemplo, observa-se que a elevação da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não alterou expressivamente a remoção de DQO, a qual foi essencialmente dependente da dosagem de Ferro e do pH. Estes resultados são evidenciados pela análise estatística dos resultados (Tabela 39).

**Tabela 39** – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 3 (Sequência 1)

Fatores	Efeitos	p-valor
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,2500	0,242238
$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6,2500	0,050821
pH	4,2500	0,074554
$[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}]$	0,2500	0,704833
$[\text{H}_2\text{O}_2] \times \text{pH}$	1,2500	0,242238
$[\text{Fe}^{2+}] \times \text{pH}$	3,2500	0,097180
$R^2 = 0,9962$		

Ainda de acordo com o Statistica, o coeficiente referente ao parâmetro  $[\text{Fe}^{2+}]$  apresenta-se mais elevado que as duas outras variáveis, de acordo com a Equação 30.

$$Y = 62,625 + 0,625 (X_1) + 3,125 (X_2) + 2,125 (X_3) - 0,125 (X_1X_2) - 0,625 (X_1X_3) + 1,625(X_2X_3) \quad (30)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

$X_1$ : Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$

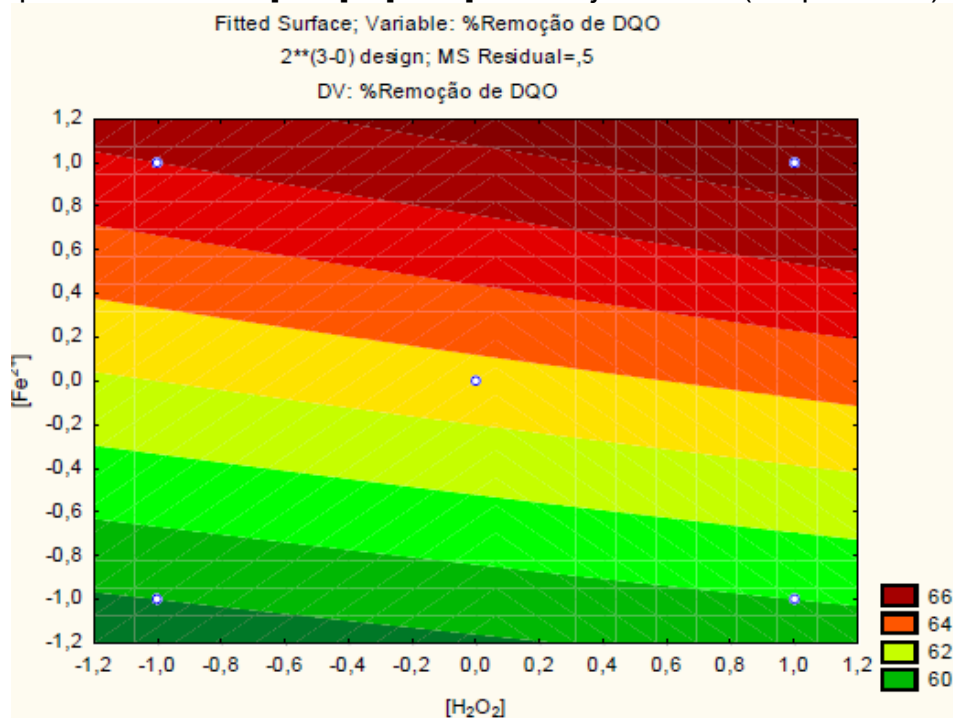
$X_2$ : Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$

$X_3$ : pH

$R^2$ : Coeficiente de correlação do modelo

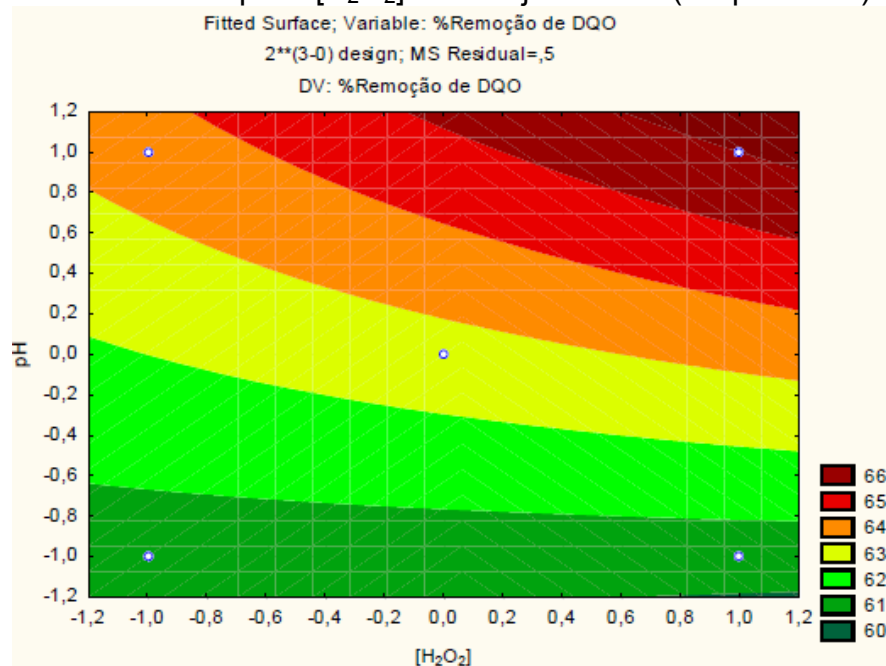
Este comportamento pode ser visualizado a partir da superfície de resposta que combina as dosagens dos reagentes, a qual indica a tendência de melhoria do processo ao se elevar a dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$ , ao passo que a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não apresenta efeito significativo sobre a variável resposta na faixa estudada (Figura 25).

**Figura 25** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 3 (Sequência 1)



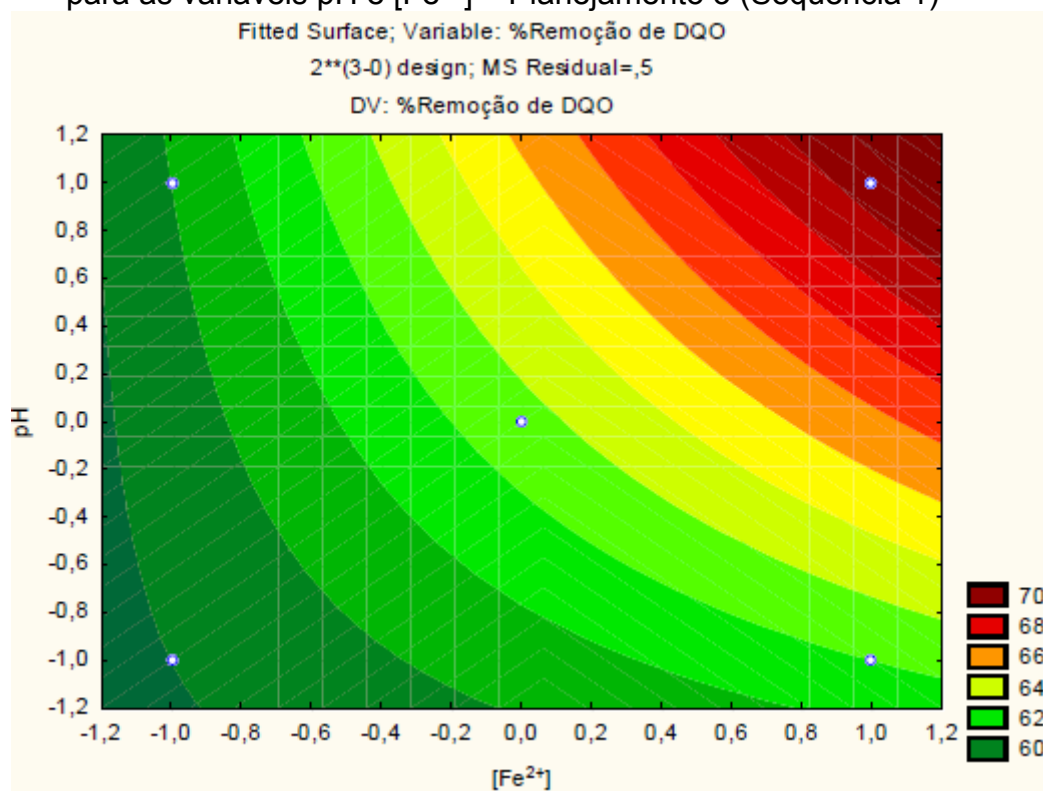
Ao se comparar as variáveis pH e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , observa-se que ambas as variáveis em seu nível superior (+1) conferem a maior eficiência na remoção de DQO. No entanto, observa-se que a elevação destes parâmetros do nível 0 para +1 conferem o aumento de cerca de 2% na variável resposta, como mostra a Figura 26.

**Figura 26** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 3 (Sequência 1)



De forma semelhante, a elevação do pH e da dosagem de Ferro, ambos do nível 0 até +1, observa-se o aumento da remoção de DQO de 4%, atingindo um máximo de 71% de remoção para o nível +1 das duas variáveis, ou seja, pH 4,0 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> (Figura 27).

**Figura 27** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e [Fe<sup>2+</sup>] – Planejamento 3 (Sequência 1)



Baseado nas considerações que mostram que, na faixa de dosagens estudadas, o processo está sendo conduzido pela atuação do Ferro, e que a obtenção de maiores eficiências de remoção de DQO tendem a ser observadas para dosagens mais elevadas deste reagente, sugere-se que a atuação do processo oxidativo não é dominante no estudo em questão.

### 5.3.2 Processo Fenton Aplicado após Stripping e Tratamento Biológico – Sequência

#### 2

A aplicação do processo Fenton como tratamento posterior ao tratamento biológico é uma das alternativas para remoção de cor e DQO remanescentes num lixiviado com concentrações reduzidas de nutrientes.

Neste trabalho foi empregado um planejamento inicial do tipo 2<sup>3</sup> com duas repetições no ponto central, totalizando 10 experimentos (Tabela 40).

**Tabela 40** –Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 1 (Sequência 2)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	% Remoção*
1	1000	100	3,0	1226	25
2	2000	100	3,0	1354	17
3	1000	500	3,0	687	58
4	2000	500	3,0	848	48
5	1000	100	5,0	1451	11
6	2000	100	5,0	1380	15
7	1000	500	5,0	895	45
8	2000	500	5,0	932	43
9	1500	300	4,0	1044	36
10	1500	300	4,0	1149	29

\*DQO inicial = 1624 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

A análise dos resultados indicou que as variáveis estudadas não apresentaram diferença estatisticamente significativa sobre a variável resposta nesta faixa estabelecida (P-valor > 0,05), conforme mostra a Tabela 41.

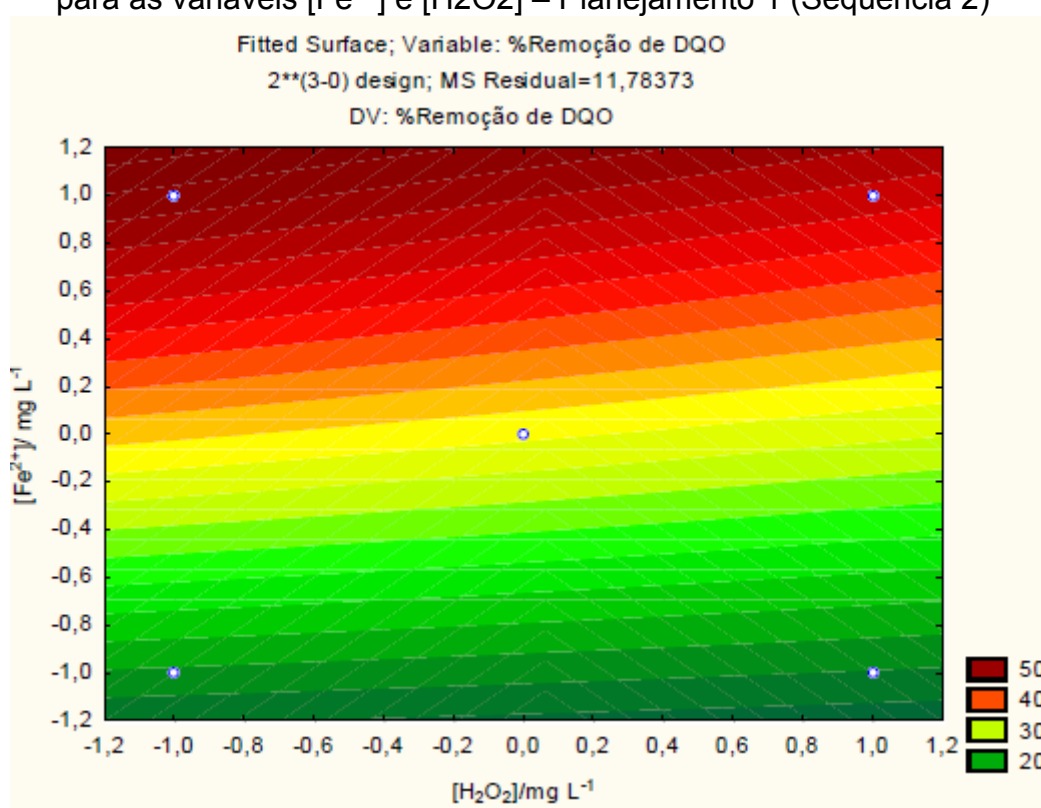
**Tabela 41** –Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 1 (Sequência 2)

Fatores	Efeitos	p-valor
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-3,92549	0,438583
[Fe <sup>2+</sup> ]	31,54249	0,065020
pH	-8,35899	0,234928
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] * [Fe <sup>2+</sup> ]	-2,17057	0,623572
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] * pH	4,97229	0,367001
[Fe <sup>2+</sup> ] * pH	-0,63116	0,877252
R <sup>2</sup> = 0,99068		

Ao se utilizar a metodologia de superfície de respostas aliado ao planejamento fatorial foi possível estabelecer as condições experimentais posteriores a fim de otimizar os resultados referentes à variável resposta, remoção de DQO.

Foi observado que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é a variável de maior influência sobre o processo, ou seja, as maiores  $[\text{Fe}^{2+}]$  e menores  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  levaram a maiores remoções de DQO, conforme mostra a Figura 28.

**Figura 28** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 1 (Sequência 2)

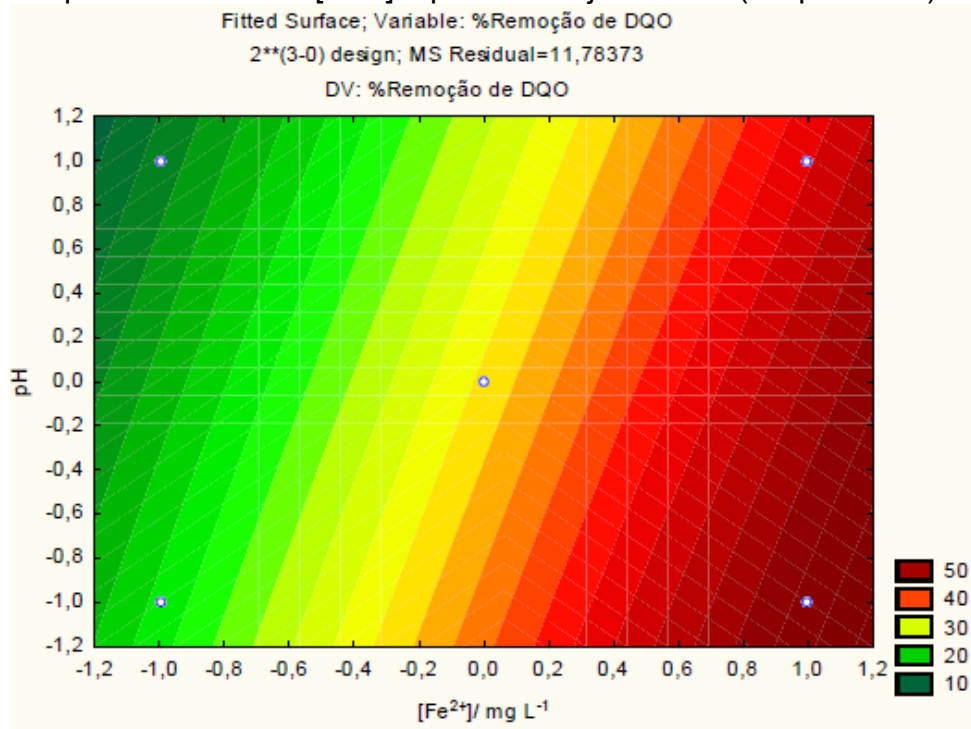


De acordo a Figura 28, os melhores resultados foram obtidos para os níveis (+1) para  $[\text{Fe}^{2+}]$  e (-1) para  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , que correspondem aos valores  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com remoção de DQO de 58% quando o pH foi 3,0 e de 45% para pH 5,0.

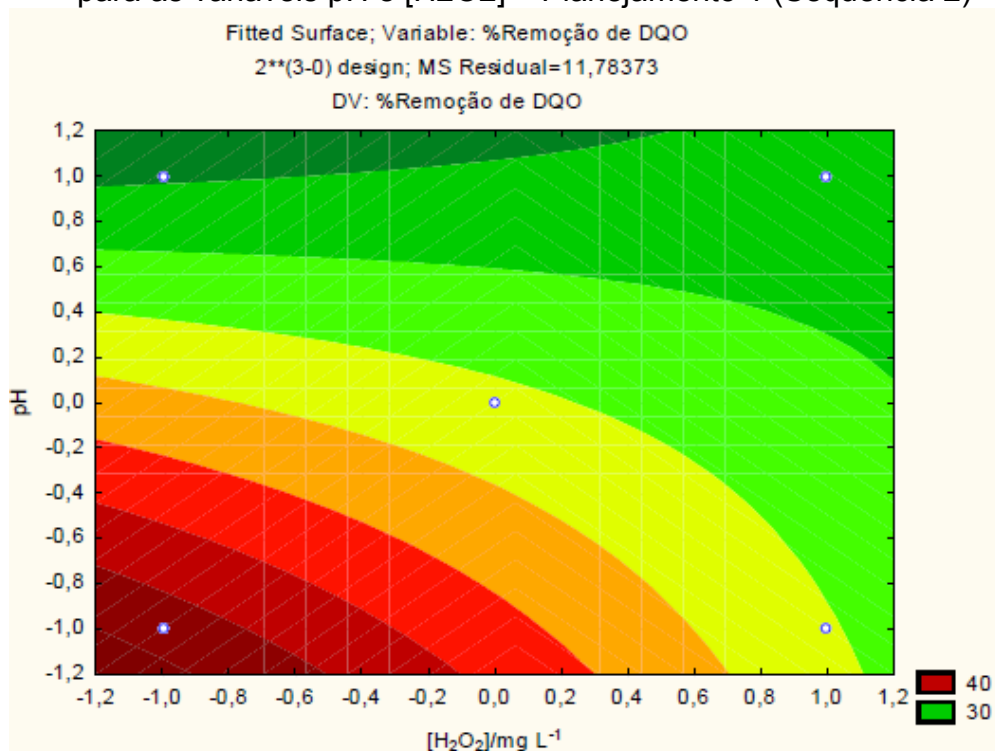
Quanto a análise da variável pH, ao comparar os ensaios 3 e 7 e 4 e 8, que tiveram as mesmas concentrações de Ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas com valores de pH distintos, observa-se que em ambos os casos a tendência foi de melhoria na

remoção de DQO para valores menores de pH. Este fato pode ser visualizado nas Figuras 29 e 30.

**Figura 29** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]$  e pH – Planejamento 1 (Sequência 2)



**Figura 30** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis pH e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 1 (Sequência 2)



Concluindo, a tendência é obter maiores remoções de DQO para pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao redor do menor nível (-1) na faixa utilizada para estes parâmetros, e ao redor do nível (+1) para  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

Após estas considerações foram realizados os experimentos referentes ao segundo planejamento, apresentados no capítulo Materiais e Métodos (Tabela 21 e Tabela 22). A faixa utilizada para as condições experimentais visaram manter as condições que favorecem a oxidação avançada, ou seja, evitou-se uma grande redução da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de forma a mantê-la maior que a de  $\text{Fe}^{2+}$ . O delineamento e resultados referentes a este planejamento são apresentados na Tabela 42.

**Tabela 42** –Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 2 (Sequência 2)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	DQO Residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )	% Remoção*
1	800	400	3,0	718	56
2	1200	400	3,0	738	55
3	800	600	3,0	608	63
4	1200	600	3,0	538	67
5	800	400	4,0	752	54
6	1200	400	4,0	945	42
7	800	600	4,0	497	69
8	1200	600	4,0	605	63
9	1000	500	3,5	700	57
10	1000	500	3,5	710	56

\*DQO inicial = 1624  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$

Da mesma forma que o planejamento anterior, a segunda série de experimentos indicou a elevada influência do  $\text{Fe}^{2+}$  no processo, bem como sua dependência com a variável pH, conforme a análise estatística apresentada na Tabela 43.

**Tabela 43** – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 2 (Sequência 2)

Fatores	Efeitos	p-valor
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	-7,1121	0,022039
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	15,1170	0,010372
pH	-3,6330	0,043095
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x [Fe <sup>2+</sup> ]	-2,61700	0,059741
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x pH	-4,37192	0,035828
[Fe <sup>2+</sup> ] x pH	3,87931	0,040366

Observa-se que nas condições experimentais deste segundo planejamento, as três variáveis envolvidas afetaram de maneira significativa a variável resposta, com nível de significância de 5% (p-valor<0,05). O modelo matemático que descreve o processo é apresentado na Equação 31 e é capaz de explicar cerca de 99% (R<sup>2</sup> = 0,99) das variações na remoção de DQO.

$$Y = 58,43 - 1,93 (X_1) + 6,97 (X_2) - 1,52 (X_3) + 1,35 (X_1 X_2) - 2,70 (X_1 X_3) + 2,19 (X_2 X_3) \quad (31)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

X<sub>1</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

X<sub>2</sub>: Concentração de Fe<sup>2+</sup>

X<sub>3</sub>: pH

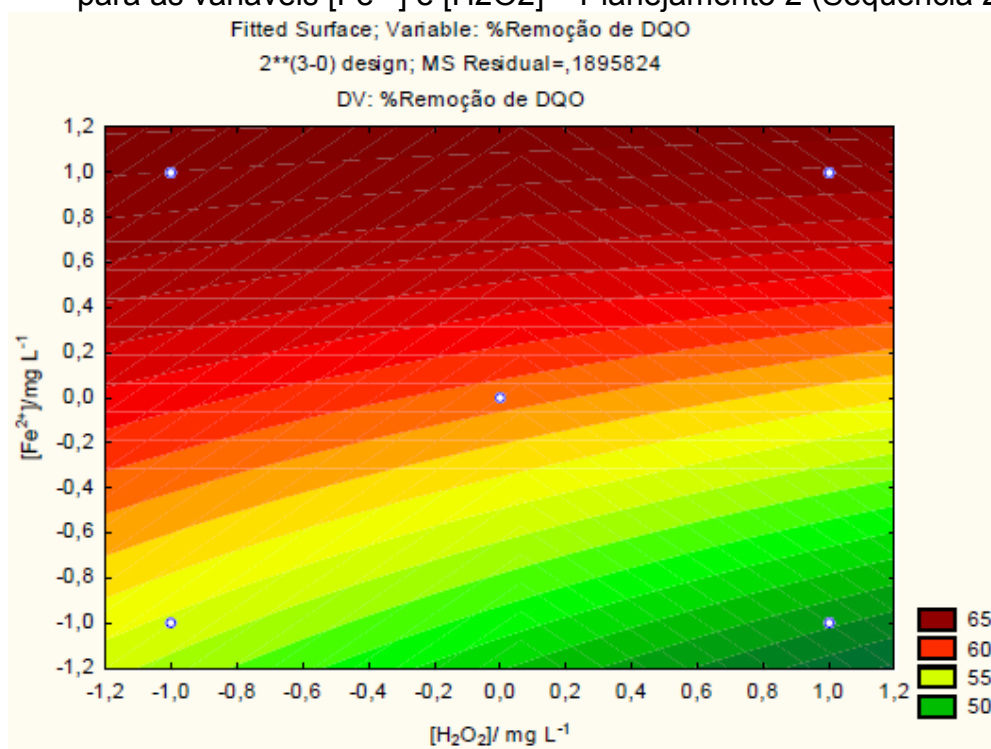
R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação do modelo

A análise de superfície de resposta permitiu observar que a combinação de dosagens elevadas de Fe<sup>2+</sup> com pH 4,0 e dosagens inferiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tendem a promover maiores remoções de DQO, o que pode ser comprovado ao se comparar os ensaios 3 e 7, que tiveram as mesmas dosagens de reagentes, diferindo apenas no valor de pH.

Conforme a Figura 31, com a variação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do nível (-1) a (+1) as porcentagens de remoção são aproximadamente constantes para

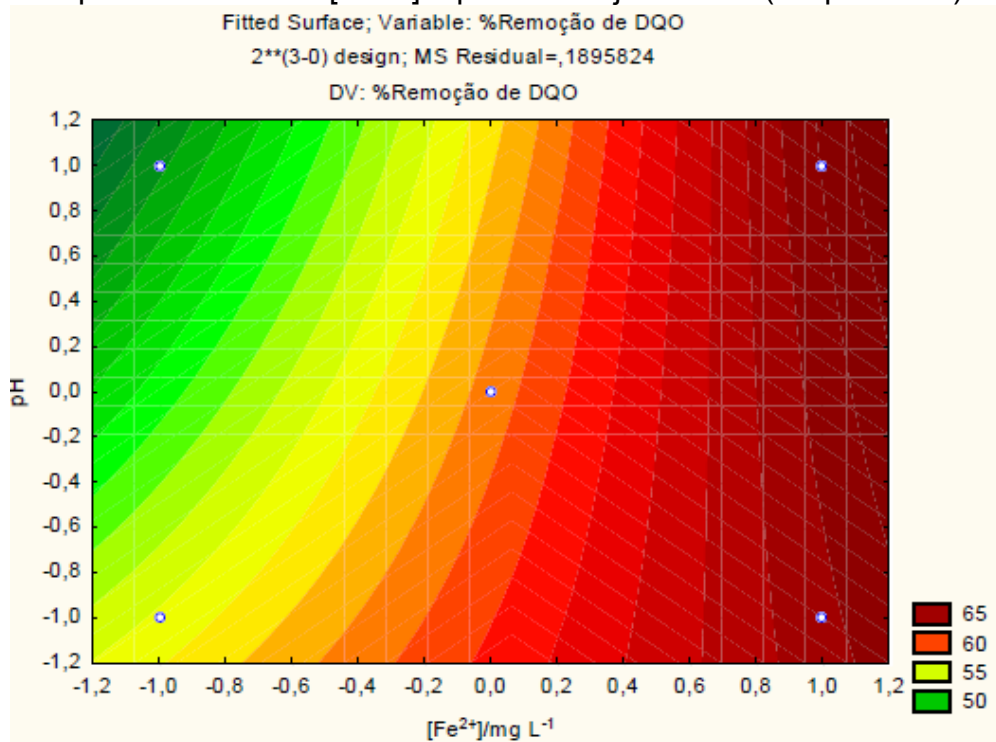
este parâmetro, exceto por um ligeiro aumento na eficiência de remoção de DQO quando se utilizou a menor dosagem deste reagente. Assim, foi estabelecida uma diminuição da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o planejamento seguinte.

**Figura 31** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  – Planejamento 2 (Sequência 2)

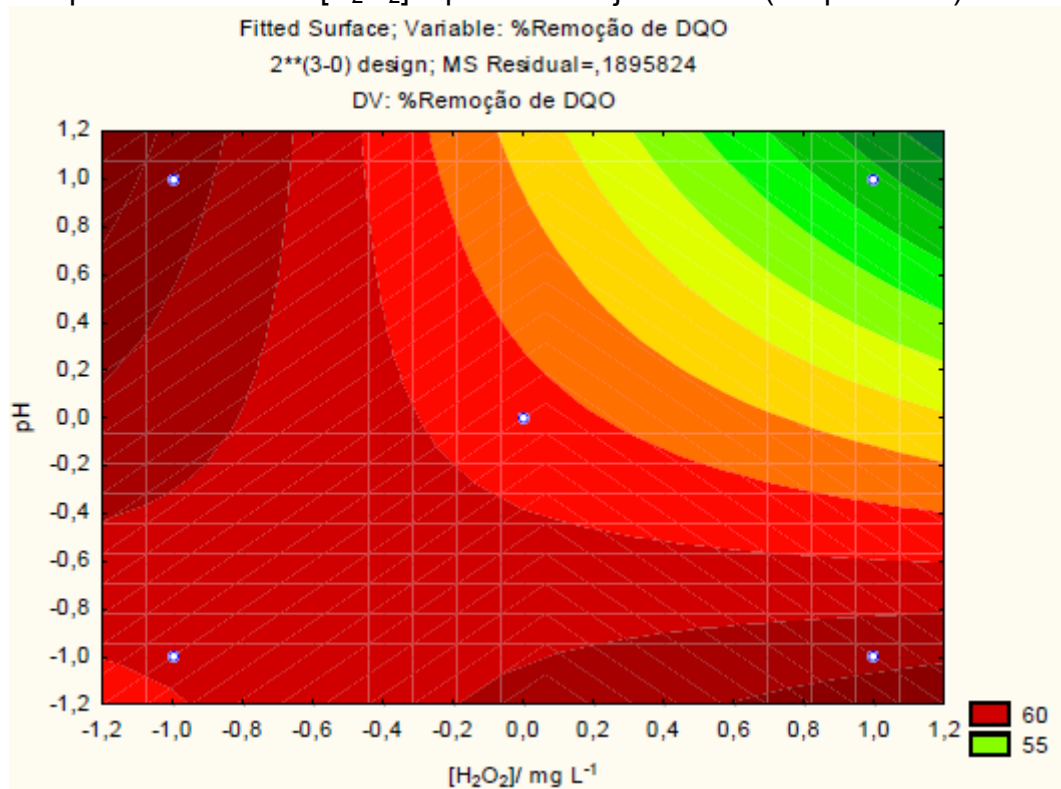


Já as Figuras 32 e 33 evidenciam que a tendência para elevação da remoção de DQO é no sentido das maiores dosagens de Fe, pH 4,0 e menores dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação à faixa de valores testadas neste planejamento.

**Figura 32** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[Fe^{2+}]$  e pH – Planejamento 2 (Sequência 2)



**Figura 33** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[H_2O_2]$  e pH – Planejamento 2 (Sequência 2)



Após estas análises, para o terceiro experimento a variável pH foi fixada em 4,0, a dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  elevada, e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi diminuída para verificar se haveria aumento significativo na remoção de DQO. No entanto, ressalta-se aqui que as dosagens de Fe e  $\text{H}_2\text{O}_2$  não foram muito alteradas, no sentido de não desfavorecer o caráter oxidativo do processo Fenton. Estes resultados são apresentados na Tabela 44.

**Tabela 44** –Valores residuais de DQO e % de remoção para a aplicação processo Fenton após o tratamento biológico – Planejamento 3 (Sequência 2)

Ensaio	Variáveis		Variável Resposta	
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	DQO Residual ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	% Remoção*
1	600	500	660	59
2	800	500	629	61
3	600	700	492	70
4	800	700	473	71
5	560	600	569	65
6	840	600	551	66
7	700	460	791	51
8	700	740	523	68
9	700	600	525	68
10	700	600	529	67

\*DQO inicial = 1624  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$

Conforme mostra a Tabela 45, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi a única variável com efeito significativo sobre a variável resposta, com 5% de significância.

**Tabela 45** –Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pelo processo Fenton – Planejamento 3 (Sequência 2)

Fatores	Efeitos	p-valor
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (L)*	1,10355	0,492316
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (Q)**	-0,62500	0,762740
$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (L)*	11,26041	0,001528
$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (Q)**	-6,62500	0,026637
$[\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}]$ *	-0,5000	0,820786

\*(L) Efeitos lineares

\*\* (Q) Efeitos quadráticos

O modelo, representado pela Equação 32, é capaz de explicar 99% das variações da remoção de DQO pelo processo Fenton.

$$Y = 67,50 + 0,55 (X_1) - 0,31 (X_1)^2 + 5,63 (X_2) - 3,31 (X_2)^2 - 0,25 (X_1X_2) \quad (32)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

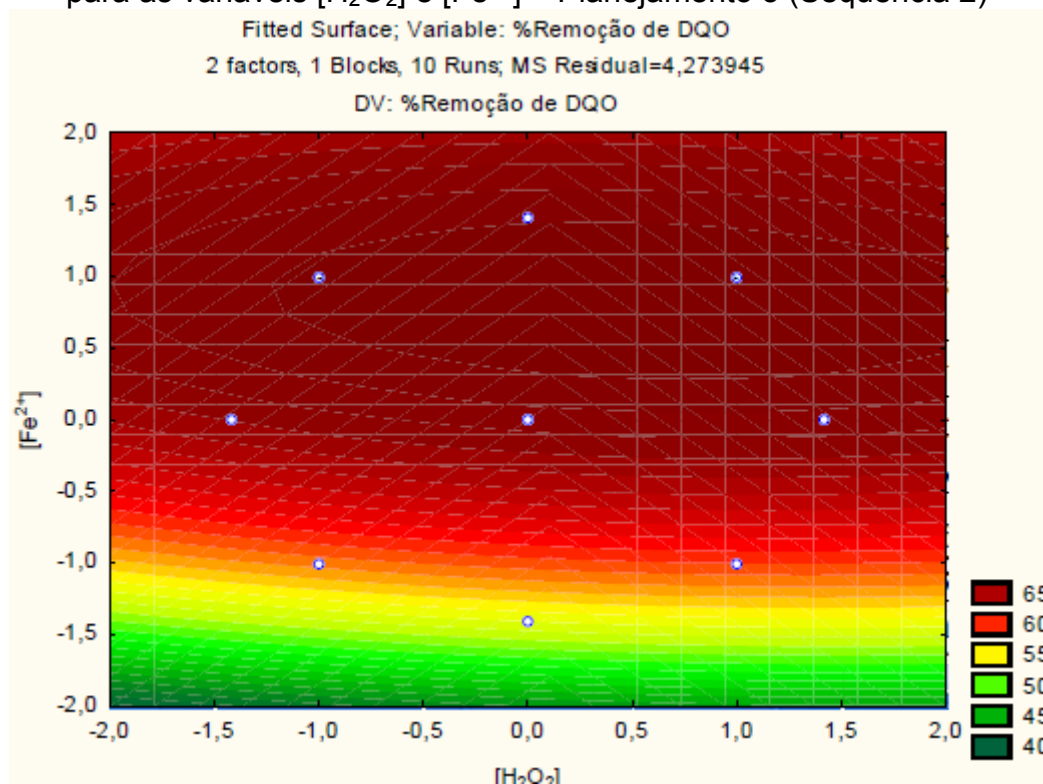
X<sub>1</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

X<sub>2</sub>: Concentração de Fe<sup>2+</sup>

R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação do modelo

É evidenciado pela Figura 34 que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> já não influencia de maneira significativa a remoção de DQO, o que pode ser verificado ao comparar os experimentos 3 e 4 da Tabela 44. Além disso, para esta condição experimental a remoção está sendo muito mais influenciada pela dosagem de Fe. Comparando o ensaio 7 da Tabela 42, com o 4 da Tabela 44, verifica-se que para a mesma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 800 mg L<sup>-1</sup> e dosagem de Fe de 600 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 42) para 700 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 44), a remoção de DQO passou apenas de 69% para 71%. Mas o experimento 3 da Tabela 44 mostra que trabalhando com a mesma dosagem de Fe de 700 mg L<sup>-1</sup> e reduzindo o teor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para 600 mg L<sup>-1</sup>, já atinge-se remoção de DQO de 70%.

**Figura 34** – Superfície de resposta para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  – Planejamento 3 (Sequência 2)



Portanto, a remoção de DQO máxima atingida foi de 71%, quando se utilizou  $800 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e  $700 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ , ou seja, com a razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 1,14$ . Tal valor não difere significativamente do resultado mencionado anteriormente, obtido quando se utilizou  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e  $700 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  condição na qual a concentração superior do  $Fe^{2+}$  em relação ao  $H_2O_2$  elimina sua atuação de apenas catalisador da reação, reforçando sua atuação como coagulante. Pode-se concluir que, de modo geral, os resultados obtidos para a remoção de DQO por processo Fenton neste trabalho são atribuídos predominantemente ao processo de coagulação.

Resultados similares foram obtidos por Li *et al.* (2010) que, a partir de uma razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  também relativamente baixa (2,38), removeram até 72,8% da DQO de lixiviado previamente tratado em RSB. A análise estatística aliada a metodologia de superfície de resposta indicou que a concentração de  $H_2O_2$  teve o maior efeito sobre a variável resposta remoção de DQO, ao passo que, ao se admitir a remoção de cor como variável resposta, o  $Fe^{2+}$  foi o principal atuante.

Kang *et al.* (2000) relataram que o pH ótimo para remoção de DQO por oxidação pelo processo Fenton se encontra abaixo de 4,0. Sob as condições

ótimas de ensaio ( $\text{H}_2\text{O}_2 = 1650 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi observado que cerca de 45% da DQO foi removida por oxidação, ao passo que aproximadamente 20% foi removida por coagulação. Segundo estes autores a elevação do pH levou a maior atuação do processo de coagulação em relação ao de oxidação na remoção de DQO.

### 5.3.3 Processo Fenton Aplicado como Pós-Tratamento do Lixiviado – Sequência 3

A aplicação do processo Fenton ao lixiviado previamente submetido ao arraste de ar, tratamento biológico por lodos ativados e processo de coagulação-floculação-sedimentação, visou remover a matéria orgânica recalcitrante, cuja fração remanescente persistiu mesmo após uma série de tratamentos. A DQO inicial do lixiviado proveniente deste sistema, antes da aplicação do processo Fenton, era de  $545 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

As condições experimentais estabelecidas para o primeiro planejamento fatorial e os resultados obtidos após a atuação do processo Fenton são apresentados na Tabela 46.

**Tabela 46** – Variáveis definidas e resultados de remoção de DQO obtidos para o primeiro planejamento referente ao processo Fenton aplicado como pós-tratamento do lixiviado (Sequência 3)

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	DQO Residual ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	% Remoção*
1	500	50	3,0	397	27
2	1000	50	3,0	371	32
3	500	150	3,0	383	30
4	1000	150	3,0	355	35
5	500	50	5,0	372	32
6	1000	50	5,0	362	34
7	500	150	5,0	382	30
8	1000	150	5,0	365	33
9	750	100	4,0	380	30
10	750	100	4,0	386	29

\*DQO inicial =  $545 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$

Ao contrário dos resultados obtidos para aplicação do processo Fenton nas duas etapas anteriormente analisadas (Sequências 1 e 2), na qual o Ferro era a variável predominante na eficiência da técnica, a Sequência 3 mostrou

maior atuação do Peróxido de Hidrogênio na remoção de DQO. Pela análise estatística, observa-se o maior efeito desta variável sobre o processo (Tabela 47).

**Tabela 47** – Resultados da análise de variância para o primeiro planejamento da aplicação do processo Fenton como pós-tratamento

Fatores	Efeitos	p-valor
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	3,71560	0,088148
[Fe <sup>2+</sup> ]	0,77982	0,577475
pH	1,14679	0,434557
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] * [Fe <sup>2+</sup> ]	0,41284	0,760387
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] * pH	-1,23853	0,404946
[Fe <sup>2+</sup> ] * pH	-1,97248	0,237330
R <sup>2</sup> = 0,88425		

Assim, estes resultados são evidenciados no modelo matemático que explica o comportamento de cada variável no processo (Equação 33).

$$Y = 31,49 + 1,86 (X_1) + 0,39 (X_2) + 0,57 (X_3) + 0,21 (X_1 X_2) - 0,62 (X_1 X_3) - 0,99 (X_2 X_3) \quad (33)$$

Onde:

Y: Porcentagem de remoção da DQO

X<sub>1</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

X<sub>2</sub>: Concentração de Fe<sup>2+</sup>

X<sub>3</sub>: pH

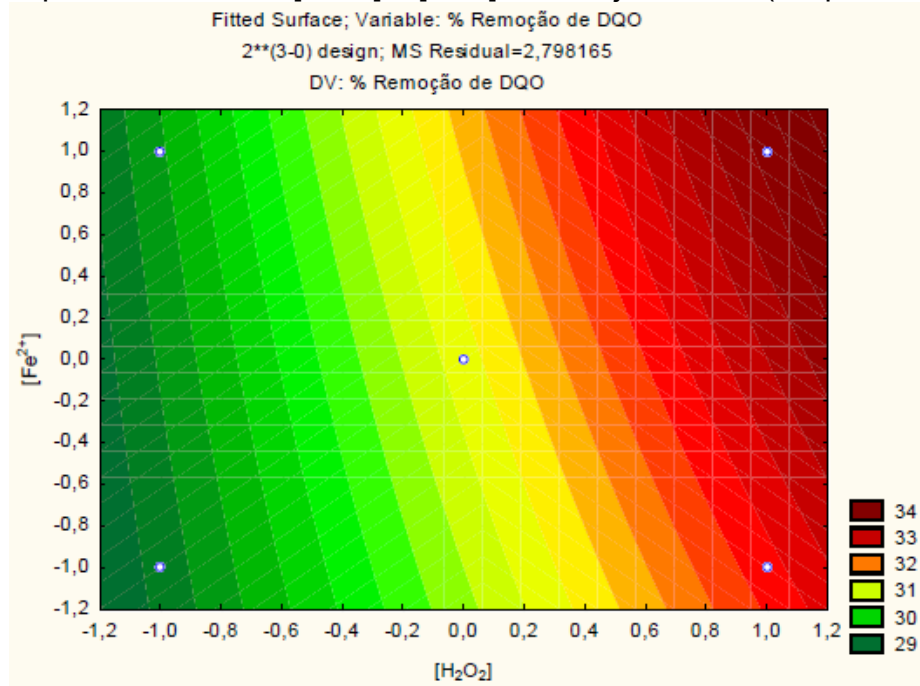
R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação do modelo

Observa-se que a variável [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] apresenta coeficiente cerca de 4,8 vezes superior ao do [Fe<sup>2+</sup>].

Ao analisar a superfície de resposta referente a variável [Fe<sup>2+</sup>] em relação a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (Figura 35), observa-se que a elevação da dosagem de Fe<sup>2+</sup> não tem efeito significativo sobre a variável resposta na faixa estudada. Por outro lado, a elevação da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do nível (-1) até o (+1) (de 500 a 1000 mg L<sup>-1</sup>), promove o aumento da porcentagem de remoção de DQO de 30 a 33% apenas, o

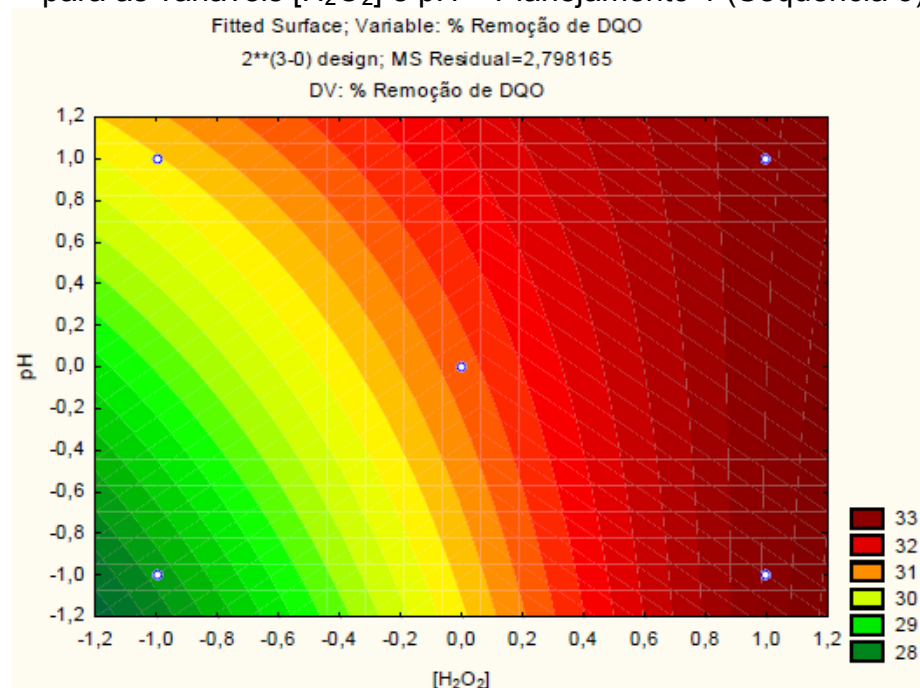
que não gera alteração significativa no valor de DQO residual para cada uma das dosagens envolvidas.

**Figura 35** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  – Planejamento 1 (Sequência 3)

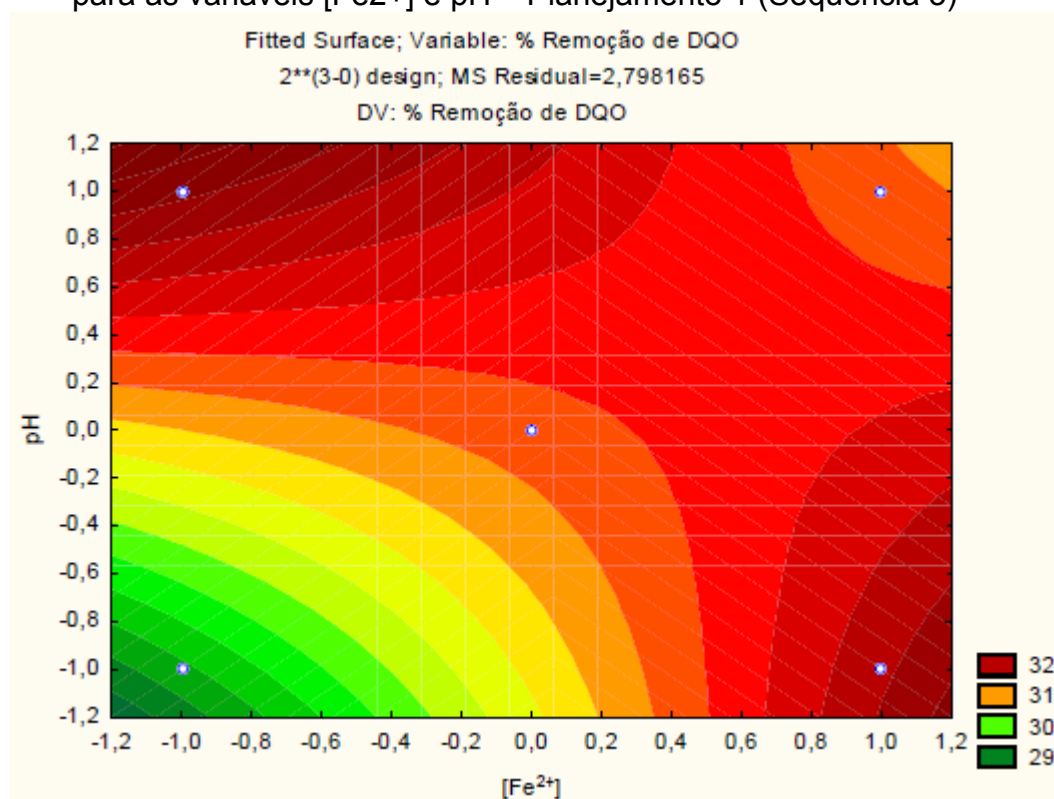


Resultados semelhantes são observados nas Figuras 36 e 37.

**Figura 36** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[H_2O_2]$  e pH – Planejamento 1 (Sequência 3)



**Figura 37** – Superfície de contorno para a variável resposta % de Remoção de DQO para as variáveis  $[Fe^{2+}]$  e pH – Planejamento 1 (Sequência 3)



Considerando a baixa diferença de remoção de DQO para as diferentes condições experimentais, ao invés de um segundo planejamento, foram realizados ensaios que visaram testar algumas das condições anteriores utilizando o pH inicialdo lixiviado em 4,0, como mostra a Tabela 48.

**Tabela 48** –Pontos adicionais de experimentos realizados para o processo Fenton como pós-tratamento

Ensaio	Variáveis			Variável Resposta	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	% Remoção
11	1000	50	4,0	351	36
12	1000	25	4,0	381	30
13	1500	40	4,0	361	34
14	1500	50	4,0	346	37
15	1000	100	4,0	340	38

Conforme a Tabela 48 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, houve uma melhoria na remoção de DQO ao se utilizar 1000 mg/L de peróxido e 50 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  em pH 4,0 quando comparado aos pH 3,0 e 5,0. Ao se elevar apenas a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para 1500 mg/L (ensaio 14), observou-se um ligeiro aumento na remoção de DQO (de 36 para 37%).

No entanto, apesar dessa melhoria no processo com a variação das dosagens, pode-se observar que os valores de DQO residual o lixiviado não apresentam grandes diferenças para cada condição aplicada. Comparando os ensaios 11 e 15, por exemplo, a elevação da dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  de 50 mg  $\text{L}^{-1}$  para 100 mg  $\text{L}^{-1}$  promoveu um aumento de apenas 2% na remoção de DQO, gerando efluentes com residual de 351 e 340 mg  $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$ , respectivamente. Desta forma, a escolha da melhor condição experimental ateu-se a menores dosagens de reagentes, no caso,  $[\text{Fe}^{2+}]$  igual a 50 mg  $\text{L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  igual a 1000 mg  $\text{L}^{-1}$ .

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

O presente trabalho permitiu explorar a aplicação do processo Fenton em diferentes etapas do tratamento de lixiviado de aterro sanitário, bem como a remoção química do nitrogênio amoniacal por meio da precipitação na forma de estruvita. Por se tratarem de técnicas físico-químicas de tratamento, estas apresentam como vantagem o maior controle operacional, o que proporciona uma menor dependência do processo em relação às variações climáticas às quais o sistema é exposto. Assim, períodos de menor temperatura ou de maior ou menor vazão do lixiviado já não teriam grande influência na eficiência do processo.

O estudo da remoção química de nitrogênio permitiu observar sua alta competitividade em relação ao processo de arraste de amônia. A possível redução de custos gerada pelo menor tempo exigido para o processo aliada à geração de um produto passível de aplicação como fertilizante (estruvita) mostrou o quanto o processo pode ser promissor em termos de sua aplicação prática. Além disso, tem-se a eliminação da emissão de Nitrogênio para a atmosfera, a qual ocorre em grande quantidade no *stripping*.

O processo Fenton, aliado a precipitação química, mostrou-se eficiente na remoção de uma parcela da matéria orgânica presente no lixiviado. Estudos posteriores pertinentes abrangem a análise da composição orgânica deste

resíduo e sua biodegradabilidade de forma mais aprofundada da que tem sido reportada neste trabalho e na literatura, visando a combinação de dois processos químicos a um processo biológico.

A principal possibilidade avaliada até então foi a substituição do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação pelo processo Fenton. Comparativamente, foram observadas eficiências relativamente iguais dos dois processos. As diferenças emergiram no que se tratava aos resíduos gerados por ambos. Quantidades ligeiramente maiores de lodo foram geradas no tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação. Apesar de ter-se observado um comportamento de coagulação no processo Fenton, este levou a geração de menores quantidades de lodo formado por ser um método essencialmente destrutivo, ao passo que a coagulação-floculação-sedimentação apenas transferiu os contaminantes para a fase sólida. Além disso o processo Fenton tem como vantagem o fato de não elevar a concentração de cloretos no lixiviado como foi o caso da coagulação-floculação-sedimentação, no qual se utilizou o cloreto férrico como coagulante.

Kawahigashi (2012), em estudos realizados com o mesmo lixiviado, reportou elevada toxicidade no efluente proveniente do tratamento físico-químico, a qual era menor no lixiviado após o tratamento biológico. Confirmada a ausência de metais possivelmente tóxicos, foi sugerido que a alta toxicidade do efluente é decorrente da elevada concentração de cloretos proveniente do coagulante utilizado.

Os resultados obtidos para as melhores condições para cada sequência de tratamento são apresentados na Tabela 49.

**Tabela 49** – Parâmetros observados após o tratamento do lixiviado por processo Fenton para as melhores condições operacionais de cada sequência de tratamento utilizada

Parâmetros	Sequência 1	Sequência 2	Sequência 3
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	1250	600	1000
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	1000	800	50
pH	4,0	4,0	4,0
DQO inicial*	3740	1624	545
DQO residual (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	814	473	351
% Remoção de DQO	71	70	36
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	85	-	-
Cor verdadeira (uH)	525	300	55
Ferro Residual (mg L <sup>-1</sup> )	7,1	0,2	2,1
N-amoniaco (mg L <sup>-1</sup> )	315	5	-

\*Valores de DQO do efluente antes da aplicação do Processo Fenton

Analisando os valores de cada parâmetro, comparou-se as características dos efluentes gerados às regulamentações estabelecidas por órgãos ambientais, tais quais as Condições e Padrões de enquadramento para águas doces classe 2 e 3, conforme a resolução do CONAMA 357/2005 e condições de lançamento do CEMA 070/09.

Pelos valores de DQO residual, observa-se que para as três sequências de tratamento os valores resultantes são superiores aos estabelecidos nas Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes da Resolução CEMA 070/09, que permite descartes de efluentes de outras atividades com até 200 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Os valores de DBO para as sequências 2 e 3 se enquadram nas condições regulamentadas pelo CEMA 070/09, que estabelece o valor de 50 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> para este parâmetro. Este mesmo parâmetro é fixado em 10 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> pela CONAMA 357/2005.

A cor verdadeira residual referente à Sequência 3 é a única abaixo da estabelecida pelo CONAMA 357/2005, que limita este parâmetro a 75 uH.

Quanto ao Ferro, o valor estabelecido pelo CONAMA é de 15 mg L<sup>-1</sup>, de forma que os efluentes produzidos nas três sequências estão de acordo com esta determinação, possivelmente em virtude da etapa de neutralização, que visa a precipitação deste metal.

No caso do nitrogênio amoniacal, o valor permitido pelo CONAMA é de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , o que torna a Sequência 1 inviável para descarte no que diz respeito a este parâmetro.

## 6 CONCLUSÕES

Os ensaios e resultados obtidos puderam levar às seguintes conclusões:

- A precipitação química de estruvita permitiu a remoção de até 82% de nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto. O planejamento fatorial de experimentos indicou que o  $\text{PO}_4^{3-}$  teve maior influência sobre a precipitação em relação ao  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- A aplicação do processo Fenton no lixiviado após a remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação permitiu a remoção de até 71% da DQO inicial quando se utilizou  $1250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , em pH 4,0, resultando em efluente com  $814 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;
- O processo combinado de *stripping* e lodos ativados removeu até 98% da série nitrogenada num período total de 21 dias; o pós-tratamento deste efluente por coagulação-floculação-sedimentação permitiu a remoção de até 96% da cor verdadeira e 76% da DQO quando se utilizou  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 4,0. Já o processo Fenton removeu até 92% de cor verdadeira e 71% de DQO ao se utilizar  $800 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , em pH 4,0;
- O processo Fenton aplicado após o tratamento combinado por *stripping*, lodos ativados e coagulação-floculação-sedimentação, removeu até 38 % da DQO inicial de  $545 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , resultando num efluente com  $340 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;
- Dentre as variáveis testadas para o processo Fenton a dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  foi a que teve maior influência sobre a variável resposta Remoção de DQO nas Sequências 1 e 2, ao passo que na Sequência 3 a variável de maior efeito foi a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ-VAZQUEZ, H.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J., 2004. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 1043–1049.

ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

APHA, AWWA, WEF (2005). Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater, 21<sup>o</sup> ed. Washington. D.C.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: Resíduos Sólidos – Classificação: NBR-10004. São Paulo, 2004.

BOUROPOULOS, N. CH.; KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, p. 381-388, 2000.

BRASIL. Lei N° 12.305 – Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, de 2 de agosto de 2010.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução N° 357, 17 de março 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 dá outras providências. Brasília 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução N° 397, 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4° e a Tabela X do § 5°, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA N° 357 de 2005, que 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. Brasília 2008.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução N° 357 de 2005, Brasília, 2011.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. 2005. <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>>. Acessado setembro de 2012.

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 127-132, 2007.

CASTRO, A. P. Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando a remoção de carga orgânica recalcitrante. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

CATALDO, D. A.; HAROON, M.; SCHRADER, L. E.; YOUNGS, V. L. Rapid colorimetric determination of Nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.6, p.71-80, 1975.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 749-755, 2011.

DANTAS, T. L. P., JOSÉ, H., MOREIRA, R. F. P. M. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Acta Scientiarum**. Technology, v. 25, p. 91-95, 2003

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Review: Treatment of landfill leachate by the Fenton Process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS DI BERNARDO, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Volume 1 edição São Carlos/ 2005. Métodos Técnicas Água – 1- 2ª edição.

DINIZ, D. T. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília.

EPA - United States Environmental Protection Agency. (1999). Alternative disinfectants and oxidants guidance manual, EPA 815-R-99-014, Office of Water.

FELICI, E. M. **Coagulação-floculação-sedimentação como Pós-tratamento de Efluente de Sistema Biológico em Batelada aplicado a Lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

FILHO, I. N., VON MÜHLEN, C., CAMARÃO, E. B., 2001. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**, 24, 554-556, 2001.

GUO, J-S.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y.; LIU, Z.; FANG, F.; CHEN, P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, fenton, SBR and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 699-705, 2010.

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, p. 3473-3481, 2009.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Resource**, v. 10, p. 377-386, 1977.

HOSSAKA, A. L. Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping. Dissertação (Mestrado). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, 2008.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 31, p. 361-377, 1993.

IACONI, C. D.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, p. 118-124, 2006.

IACONI, C. D.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1732-1736, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Apresentada em 2008. Disponível em <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>

JIANG, Y.; YUEMING, S.; LIU, H.; ZHU, F.; YIN, H. Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>-ZnO. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 77-83, 2008.

KANG, Y. W.; CHO, M.; HWANG, K. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, p. 1247-1251, 1999.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, 2012.

KIM, D.; RYU, H. D.; KIM, M. S.; KIM, J.; LEE, S. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 81-85, 2007.

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, p. 248-254, 2009.

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

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon(GAC) adsorption treatment. **Water Research**, v. 43, p. 4079-4091, 2009.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, B129, p. 80-100, 2006.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 175-183, 2006.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L. P. (Coord.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

LAU, I. W. C.; WANG, P.; CHIU, S. S. T.; FANG, H. H. P. Photoassisted Fenton oxidation of refractory organics in UASB-pretreated leachate. **Journal of Environmental Sciences**, v. 14, p. 388-392, 2002.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews** v. 93, p. 671-698, 1993.

LI, H.; ZHOU, S.; SUN, Y.; LV, J. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. **Waste Management**, 30, p. 2122-2129, 2010.

MALIK, P. K., SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v.31, p. 241-250, 2003.

MARINGONDA JUNIOR, A. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativado composto por reator anóxico e aeróbio em série**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina, 2008.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, p. 435-441, 2004.

METCALF; EDDY, INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. International Edition. New York: McGraw-Hill, 2003.

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

MORAVIA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas.** Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - UFMG. 2010.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; MARTINS, L. K. A. Estudo de diferentes métodos de partida de sistema de tratamento aeróbio para lixiviados de aterro sanitário estabilizado em escala de bancada. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais.

MORAES, B. S. **Utilização de sulfeto como doador de elétrons para a desnitrificação autotrófica aplicada ao tratamento de esgoto sanitário.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, B123, p. 181-186, 2005.

MÜNCH, E.V., BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v. 35, p. 151-159, 2001.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, V. B98, p 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, V. 23, p. 441-446, 2003.

PARANA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução CEMA Nº 70/2009 – ANEXO 7B. Estabelece critérios para avaliação da toxicidade de efluentes líquidos. Curitiba, 2009.

PARANÁ, Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instituto Ambiental do Paraná. Resolução Conjunta Nº 01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA. Estabelece requisitos, critérios técnicos e procedimentos para a impermeabilização de áreas destinadas a implantação de Aterros Sanitários, visando à proteção e a conservação do solo e das águas subterrâneas. Curitiba, 2006.

PARK, J-J.; PARK, S-R.; JU, D-J.; AN, J-K.; BYUN, I-G.; PARK, T-J. Application of spent sulfidic caustics for autotrophic denitrification in a MLE process and their microbial characteristics by fluorescence in situ hybridization. **Korean J. Chem. Eng.**, p. 542-547, 2008.

PEREIRA, R. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 2007.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p.2703-2710, 2002.

POHLAND, F.G.; HARPER, S. R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. EPA/600/2-86/73. Cincinnati, OH, U.S.A.: U.S. **Environmental Protection Agency**, 1986.

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

QUEIROZ, L. M.; AMARAL, M. S.; MORITA, D. M.; YABROUDI, S. C.; SOBRINHO, P. A. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental**. V. 16, n. 4, p. 403-410, 2011.

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

RESOLUÇÃO Nº 357/2005 DO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA ([www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama)), 2011.

SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R.; ALLIA, K. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. **Desalination**, v. 220, p. 108-114, 2008.

SANTOS, A. B.; SILVA, A. D. G.; COELHO, M. G.; CARDOSO, V. L. Tratamento de líquido percolado gerado em aterro sanitário por processo oxidativo avançado – Processo foto-Fenton combinado ao processo biológico anaeróbio: eficiência do reator CPC ‘Compound Parabolic Concentrator’.

SOUZA, T. S. O. **Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-Flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, p. 737-744, 2003.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, p. 215–220, 2008.

VILAR, V. J. P.; CAPELO, S. M. S.; SILVA, T. F. C. V.; BOAVENTURA, R. A. R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, v. 161, p. 228-234, 2011.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 2002.

WANG, X., CHEN, S., GU, X., WANG, K. Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process. **Waste Manage**, v. 29, p.1354-1358, 2009.

WANG, Z.; ZHANG, Z.; LIN, Y.; DENG, N.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, B95, p. 153-159, 2002.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. Optimization of Fenton process for treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 166-174, 2005.