



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON EM LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE  
VISANDO A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA  
RECALCITRANTE E COR**

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON EM LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE  
VISANDO A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA  
RECALCITRANTE E COR**

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

Orientadora: Profa. Dra Deize Dias Lopes.

Londrina  
2013

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

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

R696a Rodrigues, Caio Victor Lourenço.  
Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção da matéria orgânica recalcitrante e cor / Caio Victor Lourenço Rodrigues. – Londrina, 2013.  
135 f. : il.

Orientador: Deize Dias Lopes.

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. Lopes, Deize Dias. 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

CAIO VICTOR LOURENÇO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON EM LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE VISANDO  
A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE E COR**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Ajadir Fazolo  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Profa. Dra. Ana Cláudia Barana  
Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
UEPG

---

Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli  
Damianovic  
Universidade de São Paulo - USP

Londrina, 12 de abril de 2013.

*Dedido este Trabalho aos meus pais, Donizetti e Solange, a minha namorada Juliana e também a todos aqueles que amo.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela saúde e sabedoria, bem como pela energia necessária para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais, Donizetti e Solange, e minha irmã Camila, que mesmo longe me deram todo o suporte necessário, financeiro e emocional, para a realização dos meus estudos

À minha namorada Juliana, pelo amor, paciência, carinho e compreensão, durante os momentos alegres e também nos momentos mais difíceis.

À Prof. Dra. Deize Dias Lopes pela orientação, dedicação e compartilhamento dos seus conhecimentos, além da amizade criada.

Aos companheiros de pesquisa Andreliza e Charles, pelas discussões sobre os temas pertinentes às nossas pesquisas e companheirismo nas análises laboratoriais, e também pelos momentos de descontração.

Aos companheiros de laboratório Dênis, Marcela, Paulo, Rafael e Sidney pela ajuda nos ensaios laboratoriais e pela amizade.

Aos laboratoristas André e Ivan pelas várias colaborações ao longo dos dois anos de pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo durante o desenvolvimento da presente pesquisa.

A Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização de Londrina (CMTU), em especial ao Alexandre, pelo fornecimento do lixiviado utilizado na pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento (ENGES), da Universidade Estadual de Londrina (UEL), pela oportunidade.

Aos familiares e amigos, que torceram pelo meu sucesso e que de alguma forma colaboram durante o período do desenvolvimento dessa pesquisa.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota"  
(Theodore Rossevelt)

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço. **Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção da matéria orgânica recalcitrante e cor.** 2013.137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, na fase metanogênica de decomposição dos resíduos, submetido a pré-tratamento biológico, para a remoção da matéria orgânica recalcitrante e cor. Grande parte da matéria orgânica presente em lixiviado metanogênico é formada por moléculas complexas, com elevada massa molecular e baixa biodegradabilidade. Portanto, para remoção dessas é mais adequada a aplicação de tratamentos físico-químicos, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). OS POAs podem oxidar, parcialmente ou totalmente, uma molécula orgânica através do radical  $\text{OH}^\bullet$ , gerado pela ativação de alguma substância oxidante, como o  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . O reagente de Fenton é um POA baseado na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  através de sais de ferro, fornecendo resultados satisfatórios na remoção de matéria orgânica recalcitrante e da cor de lixiviados na fase metanogênica. O processo de tratamento biológico dessa pesquisa foi formado por reator anóxico e aeróbio em sequência, com a finalidade de remover o nitrogênio e a matéria orgânica biodegradável, sendo a operação dividida em dois períodos. No Período I obteve-se remoção média de 80% do N-amoniacal, 62% de N-total e de 22% de DQO, no Período II a remoção média foi de 88% do N-amoniacal, 34% de N-total e de 12% de DQO. O efluente desse tratamento recebeu a aplicação do reagente de Fenton. Para o tratamento físico-químico foi desenvolvido um planejamento experimental, dividido em três etapas: Etapa I, II e III. Os resultados foram avaliados por meio das variáveis resposta DQO (Y1) e cor (Y2). Na Etapa I determinou-se, a partir da literatura consultada, quais variáveis seriam estudadas e por conseguinte, através das análises univariadas, a faixa de valores para essas. A Etapa II teve por objetivo avaliar quais dessas variáveis e interações eram significativas, através de um planejamento fatorial fracionário. Por fim, na Etapa III, através do delineamento composto central rotacional, foram determinadas as condições que resultaram em melhor eficiência de remoção de DQO e cor, além disso, estimou-se o modelo que melhor representou a aplicação do reagente de Fenton para as condições estudadas. Foram avaliadas quatro variáveis independentes:  $x_1$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ),  $x_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ),  $x_3$  (pH) e  $x_4$  (modo de adição dos reagentes). Com base nas faixas de variáveis estudadas foi obtido com melhor resultado remoção de 89% de DQO e 99% de cor do lixiviado para os seguintes parâmetros:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=480$  mM;  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=6$ ; pH=3,5 e fracionamento da dosagem em 04 estágios. O modelo que melhor representou a aplicação do reagente de Fenton contou apenas com a variável  $x_1$ , linear e quadrática. Entretanto, os ensaios indicaram que as outras variáveis, mesmo não sendo significativas em relação as variáveis resposta Y1 e Y2, apresentaram influência sobre a operação do sistema, como, por exemplo, na geração de lodo e, por isso não devem ser desconsideradas.

**Palavras-chave:** Lixiviado. Matéria orgânica recalcitrante. Cor. Reagente de Fenton. Planejamento Experimental.

RODRIGUES, Caio Victor Lourenço. **Application of the Fenton's reagent in biologically pretreated landfill leachate for the removal of organic recalcitrant matter and colour.** 2013.137 p. Master Thesis. (Masters in Engineering in Edification and Sanitation) - State University of Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

The present paper has as its goal to evaluate the application of the Fenton's reagent in mature landfill leachate, after biological treatment, to remove recalcitrant compounds and colour. A great part of the organic matter in the stabilized leachate is formed by complex molecules with high molecular mass and low biodegradability. For these reasons, in order to remove this mass, the application of physico-chemical techniques have been considered as a suitable option for the treatment, as Advanced Oxidating Processes (AOPs). The AOPs can oxidize, partially or totally, an organic molecule through the radical  $\text{OH}^\bullet$ , generated by the activation of some oxidant substances, as the  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$ . The Fenton's reagent is a AOP based on the activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  through metallic salts, providing satisfactory results in the recalcitrant organic matter removal and the colour of the stabilized leachate. The process of biological treatment of this research was formed by anoxic and aerobic reactors in series, with the purpose of removing nitrogen and biodegradable organic matter, being this operation divided into two periods. In Period I, the average N-ammonia, N-total and COD removal were 80%, 62% and 22%, respectively. In Period II the average removal efficiencies were 88%, 34% and 12%, respectively, for the N-ammonia, N-total and COD. The effluents of this treatment received the application of Fenton's reagent. For the physico-chemical treatment, an experimental design was developed, divided into 3 phases: Phase I, II and III. The results were evaluated through the response variables COD (Y1) and colour (Y2). In Phase I it was determined, from the consulted literature, which variables would be studied and so, through unvaried analyses, the range of values for these ones. Phase II had as a goal to evaluate which of these variables and interactions were significant, through a fractional factorial design. Finally, in Phase III, through a composed central rotational delineation, the conditions that resulted in a better efficiency of COD removal and colour were determined, besides this, the model that better represented the application of the Fenton's reagent was estimated for the studied conditions. Four independent variables were evaluated:  $x_1$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ),  $x_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ),  $x_3$  (pH) e  $x_4$  (way of addition of the reactors). Based on the range of the studied variables with better results the removal of 89% of COD was obtained and 99% of leachate colour for the following parameters:  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 480$  mM;  $([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=6/$  pH=3,5 and dosage fragmentation in 04 stages. The model that better represented the application of the Fenton's reagent counted only with the  $x_1$  variable, linear and quadratic. However, the experiments indicated that other variables, yet not significant in relation to the response variables Y1 and Y2, showed an influence on the system operation, as, for example, in the generation of sludge and, so, they must not be disregarded.

**Keywords:** Landfill leachate. Organic recalcitrant matter. Colour. Fenton's reagent. Experimental design.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Variação das características do lixiviado ao longo do tempo, em relação às fases de estabilização dos RSU. ....	25
<b>Figura 2</b> – Variação da reação DBO/DQO no lixiviado ao longo do tempo. ....	26
<b>Figura 3</b> – Esquema indicando as três maneiras como o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) pode reagir com a matéria orgânica. ....	50
<b>Figura 4</b> – Esquema representativo da partícula de um semicondutor, onde BV indica a banda de valência e BC a banda de condução.....	52
<b>Figura 5</b> – Variação da precipitação (mm) no município de Londrina-PR ao longo do ano de 2012. Os números indicam as coletas realizadas .....	74
<b>Figura 6</b> – Esquema do sistema experimental utilizado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário na etapa metanogênica de degradação. ....	76
<b>Figura 7</b> – Material suporte, espaçadores de armadura, utilizados no reator aeróbio. ....	77
<b>Figura 8</b> – Sistema biológico utilizado até o 244º dia de operação. ....	78
<b>Figura 9</b> – Sistema biológico utilizado após o 244º dia de operação, com ênfase para a mudança do reator aeróbio, indicado pelo número 3. ....	78
<b>Figura 10</b> – Parcelas de nitrogênio no afluente e efluente do sistema biológico no Período I.....	88
<b>Figura 11</b> – Gráficos de variação do pH e alcalinidade para o afluente, reatores anóxico e aeróbio e efluente, para o Período I.....	88
<b>Figura 12</b> – Parcelas de nitrogênio no afluente e efluente do sistema biológico no Período II.....	89
<b>Figura 13</b> – Gráficos de variação do pH e alcalinidade para o afluente, reatores anóxico e aeróbio e efluente, para o Período II.....	90
<b>Figura 14</b> – Gráfico de interação entre as variáveis x1 (concentração de peróxido de hidrogênio) e x2 (relação molar entre a concentração de peróxido de hidrogênio e íons de ferro) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B). ....	100

<b>Figura 15</b> – Gráfico de interação entre as variáveis x3 (pH) e x4 (número de dosagem dos reagentes) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B).....	101
<b>Figura 16</b> – Gráfico de interação entre as variáveis x1 ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]) e x3 (pH) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B). .....	102
<b>Figura 17</b> – Superfície de resposta e curva de eficiência para a variável resposta Y1 em função [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ].. .....	107
<b>Figura 18</b> – Superfície de resposta e curva de eficiência para a variável resposta Y2 em função da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. .....	107
<b>Figura 19</b> – Variação da temperatura do meio reacional em função ao número de dosagens efetuadas ao longo do tempo de reação e da concentração do peróxido de hidrogênio, com o valor entre parênteses. ....	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Taxa global para reação do O <sub>3</sub> e OH <sup>•</sup> com compostos orgânicos em água. ....	41
<b>Tabela 2</b> – Padrões de lançamento para efluentes. ....	46
<b>Tabela 3</b> – Padrões de lançamento do lixiviado em alguns países. ....	47
<b>Tabela 4</b> – Potencial de oxidação de alguns compostos. ....	48
<b>Tabela 5</b> – Combinação dos POA existentes. ....	48
<b>Tabela 6</b> – Condições climáticas do município de Londrina-PR ao longo do ano de 2012. ....	73
<b>Tabela 7</b> – Características apresentadas pelo lixiviado bruto do aterro controlado de Londrina-PR para cada coleta realizada. ....	76
<b>Tabela 8</b> – Resumo do procedimento experimental adotado nas Etapas I, II e III. ....	79
<b>Tabela 9</b> – Características do lixiviado efluente ao tratamento biológico utilizado na Etapa I, sem a equalização. ....	81
<b>Tabela 10</b> – Características do lixiviado efluente ao tratamento biológico utilizado nas Etapas II e III. ....	82
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros monitorados no aflunete e no efluente a aplicação do reagente de Fenton. ....	83
<b>Tabela 12</b> – Etapas da análise estatística. ....	84
<b>Tabela 13</b> – Planejamento fatorial fracionário (2 <sup>4-1</sup> ). ....	86
<b>Tabela 14</b> – Planejamento fatorial completo (2 <sup>4</sup> ) e DCCR. ....	86
<b>Tabela 15</b> – Variáveis independentes estudadas na aplicação do reagente de Fenton na Etapa I. ....	91
<b>Tabela 16</b> – Condições do ensaio e valores de remoção média de DQO, medida na forma de DQO, para análise univariada da variação da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mantendo-se a mesma relação [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]. ....	93
<b>Tabela 17</b> – Condições do ensaio e valores de remoção média DQO, para análise univariada da relação [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ], mantendo mesma [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. ....	94
<b>Tabela 18</b> – Condições do ensaio para análise univariada do estudo do pH. ....	95
<b>Tabela 19</b> – Remoção média nos valores de DQO de acordo com a variação nas condições do pH reacional. ....	96

<b>Tabela 20</b> – Condições do ensaio e valores de remoção média de matéria orgânica, medida na forma de DQO, para análise univariada da variação em relação ao modo de adição dos reagentes, mantendo-se a mesma $[H_2O_2]$ e relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ . ....	96
<b>Tabela 21</b> – Análise de variância da Etapa II para a variável resposta Y1-DQO. ....	98
<b>Tabela 22</b> – Análise de variância da Etapa II para a variável resposta Y2-Cor. ....	98
<b>Tabela 23</b> – Modelos testados no planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional). ....	104
<b>Tabela 24</b> - Teste F-parcial para a variável resposta Y1. ....	106
<b>Tabela 25</b> – Teste F-parcial para a variável resposta Y2. ....	106
<b>Tabela 26</b> – Parâmetros que forneceram os melhores resultados para as variáveis respostas Y1 e Y2. ....	107
<b>Tabela 27</b> – Comparativo entre a eficiência na remoção de DQO obtida por diferentes sistemas de tratamento. ....	110
<b>Tabela 28</b> – Comparativo entre a eficiência na remoção de DQO obtida pela aplicação do reagente de Fenton.....	110

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>APHA</b>	American Public Health Association
<b>AH</b>	Ácido Húmico
<b>AF</b>	Ácido Fúlvico
<b>ANBT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CAG</b>	Carvão Ativado Granular
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>DCCR</b>	Delineamento Composto Central Rotacional
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DBO<sub>5</sub>/DQO</b>	Razão de biodegradabilidade
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
<b>MAP</b>	Magnesium Ammonia phosphate
<b>MM</b>	Massa Molar
<b>MOD</b>	Matéria Orgânica Dissolvida
<b>MON</b>	Matéria Orgânica Natural
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>N-Amoniacal</b>	Nitrogênio Amoniacal
<b>NKT</b>	Nitrogênio Kjeldahl Total
<b>N-NH<sub>3</sub></b>	Nitrogênio Amoniacal medido em N-NH <sub>3</sub>
<b>N- NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Nitrogênio Amoniacal medido em N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia livre (não ionizada)
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Íon Amônio
<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Nitrogênio na forma de nitrito
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrogênio na forma de nitrato
<b>N-org</b>	Nitrogênio Orgânico
<b>NT</b>	Nitrogênio Total
<b>IAPAR</b>	Instituto Agronômico do Paraná
<b>OD</b>	Oxigênio Dissolvido
<b>PAC</b>	Carvão Ativado em Pó
<b>PNRS</b>	Política Nacional dos Resíduos Sólidos

<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>PROSAB</b>	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
<b>P.M</b>	Peso Molecular
<b>RSS</b>	Resíduos de Serviços de Saúde
<b>RSU</b>	Resíduos Sólidos Urbanos
<b>SH</b>	Substâncias Húmicas
<b>TDH</b>	Tempo de detenção hidráulica
<b>TRC</b>	Tempo de Retenção Celular
<b>UV</b>	Radiação ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Da</b>	Dalton
<b>E<sub>0</sub></b>	Potencial de Oxidação para pH=0
<b>E<sub>14</sub></b>	Potencial de Oxidação para pH=14
<b>h</b>	Hora
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></b>	Radical hidroperoxila
<b>M</b>	Concentração molar (mol/L)
<b>mM</b>	Milimolar
<b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b>	Superóxido
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozônio
<b>OH<sup>•</sup></b>	Radical hidroxila
<b>ZnO</b>	Óxido de zinco
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>US</b>	Irradiação ultrassom
<b>UV</b>	Irradiação ultravioleta
<b>uC</b>	Unidade de cor
<b>V</b>	Voltz
<b>W</b>	Watt

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1	CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO.....	21
3.1.1	Degradação Biológica dos RSU.....	22
3.1.2	Formação e Características do Lixiviado .....	26
3.1.3	Substâncias Húmicas .....	29
3.1.4	Nitrogênio.....	30
3.1.5	Considerações Finais .....	31
3.2	SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	31
3.2.1	Processo de Tratamento Biológico .....	32
3.2.2	Processo de Tratamento Físico-Químico.....	34
3.2.2.1	Evaporação.....	34
3.2.2.2	Coagulação/Floculação .....	35
3.2.2.3	Adsorção.....	36
3.2.2.4	Precipitação química.....	37
3.2.2.5	Stripping.....	38
3.2.2.6	Filtração por membranas .....	39
3.2.2.7	Oxidação química .....	41
3.2.2.8	Outros tratamentos .....	42
3.2.3	Sistemas de Tratamento Combinados.....	43
3.2.4	Legislação Pertinente .....	44
3.2.5	Considerações Finais .....	46
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	48
3.3.1	Fotocatálise Heterogênea.....	51
3.3.2	Ozonização (O <sub>3</sub> ).....	53
3.3.3	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
3.3.4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	55
3.3.5	Novas Tendências dos POAs .....	56
3.3.6	Considerações Finais .....	57

3.4	REAGENTE DE FENTON .....	58
3.4.1	Formação dos Radicais Hidroxila .....	61
3.4.2	Dosagem dos Reagentes .....	61
3.4.3	Íons de Ferro.....	65
3.4.4	Faixa de pH.....	66
3.4.5	Tempo de Reação .....	68
3.4.6	Temperatura .....	68
3.4.7	Oxigênio Dissolvido .....	69
3.4.8	Modo de Adição dos Reagentes .....	69
3.4.9	Modificações do Reagente de Fenton .....	70
3.4.10	Considerações Finais .....	72
<b>4</b>	<b>MATERIAS E MÉTODOS .....</b>	<b>73</b>
4.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO.....	73
4.2	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	75
4.2.1	Tratamento Biológico .....	76
4.2.2	Tratamento Físico-químico .....	79
4.3	APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON.....	80
4.3.1	Características do Efluente Biológico .....	80
4.3.2	Reagentes Utilizados .....	82
4.3.3	Análises LaboratoriaisRealizadas .....	82
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	84
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>87</b>
5.1	TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	87
5.2	APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON.....	91
5.2.1	Etapa I .....	91
5.2.2	Etapa II .....	97
5.2.3	Etapa III .....	103
5.2.4	Valores Adotados para as Variáveis Independentes .....	108
5.2.5	Variável pH .....	111
5.2.6	Variável Temperatura .....	113
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>116</b>

<b>SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS</b> .....	118
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	120
<b>ANEXOS</b> .....	129
<b>ANEXO A</b> – Planejamento fatorial .....	130
<b>ANEXO B</b> - Gráficos de interação entre as variáveis independentes originados do planejamento fatorial fracionário (Etapa II), para as variáveis respostas Y1 e Y2.....	135

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com os recursos hídricos tem crescido nas últimas décadas. O lançamento de efluentes sem nenhum tratamento prévio, nesses recursos, tem acarretado prejuízos aos usos da água, especialmente para o abastecimento público e ao ecossistema local.

O lançamento de efluentes em corpos hídricos é uma maneira de finalizar seu tratamento. Entretanto, um conjunto de fatores deve ser analisado para que o lançamento seja controlado e gere o menor impacto possível. Cada país apresenta legislação própria para esse lançamento, estabelecendo padrões mínimos para a emissão de efluentes, levando em conta a particularidade do recurso hídrico em questão.

No caso de alguns efluentes, como o esgoto sanitário, já existe um conjunto de técnicas de tratamento bem consolidadas e eficientes. Tal fato ocorre pelo tempo de estudo, somado ainda, à sua baixa variabilidade perante outros efluentes gerados, como o lixiviado de aterro sanitário.

O lixiviado é gerado a partir da decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos aterrados, da umidade dos próprios resíduos e da água pluvial que infiltra no maciço sanitário, principalmente pela camada de cobertura. A característica desse efluente pode variar bastante entre os aterros sanitários e ao longo da vida útil desses. Logo, ainda não há uma combinação de tratamentos com resultados eficientes na remoção de seus principais poluentes.

A variabilidade do lixiviado é um dos maiores entraves para o desenvolvimento de sistemas de tratamento. Portanto, há a necessidade de um estudo particular para o lixiviado de cada aterro sanitário, pois sua generalização torna-se difícil. Somada a essa situação, se comparada a outros efluentes, ainda são poucas as pesquisas relacionadas ao seu tratamento.

Pode-se classificar o lixiviado em relação à fase de degradação que o resíduo se encontra dentro do aterro, em jovem (fase ácida) ou em maduro (fase metanogênica). O lixiviado jovem é formado por ácidos orgânicos, que conferem acidez ao meio, e por moléculas de cadeia curta, as quais apresentam elevada biodegradabilidade.

O lixiviado maduro é caracterizado pela elevada alcalinidade e concentração de N-amoniacoal, além da presença de matéria orgânica de difícil

biodegradação, como as substâncias húmicas. O pH alcalino do meio promove a precipitação dos metais pesados, portanto, há redução na concentração desses elementos. Apesar de ser de difícil biodegradação, a matéria orgânica recalcitrante deve ser removida, pois a sua presença em corpos hídricos pode provocar problemas no abastecimento público de água, uma vez que além de onerar o tratamento pode reagir com o cloro na etapa de desinfecção formando compostos potencialmente cancerígenos.

Atualmente, a maioria dos sistemas utilizados para o tratamento de lixiviado é constituída por processos biológicos, inadequados para a remoção de matéria orgânica recalcitrante. Verifica-se na literatura o crescente uso de processos físico-químicos para a remoção de compostos recalcitrantes, em especial os processos de oxidação avançados (POAs). Dentre esses, pode-se destacar o uso do reagente de Fenton, utilizado para a oxidação da matéria orgânica recalcitrante. A combinação entre diferentes processos de tratamento tem alcançado bons resultados na remoção de matéria orgânica e N-amoniacal.

A partir desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a combinação entre processo de tratamento biológico seguido por físico-químico, para aplicação em lixiviado de aterro sanitário no estágio metanogênico de degradação. O reagente de Fenton será utilizado como o processo de tratamento físico-químico para a remoção da matéria orgânica refratária.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicação do reagente de Fenton em lixiviado maduro pré-tratado biologicamente, para a remoção da matéria orgânica reaccalcitrante, persistente ao tratamento biológico, e da cor do efluente.

Objetivos Específicos:

- Determinar as variáveis independentes que apresentam influência significativa na eficiência do tratamento físico-químico;
- Determinar os parâmetros de pH, concentração dos reagentes e número de frações da dosagem dos reagentes que fo
- Verificar a influência da interação entre essas variáveis;
- Gerar um modelo para a remoção de matéria orgânica reaccalcitrante e outro para remoção de cor.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO

A correta destinação ou o tratamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) pode ocorrer de diversas maneiras, dentre elas, o aterro sanitário é a mais comum e de menor custo, se comparado a outras formas de destinação final, como a incineração.

De acordo com El-fadel, Findikakis e Leckie (1997), dependendo da localidade, até 95% dos RSU produzidos são depositados em aterros sanitários. Essa técnica consiste basicamente no confinamento dos resíduos no solo, em camadas impermeabilizadas denominadas células, as quais são cobertas com material inerte, geralmente o próprio solo da região.

A estrutura de um aterro sanitário é ainda dotada por sistemas de drenagem para a água pluvial e para os efluentes líquidos e gasosos gerados, respectivamente o lixiviado e o gás metano (JARDIM et al., 1995). Ambos os efluentes devem ser prontamente coletados para que recebam a correta destinação, evitando passivos ambientais.

A fração orgânica dos resíduos sólidos, acondicionados nas células de um aterro sanitário, sofre decomposição biológica, gerando um efluente líquido denominado chorume (KJELDSEN et al., 2002). No primeiro momento, o chorume permanece nas células devido à força de capilaridade. Com o aumento da percolação de líquidos pelas células, a força gravitacional se torna maior que a de capilaridade, iniciando a lixiviação do chorume (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997).

A lixiviação do chorume até o ponto final de sua coleta pode provocar alterações nas suas características. Essas mudanças são provocadas principalmente pela diluição do chorume e pelo carreamento de substâncias dissolvidas presentes no maciço sanitário. A diluição se deve principalmente pela presença de água oriunda da umidade dos próprios resíduos e da água pluvial, que pode infiltrar pela cobertura e/ou pela base do aterro. (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

Após a sequência apresentada, ao chegar ao ponto de coleta, o efluente é denominado lixiviado. É comum observar na literatura o termo chorume e

lixiviado designando o mesmo efluente, entretanto, o presente autor prefere fazer a distinção apresentada.

### 3.1.1 Degradação Biológica dos RSU

A célula de um aterro sanitário funciona como um grande reator biológico aberto e de operação contínua, com predominância de características anaeróbias (MARQUES, 2001). A degradação da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos segue as mesmas etapas da degradação anaeróbia: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Alguns autores adaptaram as etapas anteriores à realidade de um aterro sanitário. Kjeldsen et al. (2002) propuseram a reorganização nas seguintes etapas: etapa aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica inicial e metanogênica estável.

A etapa aeróbia é curta, pois a quantidade de oxigênio presente nos resíduos é pequena e rapidamente consumida. Os resíduos orgânicos presentes são inicialmente decompostos de maneira aeróbia, com a produção de gás carbônico e o aumento da temperatura no interior das células (KJELDSEN et al., 2002).

A redução na quantidade de oxigênio dissolvida no meio propicia o aparecimento de microrganismos anaeróbios, os quais degradam a matéria orgânica sem a utilização do oxigênio como acceptor final de elétrons.

Durante a etapa aeróbia e anaeróbia acontece a hidrólise da matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas, lipídios), que é transformada em compostos mais simples (açúcares, aminoácidos, peptídeos), através de enzimas liberadas por essas bactérias (CHERNICHARO, 1997). Dessa forma, a matéria orgânica passa a ser mais facilmente assimilada pelas bactérias na etapa acidogênica.

Na acidogênese, a matéria orgânica hidrolisada é decomposta de maneira intracelular pelas bactérias acidogênicas (fermentativas), transformando-se em ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio (CHERNICHARO, 1997). A presença desses ácidos reduz o pH do lixiviado, a valores próximos a 6,0 (EHRIG, 1983). Na sequência, durante a fase acetogênica, os ácidos orgânicos são degradados pelas bactérias acetogênicas (sintróficas) e

convertidos em acetato, hidrogênio e gás carbônico. O pH do lixiviado continua ácido devido à presença do íon hidrogênio no meio aquoso (CHERNICHARO, 1997).

Assim sendo, durante a fase anaeróbia a matéria orgânica presente é solubilizada, verificando-se um aumento nos valores de DBO e DQO. A elevada presença de compostos de cadeia curta, com massa molar (MM)<120 Da, garantem a elevada biodegradabilidade do lixiviado nessa etapa. Isso pode ser confirmado pelos altos valores da razão DBO/DQO, entre 0,4 a 0,7 (EHRIG, 1983; GRISA et al., 2012; HARMSEN, 1983; LO, 1996).

O pH reduzido aumenta a solubilidade do meio, provocando o aumento na concentração dos metais e por seguinte da condutividade. Ainda nessa fase, a concentração do N-amoniacoal passa a aumentar, como resultado da hidrólise do N-orgânico, presente nas proteínas e aminoácidos (KJELDSEN et al., 2002; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

Os produtos gerados na etapa anaeróbia, de maneira geral o acetato e o hidrogênio, passam a ser substratos para o aparecimento de um novo grupo de bactérias, as arqueas metanogênicas. Essas bactérias são divididas em acetoclásticas, as quais utilizam o acetato como substrato e em hidrogenotróficas, que utilizam hidrogênio e gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

Independente do substrato utilizado, durante a metanogênese, há a produção de gás metano (CH<sub>4</sub>) e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo as bactérias acetoclásticas responsáveis por 60 a 70% da produção total de metano (CHERNICHARO, 1997). Nessa etapa há um grande consumo de ácidos orgânicos e acetatos, o que resulta na redução da matéria orgânica biodegradável e da acidez do meio, que passa a apresentar pH superior a 7,0 (LO, 1996).

Com a redução da matéria orgânica presente, a produção de gás metano também se reduz, dando início a etapa metanogênica estável. A matéria orgânica remanescente é recalcitrante, formada por compostos de cadeias longas e complexas. De acordo com Harmsen (1983), mais de 30% dos compostos presentes apresentam elevado peso molecular, com MM maior que 1000 Da, sendo as substâncias húmicas a principal parcela. Dessa forma, a biodegradabilidade do lixiviado se reduz bastante, observando-se valores da razão DBO/DQO menores que 0,1 (EHRIG, 1986; KJELDSEN et al., 2002).

Apesar da reduzida atividade bacteriana, a fase metanogênica estável é a mais longa. Após o encerramento de um aterro sanitário, a produção de

lixiviado e de metano pode perdurar por mais de 30 anos, dependendo das condições impostas. Aterros sanitários com recirculação de lixiviado podem ter esse prazo estendido por mais tempo, principalmente pela introdução de oxigênio e umidade, além da redistribuição de matéria orgânica e dos nutrientes ao longo das células, reestimulando as atividades biológicas (KJELDSEN et al., 2002).

O pH de neutro a alcalino reduz a solubilidade dos compostos e promove a precipitação de alguns íons, como os íons de ferro. Outro efeito observado é o aparecimento de alguns compostos como os fosfatos e carbonatos, que favorecem o aumento da alcalinidade (LO, 1996). Outras substâncias inorgânicas são observadas em elevadas concentrações, como o sódio, potássio e cloretos. O N-amoniaco atinge nessa etapa seu maior nível de concentração, devido à amonificação do N-orgânico (LO, 1996; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

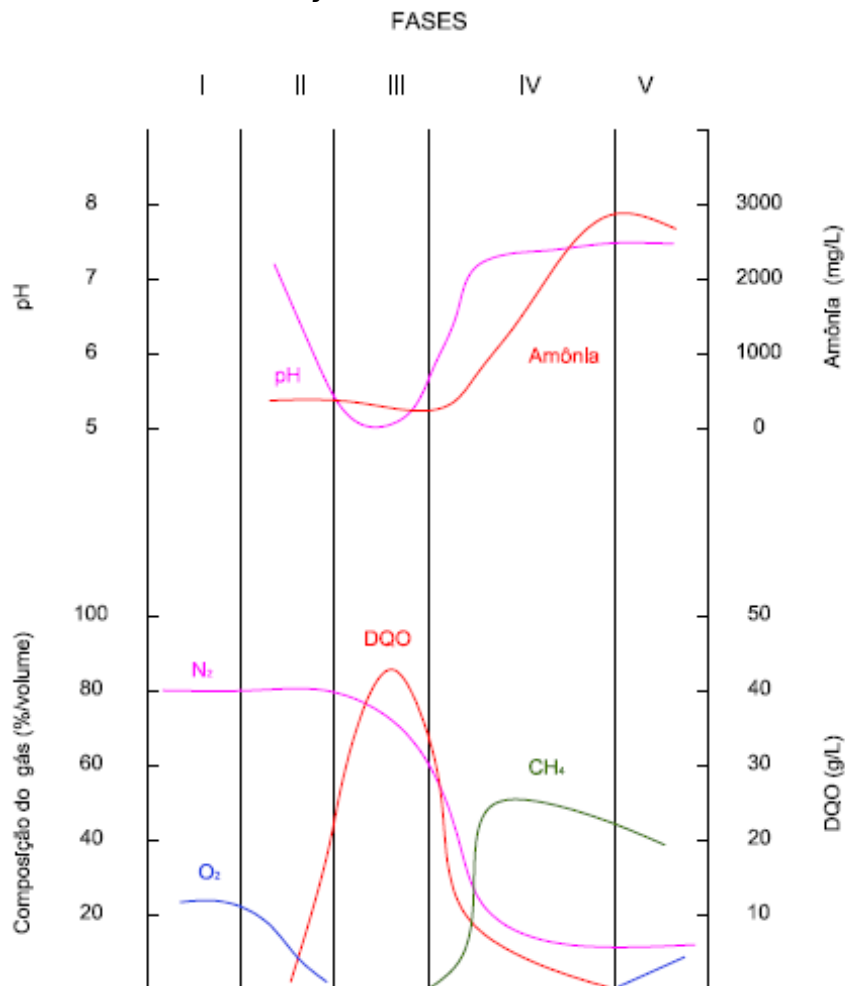
Outro modelo bastante citado na literatura e que descreve as transformações dos resíduos dentro de um aterro sanitário é o apresentado por Pohland e Harper, 1985 (apud CASTILHOS JR et al., 2003) que divide as transformações em cinco fases:

- Fase I: Fase de ajustamento inicial. Disposição recente dos resíduos e início da estabilização da matéria orgânica, primeiramente de forma aeróbia, na presença de organismos aeróbios e facultativos;
- Fase II: Fase de transição. Saturação do maciço sanitário e início da lixiviação do chorume para a formação do lixiviado. Grande redução da quantidade de oxigênio e início da anaerobiose. A matéria orgânica começa a ser solubilizada.
- Fase III: Fase de acidificação. Produção dos ácidos orgânicos em grande quantidade, resultando na redução do pH. Há o consumo de nutrientes em função do crescimento dos microrganismos anaeróbios. O pH reduzido provoca a solubilização dos metais.
- Fase IV: Fase de fermentação metanogênica. Consumo intenso dos ácidos de cadeia intermediária e consequente elevação na produção de gás metano e dióxido de carbono, levando à redução da matéria orgânica biodegradável. Essa situação também provoca o aumento do pH a valores em torno da neutralidade, ideais para o desenvolvimento das arqueas metanogênicas e, ao mesmo tempo, a precipitação dos metais.

- Fase V: Maturação final. A escassez da matéria orgânica biodegradável e dos nutrientes leva à redução da atividade bacteriana e, conseqüentemente, menor produção de gás metano. A matéria orgânica refratária é composta principalmente pelas substâncias húmicas. Nessa etapa, ainda é possível o reaparecimento lento do oxigênio, através das variações de pressões que ocorrem no interior do maciço sanitário.

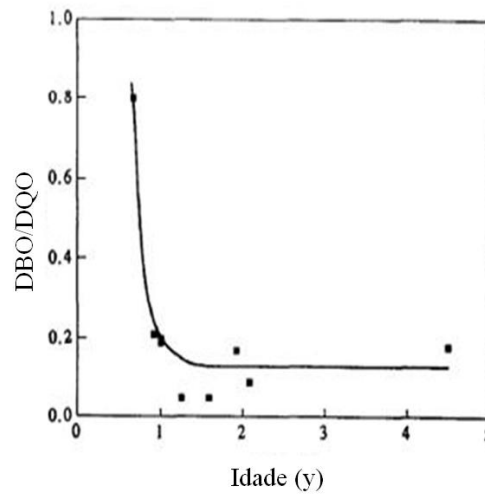
Para os dois modelos apresentados, as fases se mostram em equilíbrio, ou seja, a passagem entre elas ocorre de maneira lenta e gradual, coexistindo em alguns momentos. O avanço gradual das etapas de degradação dos resíduos altera, na mesma velocidade, as características do lixiviado. A Figura 01 apresenta a variação de alguns parâmetros ao longo das fases de degradação dos resíduos e a Figura 02 a variação da biodegradabilidade.

**Figura 1** - Variação das características do lixiviado ao longo do tempo, em relação às fases de estabilização dos RSU.



**Fonte:** Pohland e Harper, 1985 (apud CASTILHOS JR et al., 2003)

**Figura 2** - Variação relação DBO/DQO no lixiviado ao longo do tempo.



Fonte: (CHEN, 1996).

Com o avanço das etapas, há a redução na concentração da matéria orgânica (DBO e DQO) e do oxigênio dissolvido, mesma tendência também observada na maioria dos contaminantes presentes. Em contrapartida, verifica-se o aumento do N-amoniacoal, do pH e até certo momento, da produção de gás metano (CHRISTENSEN et al., 2001; EHRIG, 1986; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

### 3.1.2 Formação e Características do Lixiviado

As características do lixiviado formado dependem de um conjunto de fatores, o estágio de degradação dos resíduos aterrados, as características desses resíduos, a umidade no interior do maciço, os aspectos construtivos e operacionais do aterro sanitário e as condições climáticas da região desse aterro também são fatores que interferem nas características finais do lixiviado (CHRISTENSEN et al., 2001; EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

As propriedades dos resíduos sólidos aterrados são compreendidas pela gravimetria, idade de aterramento ou estágio de degradação e possíveis pré-tratamentos que possam ter sofrido, como reciclagem e compostagem (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; JARDIM et al., 1995).

As células no aterro podem ser operadas de diversas maneiras, com variação no seu volume, profundidade, grau de compactação aplicado aos resíduos

e entre outras características. De acordo com Lema, Mendez e Blazquez (1988), quanto menor for o grau de compactação, maior será a produção de lixiviado, pois maior será a permeabilidade do maciço sanitário.

As condições climáticas envolvem a geologia, clima, hidrologia e temperatura da região em que o aterro sanitário está localizado (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). O volume de lixiviado produzido está diretamente ligado ao volume de água pluvial que percola pelo maciço sanitário, portanto, a hidrologia é o fator ambiental mais importante (EHRIG, 1983;LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

A sazonalidade das precipitações implica diretamente na alteração das características do lixiviado ao longo do ano. Períodos de estiagem geram lixiviado com maior concentração dos poluentes, situação contrária é observada nos períodos chuvosos (TATSI; ZOUBOULIS, 2002). Além de estar diretamente relacionada ao volume de lixiviado produzido, a umidade é capaz de aumentar a velocidade de degradação dos resíduos (EL-FADEL et al., 2002). O volume de lixiviado gerado em um aterro sanitário pode ser estimado pelo método do balanço hídrico ou método suíço.

Dos fatores mencionados, o estágio de degradação dos resíduos acondicionados e a percolação de água pelas células acabam sendo as variáveis que mais alteram as características do lixiviado. Levando em consideração esses fatores e através de uma análise das características do lixiviado produzido, é possível estimar a idade de acondicionamento dos resíduos nas células, ou seja, a idade de funcionamento da célula em questão. Dessa forma, podem-se dividir as características do lixiviado em duas fases: ácida ou jovem e metanogênica ou madura.

Definir um tempo médio para cada fase de degradação dos resíduos é bastante difícil, pois como visto, o lixiviado é formado a partir de diversos fatores, o que acarreta na sua enorme variabilidade. Sendo assim, torna-se mais viável trabalhar as etapas de degradação como um parâmetro qualitativo e não quantitativo.

A grande maioria dos aterros sanitários é projetada para elevados tempo de operação, em média superior a 20 anos. Assim sendo, dentro de um mesmo aterro é possível encontrar lixiviados com diferentes idades, os quais muitas vezes são misturados antes de seguirem para o tratamento. Em um primeiro

momento, a mistura altera as características do lixiviado, entretanto, os ácidos orgânicos acabam sendo rapidamente consumidos, e a fase metanogênica de degradação prevalece, após o equilíbrio ser atingido (KJELDSEN et al., 2002). A mistura de diferentes íons pode promover a reação entre eles, formando novos compostos, geralmente mais complexos que os originais (SILVA, 2002).

A somatória de todos os fatores citados confere ao lixiviado uma grande variabilidade, seja ela dentro de um mesmo aterro sanitário ao longo do tempo ou ainda entre aterros de várias localidades. Apesar dessa situação, é possível encontrar na literatura trabalhos que indicam os principais compostos presentes no lixiviado. Kjeldsen (et al., 2002) aponta como os principais compostos a matéria orgânica dissolvida, macropoluentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos.

A Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) pode ser expressa pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou pelo Carbono Orgânico Total (COT). Fazem parte desse grupo o gás metano, ácidos graxos voláteis e os compostos recalcitrantes, representados principalmente pelas substâncias húmicas.

Os macrocomponentes inorgânicos são representados pelo cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), ferro (Fe), manganês (Mn), cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ) e carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). O íon amônio e o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) formam o N-amoniacal, que, juntamente com o cloreto, são os macropoluentes inorgânicos com maior presença nos lixiviados de aterro sanitário.

Os metais pesados mais comuns são: o cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn). A variação na concentração desses metais no lixiviado depende do tipo de resíduos sólidos aterrados.

Por fim, os compostos orgânicos xenobióticos são compreendidos por hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e outros compostos tóxicos, geralmente produzidos ou utilizados em indústrias químicas, sendo difícil a sua mensuração.

Outras substâncias ainda podem ser encontradas, mas em menores quantidades, como o boro (B), arsênico (As), selênio (Se), bário (Ba), lítio (Li), mercúrio (Hg) e cobalto (Co).

No lixiviado maduro o N-amoniacoal e a matéria orgânica de difícil degradação passam a serem os principais compostos presentes, e devem ser removidos pelos sistemas de tratamento.

### 3.1.3 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica dissolvida presente no lixiviado maduro é formada por moléculas orgânicas resistentes à degradação biológica. A recalcitrância advém do alto peso molecular,  $MM > 500$  Da, e de estruturas complexas desprovidas de grupos funcionais reativos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).

Em lixiviados metanogênicos, Christensen et al.(1998) verificaram que 70% da matéria orgânica presente era composta por Substâncias Húmicas (SH). Wu et al. (2010) chegaram a uma proporção maior, 83,3% da matéria orgânica presente era representada pelas SH. Essa diferença nas características é explicada pela variabilidade desse efluente, como comentada nos itens anteriores.

As SH presentes no solo e na água são resultantes das atividades de decomposição microbiológicas. Essas são formadas por moléculas de carbono, oxigênio e hidrogênio, arranjadas em estruturas complexas e heterogêneas, em algumas situações há ainda a presença de moléculas de nitrogênio, fósforo e sulfato. A heterogeneidade é consequência da sua composição geralmente aromática e do tamanho das suas moléculas (JONES; BRYAN, 1998; KANG; SHIN; PARK, 2002).

Devido a essa heterogeneidade, as SH podem ser divididas em três grandes grupos, em função da sua solubilidade em água: ácidos fúlvicos, solúveis em qualquer valor de pH; ácidos húmicos solúveis para valores de  $pH > 2,0$  e húmus, insolúveis a qualquer valor de pH (JONES; BRYAN, 1998). De maneira geral, na literatura sobre o assunto, a classe dos húmus acaba sendo suprimida, devido à sua pequena participação na composição da matéria orgânica dissolvida.

Christensen et al.(1998) observaram que 60% da matéria orgânica dissolvida presente no lixiviado maduro é formada por ácidos fúlvicos e apenas 10% pelos ácidos húmicos. Wu et al., (2010) chegaram a uma distribuição diferente, sendo 43,3% de ácidos fúlvicos e 40,0% de ácidos húmicos. O restante da matéria orgânica é formado por compostos classificados como substâncias hidrofílicas, por

não pertencerem às SH. Assim como comentado nos parágrafos acima, essa diferença observada remete a variabilidade do lixiviado.

De acordo com Kang, Shin e Park (2002), quanto maior for a idade do lixiviado, maior será o tamanho das moléculas das SH e maior a quantidade de compostos aromáticos.

Os ácidos húmicos, apesar de representarem menor parcela da matéria orgânica, são formados por uma maior concentração de anéis aromáticos condensados, em estruturas mais complexas que os outros compostos. Essa situação colabora para que esse grupo apresente as moléculas de maior tamanho, com MM média de 2600 Da. Os ácidos fúlvicos apresentam moléculas com valores médios de MM de 1800 Da (CHRISTENSEN et al., 1998; KANG; SHIN; PARK, 2002).

As SH além de exercerem DQO e serem as principais responsáveis pela recalcitrância do lixiviado, também contribuem com a cor do lixiviado (CHRISTENSEN et al., 1998; KANG; SHIN; PARK, 2002).

#### 3.1.4 Nitrogênio

O nitrogênio é considerado como um importante poluente do lixiviado em função dos diferentes estados de oxidação que pode assumir, da toxicidade da amônia e do favorecimento ao processo de eutrofização quando atingem os corpos d'água (MARTTINEN *et al.*, 2002; SILVA, 2002). As fontes de nitrogênio no lixiviado são as carnes e outras fontes de proteína, os fertilizantes agrícolas e os produtos de limpeza, presentes praticamente na forma orgânica e amoniacal (FLECK, 2003).

Silva, Dezotti e Sant'anna Jr. (2004) realizaram ensaios de toxicidade no lixiviado bruto e no efluente de algumas etapas do tratamento. Os autores observaram que após a remoção do N-amoniaco pelo *stripping* da amônia livre os resultados dos ensaios de toxicidade apresentaram uma elevada melhora, confirmando a elevada toxicidade do nitrogênio.

Controlar a concentração de N-amoniaco não é interessante apenas para evitar problemas ambientais, mas também para avaliar qual combinação de tratamentos será utilizada, uma vez que a elevada toxicidade desse composto pode inibir a própria biomassa do processo de tratamento biológico.

Resumidamente, a toxicidade do lixiviado se dá pela presença das moléculas orgânicas persistentes, das elevadas concentrações de N-amoniaco associado a altos valores de pH, presença dos metais pesados e pelo efeito sinérgico desses elementos e compostos. Com exceção dos metais que podem se precipitar em pH neutro ou acima de 7, as demais características são intrínsecas ao lixiviado maduro (MARTTINEN et al., 2002; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA JR., 2004).

### 3.1.5 Considerações Finais

Ao final desse tópico é possível notar que o lixiviado de aterro sanitário é um efluente que apresenta elevada variabilidade e complexidade, devido a fatores externos ao aterro sanitário, como a variação das características do RSU aterrados e da hidrologia local, e a fatores internos, como o estágio de degradação dos resíduos aterrados.

A influência da hidrologia depende da localização geográfica do aterro, bem como dos elementos de drenagem presentes e das características da camada de cobertura do aterro. Os RSU variam de uma localidade para outra, em função da atividade econômica e do poder aquisitivo da comunidade que os gera.

A complexidade do lixiviado fica mais evidente nos estágios finais de degradação dos resíduos, na fase classificada como metanogênica ou madura. Ela deve-se a presença de moléculas orgânicas de cadeias longas e heterogêneas, como as SH, e do nitrogênio, na forma amoniacal, que em função da concentração e do pH pode ser tóxico.

Portanto, não se deve apenas criar mecanismos para evitar que o lixiviado alcance o meio ambiente, mas também desenvolver sistemas eficientes para o seu tratamento.

## 3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O elevado potencial poluidor do lixiviado de aterros sanitários torna indispensável o seu correto gerenciamento. A elevada concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal pode impactar o meio ambiente exposto a esse efluente, Aterros sanitários que não apresentam a devida estanqueidade podem

permitir o vazamento e a percolação do lixiviado no solo suporte, contaminando-o. Além do mais, dependendo do coeficiente de permeabilidade desse solo e da profundidade do lençol freático, o efluente pode atingir as águas subterrâneas, que apresentam maior dificuldade em ser recuperada do que as águas superficiais (CALACE et al., 2001; EL-FADEL et al., 2002; KJELDSEN et al., 2002).

Além dos impactos ambientais, a saúde pública de uma comunidade pode ser afetada caso haja contaminação dos mananciais de abastecimento. A presença de metais pesados, patógenos e subprodutos de degradação da matéria orgânica podem causar distúrbios ao organismo humano (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997). Os patógenos presentes no lixiviado advêm do aterramento de resíduos de higiene pessoal e de resíduos de serviços de saúde, dispostos de maneira irregular em aterros de resíduos sólidos urbanos.

Na seleção adequada de um sistema para o tratamento de lixiviado é necessário que haja o conhecimento de um conjunto de parâmetros qualitativos e quantitativos sobre esse efluente, bem como da variação dessas características ao longo do tempo. A carência de maiores estudos sobre as características e a variabilidade do lixiviado leva a projetos de sistemas de tratamentos com eficiência reduzida e dificuldade em se atender os padrões de qualidade das legislações vigentes (TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

O tratamento do lixiviado segue o mesmo raciocínio de outras águas residuárias, podendo ser dividido em tratamentos biológicos e físico-químicos. Kurniawan, Lo e Chan (2006a) observaram em revisão da literatura que nos últimos anos vem crescendo o volume de publicações voltadas ao estudo do tratamento desse efluente de enorme complexidade, característica, que segundo Gotvajn, Zagorc-Koncan e Cotman (2011) torna o tratamento um grande desafio.

### 3.2.1 Processo de Tratamento Biológico

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), o processo de tratamento biológico tem como objetivo remover os sólidos coloidais e estabilizar a matéria orgânica, e ainda se possível, remover nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo. A matéria orgânica é estabilizada por processos metabólicos, de catabolismo e anabolismo (VON SPERLING, 1997).

O catabolismo é dividido em processos oxidativos e fermentativos. Nos processos oxidativos, por intermédio dos microrganismos, a matéria orgânica irá perder elétrons para um agente oxidante presente no meio líquido, dessa forma ela será oxidada e, portanto, estabilizada. Os agentes oxidantes, também conhecidos como aceptores de elétrons, receberão esses elétrons e serão reduzidos. Essa troca de elétrons é conhecida como respiração, onde os receptores de elétrons podem ser o oxigênio dissolvido, nitratos, sulfatos e dióxido de carbono (VON SPERLING, 1997).

A respiração pode ser classificada em relação ao aceptor de elétrons utilizado, sendo aeróbia quando se utiliza o oxigênio dissolvido, anóxica quando se utiliza o nitrato e o nitrito. A respiração anaeróbia pode ocorrer na presença de sulfatos e dióxido de carbono (VON SPERLING, 1997).

No catabolismo fermentativo não ocorre a respiração. A matéria orgânica é transformada, na ausência de um aceptor externo de elétrons, através do rearranjo dos elétrons na molécula fermentada, com a formação de no mínimo dois produtos, dióxido de carbono e metano (CHERNICHARO, 1997; VON SPERLING, 1997).

Os processos aeróbios produzem compostos mais estabilizados e promovem maior redução de patógenos, podendo ainda remover nutrientes. Entretanto, demandam maior quantidade de energia e ainda produzem elevada quantidade de lodo (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; VON SPERLING, 2005).

Os processos anaeróbios possuem algumas vantagens em relação aos aeróbios, como menor produção de lodo. Entretanto, a matéria orgânica não é totalmente estabilizada, havendo a produção de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) como subproduto e, praticamente, não há remoção de nutrientes (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; VON SPERLING, 2005).

A utilização dos processos biológicos está atrelada à criação de condições ideais para a atividade bacteriana, portanto, diversos fatores devem ser controlados, como: a disponibilidade de nutrientes, o oxigênio dissolvido, o pH do meio reacional, a presença de compostos que inibem as atividades bacterianas e a biodegradabilidade da matéria orgânica presente (HENZE et al., 1997; METCALF e EDDY, 2003). Os aspectos nutricionais podem ser avaliados pela relação entre matéria orgânica e os nutrientes presentes no substrato, expressa por  $\text{DBO}_5:\text{N}:\text{P}$ , a

qual em lodos ativados convencionais deve estar próxima a 100:5:1 (VON SPERLING, 1997).

Alguns compostos presentes no lixiviado podem inibir a atividade bacteriana e prejudicar o tratamento biológico. A concentração para que isso ocorra varia de acordo com o composto, sendo, de maneira geral, pequena para os metais. Os nutrientes em excesso, como o nitrogênio, também podem afetar o desenvolvimento da biomassa presente. Apesar de as bactérias apresentarem a capacidade de adaptação ao meio, a exposição a algumas concentrações de determinados compostos pode trazer a inibição de maneira irreversível (METCALF e EDDY, 2003; SEDLAK, 1991; VON SPERLING, 1997).

Para lixiviados em fase de degradação metanogênica, a elevada quantidade de matéria orgânica refratária e N-amoniacal, somados à reduzida concentração de fósforo impedem uma boa eficiência dos tratamentos biológicos. Para tratamentos realizados em lagoas, a cor escura do lixiviado também se torna uma desvantagem (SHU et al., 2006).

### 3.2.2 Processo de Tratamento Físico-Químico

Os processos de tratamentos físico-químicos estão baseados em mecanismos para retenção de sólidos e na adição de produtos químicos para a alteração das características da água residuária, visando à remoção dos compostos indesejáveis.

A seguir serão apresentados alguns processos de tratamentos físico-químicos, entre os quais se podem citar a evaporação, coagulação/floculação, sedimentação, adsorção, precipitação química, *stripping*, filtração por membranas e oxidação química.

#### 3.2.2.1 Evaporação

Um dos processos de tratamentos físico-químicos mais simples é a evaporação, sendo seu objetivo principal a redução do volume de lixiviado, o seu aquecimento para subseqüentes tratamentos e a eliminação de compostos voláteis, como alguns ácidos orgânicos e uma parcela do N-Amoniacal. Apesar de a solução evaporada apresentar redução dos compostos citados, o resíduo gerado é altamente

concentrado, dificultando tratamentos posteriores (PALMA et al., 2002). Os sólidos dissolvidos (sais) permanecem como resíduo.

### 3.2.2.2 Coagulação/Floculação

A coagulação, floculação e sedimentação compreendem diferentes etapas de um mesmo tratamento, que se baseia na alteração das cargas elétricas da matéria em suspensão para que essa possa se aglutinar, flocular e sedimentar, permitindo assim a remoção dos sólidos do efluente. Com a remoção dos sólidos do efluente há redução dos valores de DBO, DQO e da concentração de nutrientes (DI BERNADO; DANTAS, 2005).

Para efluentes com elevada cor verdadeira em comparação à cor aparente, há uma dificuldade no tratamento por coagulação/floculação, pois a pequena quantidade de partículas em suspensão reduz os choques entre elas então favorece a boa formação dos flocos. Assim, os flocos formados são mais leves e por isso apresentam maior dificuldade para sedimentarem. Uma alternativa a essa situação é o uso da flotação, para a remoção dos flocos mais leves e das substâncias dissolvidas (DE JÚLIO, 2006).

As principais desvantagens da coagulação/floculação são a geração de lodo e, dependendo do composto a ser removido, menor eficiência em relação a outros processos de tratamento de lixiviado (AMOKRANE; COMEL; VERON, 1997; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). Entretanto, é possível verificar na literatura estudos com o objetivo de modificar esse panorama, em que as principais mudanças ficam a cargo da aplicação de coagulantes e polieletrólitos alternativos. Verma, Dash e Bhumia (2012) indicam o uso de coagulantes naturais e pré-hidrolisados, com resultados mais satisfatórios que os coagulantes tradicionais.

Alguns exemplos da aplicação do conjunto coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de lixiviado de aterro sanitário são descritos a seguir. Amokrane, Comel e Veron (1997), em lixiviado maduro (DQO=4100 mg/L, DBO=200 mg/L, DBO/DQO=0,05, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>=1040 mg/L, pH=8,2), aplicaram dosagem de 35 mM para o íon Fe<sup>2+</sup> e o íon Al<sup>3+</sup>, alcançando, respectivamente, remoção de 55% e 42% nos valores de DQO, em pH reacional entre 5,0 a 5,5.

Guo et al.(2010) utilizaram a coagulação como polimento final a um conjunto de tratamentos, compostos por *stripping*, reagente de Fenton, co-

tratamento com esgoto sanitário e reator de batelada sequencial (RBS), alcançando redução de 83% nos valores de DQO. À matéria orgânica residual (DQO=700 mg/L) foi aplicada uma dosagem de 800 mg/L de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  em pH=5,0, obtendo-se redução de 60% nos valores de DQO, que atingiram concentração final de 280 mgDQO/L, enquadrando o efluente dentro dos padrões da legislação chinesa.

Tatsi et al.(2003) atingiram valores para remoção de matéria orgânica superiores a média da literatura. Os autores obtiveram remoção de 80% da matéria orgânica, medida na forma de DQO, aplicando uma dosagem 2 g $\text{Fe}^{3+}$ /L sob pH=10 em lixiviado bruto estabilizado com características metanogênicas (DQO=5350 mg/L, DBO=1050 mg/L, N-NH<sub>3</sub>=940 mg/L e pH=7,9). A aplicação da coagulação/precipitação em lixiviado jovem não apresentou a mesma eficiência, com valores entre 25 a 38%.

### 3.2.2.3 Adsorção

Algumas substâncias químicas podem ser adsorvidas por matrizes sólidas e, dessa forma, serem removidas de uma solução. Essa propriedade pode ser usada para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas residuárias, como o lixiviado. O carvão ativado é uma das matrizes sólidas mais utilizadas no tratamento do lixiviado e têm apresentado bons resultados na remoção da matéria orgânica recalcitrante e do N-amoniaco (RENOU et al., 2008).

As principais vantagens do carvão ativado são a elevada área específica e a estrutura de microporos, podendo ser aplicado na forma granular (CAG) ou em pó (PAC) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b). A remoção dos poluentes ocorre em três etapas: primeiramente há o macrotransporte dos poluentes da solução até a interface do adsorvente, seguida pelo microtransporte com a difusão do poluente nos sítios ativos do adsorvente e por fim a sorção, com a fixação do poluente nos sítios ativos de maneira física ou química (FLECK, 2003). De maneira geral, a remoção da matéria orgânica alcança valores superiores a 90%, já a remoção de N-Amônia permanece entre 30 a 40% (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b).

Rodríguez et al.(2004) aplicaram CAG em lixiviado pré-tratado por processos biológicos e químicos, os quais resultaram em um efluente com valores médios de DQO=1350 mg/L. A dosagem de 20 gCAG/L, a partir da resina XAD-8,

correspondeu a uma remoção de 59% nos valores de DQO, correspondente a remoção dos ácidos fúlvicos. Os ácidos húmicos foram removidos através da acidificação (pH=1,5) do lixiviado seguida de centrifugação, processo que removeu 13% da matéria orgânica, perfazendo uma remoção total de 72% da matéria orgânica presente no lixiviado.

Aziz et al.(2004) aplicaram uma mistura de calcário com CAG, na proporção em volume de 35:5, em lixiviado entre a fase jovem e a madura, com valores médios de DQO=2089 mg/L, DBO=315 mg/L, DBO/DQO=0,15, N-NH<sub>3</sub>=1045 mg/L e pH=8,2. Os autores obtiveram remoção de aproximadamente 40% do N-Amoniacal.

A aplicação do carvão apresenta algumas desvantagens, como a disposição final dos resíduos, alto custo de manutenção e a necessidade de um pré-tratamento para a redução dos sólidos (RENOU et al., 2008).

#### 3.2.2.4 Precipitação química

A diminuição da solubilidade de alguns elementos presentes no lixiviado, com a adição de alguns compostos ao efluente, pode promover a precipitação dos sólidos dissolvidos e permitir a remoção da matéria orgânica, do N-amoniacal e dos metais pesados (FLECK, 2003). Um exemplo do uso da precipitação química é a formação da estruvita (MAP) na remoção de nutrientes em águas residuárias. O MAP é formado quando há a precipitação em conjunto do magnésio (*Magnesium*), nitrogênio amoniacal (*Ammonia*) e fósforo (*Phosphorus*) (LI; ZHAO; HAO, 1999).

O lixiviado é rico em N-amoniacal, portanto, a mistura de magnésio e fósforo ao efluente, sob pH básico, pode promover a precipitação conjunta desses compostos formando a estruvita (MAP). Após a formação do precipitado, esse é separado e removido do lixiviado, obtendo-se a remoção do N-Amoniacal (CALLI; MERTOGLU; INANC, 2005; OZTURK et al., 2003).

Entretanto, para que haja a formação da estruvita algumas condições do meio reacional devem ser controladas. O aumento do pH e da temperatura favorecem a formação dos cristais de estruvita, ao passo que a presença de alguns íons, como íons de ferro III e cálcio, retardam cristalização (DOYLE E PARSONS, 2000).

Ozturk et al.(2003) aplicaram precipitação química em lixiviado pré-tratado biologicamente com as seguintes características afluente ao ensaio: DQO=4024 mg/L, N-NH<sub>3</sub>=2240 mg/L e pH=7,7. A partir da proporção molar de 1:1:1 (Mg:NH<sub>4</sub>:PO<sub>4</sub>), os autores obtiveram remoção de 89% do N-amoniaco e 50% da matéria orgânica medida em DQO, em meio reacional com pH=9,2.

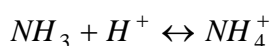
Calli, Mertoglu e Inanc (2005) aplicaram a precipitação em forma de MAP em lixiviado bruto jovem e efluente a reator UASB. Os melhores resultados foram obtidos para a segunda situação, com proporção molar de 1:1:1 (Mg:NH<sub>4</sub>:PO<sub>4</sub>) e pH=7,5, onde os autores obtiveram 98% de remoção do N-Amoniaco e 20% de remoção dos valores de DQO, para concentração inicial de N-NH<sub>3</sub> de aproximadamente 2000 mg/L.

As principais desvantagens desse processo de tratamento são os gastos com os reagentes e a produção de lodo. Entretanto, o lodo gerado na forma de estruvita pode ser utilizado como fertilizante agrícola de boa qualidade na agricultura, reduzindo os custos com seu destino final (OZTURK et al., 2003).

### 3.2.2.5 Stripping

O *stripping*, também conhecido como arraste de ar, é um processo de transferência de massa que promove a volatilização de compostos presentes em uma fase líquida. O ar atmosférico pode ser inserido no líquido e arrastar os compostos voláteis para a atmosfera. Esse fenômeno é explicado pela lei de Henry e de transferência de massa, em que o ar inserido apresenta uma concentração do composto a ser removido menor que a do líquido por onde ele passará (SOUTO, 2009). No tratamento do lixiviado, o composto volátil é a amônia livre, que será arrastada do efluente para atmosfera.

A amônia livre (NH<sub>3</sub>) e o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que formam o N-amoniaco, estão em equilíbrio no meio (Equação 01), que pode ser alterado com o aumento da temperatura e/ou do pH, favorecendo o descolamento desse equilíbrio para o lado esquerdo da Equação 01, aumentando a concentração de amônia livre (VON SPERLING, 2005).



Eq.01

De acordo com a literatura sobre o assunto, a remoção de N-amoniaco do lixiviado por *stripping* da amônia livre pode alcançar valores de até 95%. Ozturk et al.(2003) utilizaram *stripping* em lixiviado pré-tratado biologicamente com efluente caracterizado por pH=7,9, DQO=5730 mg/L e N-NH<sub>3</sub>=1025 mg/L. Os autores alcançaram a remoção de 95% do N-Amoniaco para 24 horas de tempo de detenção hidráulico e pH=11,5. Houve ainda uma pequena remoção dos valores de DQO, em torno de 15%, devido à precipitação pelo aumento do pH.

Calli, Mertoglu e Inanc (2005) aplicaram o *stripping* em lixiviado jovem em duas situações distintas, a primeira sem nenhum tratamento prévio do lixiviado e a segunda, após tratamento em reator UASB. O *stripping* foi realizado sob pH=11, temperatura de 20°C e com tempo de detenção hidráulica de 12 horas de operação. Em ambas as situações foi obtida a remoção de 94% do N-amoniaco e uma redução de 15% nos valores de DQO, para concentração inicial de N-NH<sub>3</sub> de aproximadamente 2320 mg/L no lixiviado bruto e de 1600 mg/L no lixiviado efluente do tratamento anaeróbio.

Marttinen et al.(2002) aplicaram *stripping* em lixiviado com baixa concentração de N-amoniaco (150 mgN-NH<sub>3</sub>/L). Com tempo de detenção hidráulica 24 horas de reação sob pH=11, os autores verificaram uma remoção de 89% do N-Amoniaco a uma temperatura de 20°C, entretanto, nas mesmas condições, mas sob temperatura de 6°C, a eficiência decresceu para 64%.

Apesar da elevada eficiência obtida na remoção do N-amoniaco, o *stripping* apresenta algumas desvantagens. A necessidade do pH do meio ser básico gera custos adicionais com reagente e pode haver formação de lodo com a precipitação de alguns compostos. A utilização da agitação ininterrupta do meio e o aquecimento para elevar a temperatura geram gastos com energia elétrica (SOUTO, 2009).

Entretanto, de acordo com Ozturk et al.(2003), o *stripping* da amônia livre é menos oneroso que a utilização de membranas e precipitação por estruvita para remoção do nitrogênio.

### 3.2.2.6 Filtração por membranas

A filtração por membranas emprega alta tecnologia e pode ser usada para a remoção dos poluentes presentes no lixiviado, sendo dividida em

microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, havendo a variação no tamanho das partículas retidas e na direção do fluxo de passagem do lixiviado (FLECK, 2003; SILVA, 2002).

A escolha da membrana correta para o tratamento depende da avaliação da sua seletividade e porosidade, fluxo de permeação, material de fabricação, espessura, rugosidade e carga elétrica da sua superfície (MADAENI; MANSOURPANAH, 2003). A prévia remoção de partículas grosseiras, através de outros métodos físico-químicos, pode aumentar a eficiência da filtração pelas membranas, evitando incrustações (SILVA, 2002).

A nanofiltração é intermediária à ultrafiltração e à osmose reversa, removendo partículas maiores que 300 Da. Em revisão bibliográfica sobre sua aplicação em lixiviado de aterro sanitário, Kurniawan, Lo e Chan (2006a) relataram que esse processo obteve remoção de 99% dos metais pesados e remoção da matéria orgânica superior a 65%, cujos valores de DQO inicial estavam entre 920 a 3000 mg/L.

A osmose reversa é o processo de filtração por membrana mais eficiente, mas ao mesmo tempo mais complexo e oneroso. Kurniawan, Lo e Chan (2006a), observaram que no tratamento de lixiviado a eficiência alcançada atingiu níveis elevados, com remoção média acima de 95% tanto para o N-NH<sub>3</sub>, com concentração inicial entre 33 a 1400 mg/L, quanto para a matéria orgânica medida na forma de DQO, para valores entre 335 e 3840 mg/L.

Ozturk et al.(2003) aplicaram ultrafiltração combinada com osmose reversa em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, com o afluente a esse tratamento apresentando DQO=3000 mg/L, N-NH<sub>3</sub>=950 mg/L e pH=8,0. Os autores conseguiram remoção de 89% nos valores de DQO e 72% de N-amoniaco.

Martinen et al. (2002) aplicaram nanofiltração em lixiviado bruto, com afluente apresentando valores médios de DQO=600 mg/L e N-NH<sub>3</sub> variando entre 74 a 220 mg/L. Os autores obtiveram 66% de remoção nos valores de DQO e entre 27 a 50% de remoção do N-amoniaco. Silva (2002) obteve remoção de 90% da matéria orgânica, medida em DQO, aplicando nanofiltração em lixiviado maduro, porém a remoção de nitrogênio amoniaco foi marginal.

Apesar de obter elevada remoção da matéria orgânica recalcitrante, o processo de membranas ainda apresenta custo elevado para a aplicação em plantas de tratamento em grande escala. Outra desvantagem do processo é a

geração de lodo de difícil tratamento, com elevada concentração de poluentes (SILVA, 2002).

### 3.2.2.7 Oxidação química

A oxidação química é uma reação de oxi-redução que envolve a transferência de elétrons entre os reagentes presentes em uma solução. Um dos elementos perde elétrons, se oxida, e outro elemento recebe esses elétrons, se reduz. A oxidação pode ser total, quando as moléculas são transformadas em  $\text{CO}_2$  e água, ou parcial, quando há a formação de subprodutos (JARDIM e CANELA, 2004). Entretanto, subprodutos como os compostos organoclorados podem ser gerados.

A oxidação pode ser obtida com oxidantes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), irradiação ultravioleta, cloro gasoso, hipoclorito de cálcio, entre outros.

As principais vantagens desse processo de tratamento são a não seletividade dos oxidantes, variedade de oxidantes disponíveis e remoção de compostos como a amônia. O elevado custo, a periculosidade aos trabalhadores e o controle do pH, são as principais desvantagens (DENG; ENGLEHARDT, 2006; EPA, 1998; FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; JARDIM e CANELA, 2004; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

A oxidação simples, apenas com o uso dos oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio, fornece eficiência bem menor se comparado à oxidação provocada pelo radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ). Isto ocorre, porque o radical  $\text{OH}^\bullet$  pode ser de um milhão a um bilhão de vezes mais reativo que o  $\text{O}_3$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como verificado na Tabela 01 (EPA, 2001).

**Tabela 1** - Taxa global para reação do  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}^\bullet$  com compostos orgânicos em água.

Composto	Taxa global ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	
	$\text{O}_3$	$\text{OH}^\bullet$
Aromáticos	$1\text{-}10^2$	$10^8\text{-}10^{10}$
Ácidos carboxílicos	$10^{-3}\text{-}10^{-2}$	$10^7\text{-}10^9$
Nitrogênio Orgânico	$10\text{-}10^2$	$10^8\text{-}10^{10}$
Fenóis	$10^3$	$10^9\text{-}10^{10}$

Fonte: Adaptado de EPA (2001)

A oxidação através do radical  $\text{OH}^\bullet$  é conhecida como Processo Oxidativo Avançado (POA), que vem sendo aplicada com maior intensidade nos últimos anos, devido à baixa seletividade e alta reatividade desse radical. No item seguinte (3.3 – Processos Oxidativos Avançados) será feita uma abordagem mais específica sobre esse processo de oxidação química.

#### 3.2.2.8 Outros tratamentos

Além dos tratamentos discorridos, que podem ser aplicados para o tratamento de lixiviado, outros com aplicação mais recente podem ser citados, como a troca iônica e os processos eletroquímicos.

A troca iônica pode ser usada para a remoção de metais, algumas formas de nitrogênio oxidado e compostos não biodegradáveis, como as SH. Esse processo demanda um elevado investimento e exige a utilização de um pré-tratamento para a remoção dos sólidos do lixiviado (KURNIAWAN; LO; CHAN,2006a).

Os processos eletroquímicos baseiam-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir os compostos de interesse, que pode ser realizada com o auxílio de semicondutores. A oxidação pode ocorrer de maneira direta ou através da geração de substâncias com alto poder oxidante, como o  $\text{O}_3$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Moraes e Bertazzoli (2005), em processo eletroquímico com o uso de  $\text{TiO}_2$  como ânodo e Ti como cátodo, aplicaram uma corrente química de 1160 A/m<sup>2</sup> durante 180 minutos em lixiviado de aterro sanitário. Os autores alcançaram remoção de 73% nos valores de DQO, 49% de N-NH<sub>3</sub> e 86% de cor, para concentrações iniciais de 1855 mgDQO/L e 1060 mgN-NH<sub>3</sub>/L. Nesse trabalho foi ainda observada a redução da toxicidade, medida pelo ensaio de toxicidade aguda com o organismo teste *Daphnia Similis*. Os resultados apontam que há quebra dos compostos recalcitrantes durante as reações aumentando a biodegradabilidade, entretanto o custo do tratamento é bastante elevado.

### 3.2.3 Sistemas de Tratamento Combinados

A variabilidade e complexidade do lixiviado impossibilita a criação de um sistema de tratamento universal e unitário. Nenhuma técnica físico-química é universalmente aplicável ou altamente efetiva na remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados estabilizados, sendo adequada a combinação de diferentes processos de tratamento (KURNIAWAM et al.,2006; TATSI; ZOUBOULIS, 2002).

Independentemente da idade do lixiviado, a combinação de mais de um processo tem apresentado os melhores resultados na remoção dos poluentes. O efeito sinérgico dos processos de tratamentos aplicados aumenta a eficiência e reduz os resíduos gerados (KURNIAWAM et al.,2006).

De maneira geral, os processos de tratamentos físico-químicos são mais onerosos que os biológicos, portanto, com a combinação entre eles procura-se a redução dos custos, mantendo a mesma eficiência ou ainda aumentando-a (KURNIAWAM et al.,2006). Como pré-tratamento, os métodos físico-químicos podem ser utilizados para a remoção de partículas coloidais, ajuste do pH, aumento da biodegradabilidade da matéria orgânica e redução da toxicidade do efluente. Posterior ao tratamento biológico, os tratamentos físico-químicos são utilizados para a mineralização da matéria orgânica remanescente, remoção de nutrientes e clarificação do efluente.

Entre os parâmetros a serem analisados para a seleção de um sistema eficiente de tratamento de lixiviado pode-se citar: a caracterização do lixiviado, levando em conta a influência da sazonalidade; a legislação aplicável à situação em estudo; a eficiência requerida; a idade de operação do aterro e os valores para investimentos e operação do sistema.

Na literatura especializada é possível observar uma série de combinações de processos de tratamento aplicadas ao lixiviado. Usualmente os processos biológicos são utilizados para a remoção da matéria orgânica biodegradável e do N-amoniaco, e os tratamentos físico-químicos na remoção da matéria orgânica refratária. A seguir podem-se verificar algumas combinações encontradas na literatura sobre o assunto.

Wang et al.(2002) aplicaram uma combinação de coagulação seguida de foto-oxidação para a remoção de matéria orgânica, em lixiviado com

DQO=5800 mg/L, DBO=430 mg/L, BDO/DQO=0,07 e pH=7,6. Para uma dosagem de 500 mgFeCl<sub>3</sub>/L em pH reacional igual a 3,0, seguida por 4 horas de radiação UV, os autores chegaram a remoção de 64% da matéria orgânica, medida na forma de DQO, e de 90% da cor do lixiviado.

Em sistema similar ao anterior, por meio de coagulação seguida de ozonização, Monje-Ramirez e Velásquez (2004) obtiveram remoção de 78% nos valores de DQO e remoção total de cor do lixiviado. As dosagens utilizadas foram 1250 mg/L de policloreto de alumínio para a coagulação e 1,7 mgO<sub>3</sub>/mgDQO na ozonização, em lixiviado com valores iniciais de DQO=4580 mg/L.

Rivas et al.(2003) aplicaram ozonização seguida de CAG para lixiviado com as seguintes características iniciais: DQO=4850 mg/L, DBO=520 mg/l, DBO/DQO=0,11, N-NH<sub>3</sub>=85 mg/L e pH=8,2. Com uma dosagem de 1,5 mgO<sub>3</sub>/mgDQO e 30 gCAG/L, a remoção de DQO foi de 90%.

Iacomí, Ramadori e Lopez (2006) aplicaram em lixiviado maduro (pH=8,4; DQO=24,4 g/L, N-NH<sub>3</sub>=3,19 g/L) tratamento combinado de *stripping*, seguido por tratamento biológico e encerrado com oxidação química. A oxidação química foi realizada pela ozonização e pela aplicação do reagente de Fenton. Na ozonização, os autores obtiveram remoção global de 86,7% da DQO e 99,7% do N-NH<sub>3</sub>. Com a aplicação do reagente de Fenton, registrou-se eficiência global de 97,1% em relação aos valores de DQO e 99,7% em relação ao N-NH<sub>3</sub>. A remoção do N-Amoniacal ocorreu exclusivamente na combinação entre o *stripping* e o tratamento biológico. A diferença na remoção de matéria orgânica entre os representantes da oxidação química deve-se ao fato do uso do ozônio ter removido apenas 32,9% da DQO residual, ao passo que o reagente de Fenton removeu aproximadamente 84,4%.

Enfim, Chiu e James (2006) estudaram um sistema de tratamento combinado entre o reagente de Fenton e a filtração por membrana. O uso do reagente de Fenton anterior às membranas minimizou os efeitos das incrustações, melhorando o fluxo do lixiviado pelas membranas e a eficiência do sistema. Dependendo da dosagem dos reagentes de Fenton, o fluxo pelas membranas aumentou entre 47,7 a 416%.

### 3.2.4 Legislação Pertinente

Recentemente, foi sancionada e regulamentada no Brasil a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), lei 12.305/2010, que fornece diretrizes para a correta gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos produzidos no país, o que inclui os percolados gerados em aterros sanitários.

Como parâmetros para o tratamento e lançamento de lixiviado de aterro sanitário, deve-se consultar a resolução CONAMA nº430/2011, primeira legislação brasileira a incluí-los, como citado no parágrafo 1º do artigo 16. Essa resolução altera e complementa a resolução CONAMA nº357/2005, adotando os seguintes parâmetros para o lançamento em corpos hídricos:

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

Em relação aos parâmetros inorgânicos e orgânicos, os padrões de lançamento podem ser verificados na Tabela 02.

**Tabela 2 - Padrões de lançamento para efluentes.**

Parâmetros Inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L
Bário total	5,0 mg/L
Boro total	5,0 mg/L
Cádmios total	0,2 mg/L
Chumbo total	0,5 mg/L
Cianeto total	1,0 mg/L
Cianeto livre	0,2 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L
Cromo hexavalente	0,1 mg/L
Cromo trivalente	1,0 mg/L
Estanho total	4,0 mg/L
Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Fluoreto total	10,0 mg/L
Manganês dissolvido	1,0 mg/L
Mercúrio total	0,01 mg/L
Níquel total	2,0 mg/L
Nitrogênio amoniacoal total	20,0 mg/L
Prata total	0,1 mg/L
Selênio total	0,3 mg/L
Sulfeto	1,0 mg/L
Zinco total	5,0 mg/L
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricolotoetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: CONAMA nº430/2011

Além dos padrões de lançamento, qualidade mínima que o efluente deve apresentar ao fim do tratamento, deve-se também adequar o efluente final de modo a não alterar a classe do corpo receptor. De acordo com a resolução CONAMA nº357/2005, o corpo hídrico receptor pode ser de água doce, salobra e salina, em ambiente lótico ou em lântico. A água doce apresenta as seguintes classificações: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4. Nessa resolução é possível verificar que para cada parâmetro há um limite de concentração, em função dessas classes apresentadas.

A título de comparação, a Tabela 03 fornece os padrões de lançamento do efluente de sistemas de tratamento de lixo em alguns países: Alemanha, França, Hong Kong e Coréia do Sul. Pode-se notar que a forma de apresentação do padrão de lançamento é diferente da legislação brasileira, o que dificulta a comparação entre os valores.

**Tabela 3** - Padrões de lançamento de lixo em alguns países.

Parâmetros	Concentração máxima (mg/L)			
	Alemanha	França	Hong Kong	Coréia do Sul
DQO	200	120	200	50
DBO <sub>5</sub>	20	30	800	NI
N-NH <sub>3</sub>	NI	NI	5	50
NT	70	30	100	150

NI: Não informado

Fonte: KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a

### 3.2.5 Considerações Finais

Até o presente momento, um detalhe interessante a se observar é a data das primeiras referências sobre a caracterização do lixo, as quais em sua grande maioria são dos anos 1980. Logo, conclui-se que os estudos sobre esse efluente ainda são recentes se comparados a outros, como o esgoto sanitário, e ainda apresenta um número reduzido de publicações. Essas circunstâncias podem justificar a ausência de melhor definição de tipos de tratamento a serem adotados.

Moravia (2010) apresenta raciocínio semelhante, apontando que a dificuldade em se enquadrar o efluente final das plantas de tratamento de lixo de aterro sanitário às legislações em vigência deve-se à falta de maiores pesquisas nessa área. Entretanto, com o aumento do número de publicações há a tendência de diminuição desse déficit de conhecimento com o passar dos anos.

Além da busca pelo enquadramento do efluente às legislações vigentes, o avanço das pesquisas permite o desenvolvimento de sistemas com melhor custo-benefício. Outros fatores ainda estão relacionados ao custo total de uma planta de tratamento para o lixo, são eles: o volume a ser tratado, a localização do aterro sanitário e as obras de infraestrutura necessárias (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).

A remoção da matéria orgânica e do N-amoniaco não garante a eliminação da toxicidade do efluente. Marttinen et al.(2002) observaram que após a

aplicação de alguns processos de tratamento houve a formação de subprodutos, que podem ser mais tóxicos que os originais. Dependendo do efeito sinérgico entre esses subprodutos e algumas substâncias ainda presente no lixiviado, a toxicidade após o tratamento pode ser maior que no lixiviado bruto.

Entretanto, poucos autores retratam essa situação, o que corrobora com a necessidade de um maior amadurecimento nas pesquisas relacionadas à toxicidade do lixiviado. Alguns pontos devem ser observados, principalmente os relacionados à avaliação toxicológica anterior e posterior ao processo de tratamento utilizado e ao teste de toxicidade que será aplicado.

Silva, Dezotti e Sant'anna Jr(2004) utilizaram testes ecotoxicológicos com a utilização dos organismos *A. salina* e *B. rerio*, com doses agudas e crônicas. Concluíram que a utilização de ozônio, apesar de não apresentar uma grande remoção da matéria orgânica, aproximadamente 50%, foi o que forneceu efluente com menor toxicidade se comparada aos outros processos de tratamento estudados: coagulação-floculação, filtração por membrana e *stripping* da amônia livre.

Ao fim desse tópico é possível concluir que os sistemas de tratamento combinados trazem maiores benefícios em relação à remoção dos poluentes e na minimização dos custos, obtida pela redução dos reagentes empregados e da menor quantidade de resíduos gerados. Os avanços tecnológicos nos últimos anos são notórios, tendência que deve perdurar. Um exemplo da inovação tecnológica aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que serão estudados no tópico seguinte.

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados no alto poder oxidante e baixa seletividade do radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), que é liberado durante as reações de oxi-redução de compostos como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (EPA, 1998; FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Como visto no item 3.2.2.7 - Oxidação Química, o radical  $\text{OH}^\bullet$  é muito mais reativo que os outros oxidantes (Tabela 01), também apresentando maior potencial de oxidação, como se pode observar na Tabela 04. Os POA são utilizados

para o tratamento de água para abastecimento público, águas residuárias, solo e ar (EPA, 1998).

**Tabela 4 - Potencial de oxidação de alguns compostos.**

Oxidante	Potencial de Oxidação (eletro volt- EV)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila (OH <sup>•</sup> )	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Radical Peróxido	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Fonte: EPA (2001).

A produção dos radicais OH<sup>•</sup>, a partir dos oxidantes supracitados, pode ocorrer na presença ou na ausência de algum tipo de irradiação. Na literatura é possível verificar que a irradiação utilizada pode ser originada dos raios ultravioletas (UV) ou do ultrassom (US), sendo a escolha dependente do comprimento de onda que o oxidante é capaz de absorver (EPA, 1998; FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993).

Diante dessa situação, existe uma série de possíveis combinações entre os oxidantes e as irradiações UV e US, como se observa na Tabela 05. De maneira geral, a produção dos radicais OH<sup>•</sup> acontece pela ozonização, fotocatalise heterogênea e pelo reagente de Fenton.

Em lixiviados de aterros sanitários, os POA são utilizados para a remoção da matéria orgânica recalcitrante e redução da cor. Os radicais hidroxila gerados podem reagir com os compostos orgânicos presentes de três maneiras distintas (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993;):

- Abstração de hidrogênio: O radical OH<sup>•</sup> perde um átomo de hidrogênio para o composto orgânico;
- Transferência de elétrons: O radical OH<sup>•</sup> recebe elétrons e transforma-se no íon OH<sup>-</sup>;
- Adição radicalar: O radical OH<sup>•</sup> pode se quebrar e combinar-se a outros compostos.

**Tabela 5** - Combinação dos POA existentes.

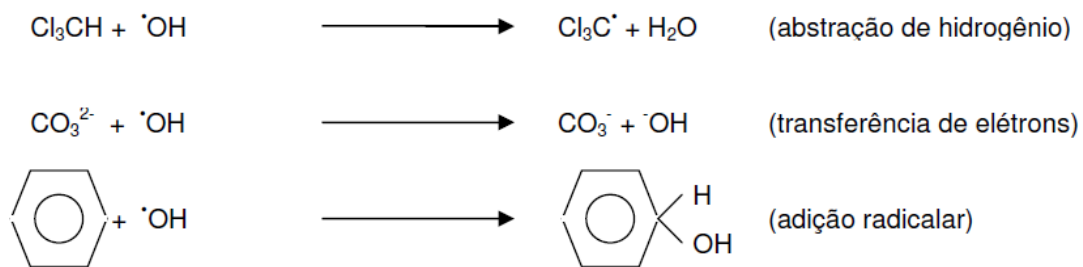
Sistemas Homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH-	SC/O <sub>3</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		
Barra de elétrons			
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			

SC: semicondutor (ZnO, TiO<sub>2</sub>)

Fonte: (HUANG; DONG; TANG, 1993; FREIRE et al., 2000)

Na Figura 03 é possível observar por meio de um esquema as três possíveis reações entre o OH• e os compostos orgânicos, representado na figura pelo clorofórmio (Cl<sub>3</sub>CH).

A oxidação da matéria orgânica pelo radical OH• pode levá-la a sua completa mineralização, ou seja, sua completa oxidação. Nesse caso os produtos gerados são apenas o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água. Entretanto, dependendo da complexidade da molécula orgânica, a oxidação não é capaz de promover sua total mineralização, gerando compostos mais simples, subprodutos derivados dos compostos originais (JARDIM e CANELA, 2004).

**Figura 3** - Esquema indicando as três maneiras como o radical hidroxila (OH•) pode reagir com a matéria orgânica.

Os subprodutos são compostos formados por cadeias mais simples que os originais, em geral, mais fáceis de serem biodegradados e menos complexos. Esses compostos continuam presentes no meio reacional e, dependendo da concentração de radicais OH• ainda presente, podem ser oxidados até a completa mineralização. Mesmo que essa última situação não se concretize, a redução da complexidade dos compostos já pode ser vista como uma vantagem do tratamento, uma vez que tratamentos biológicos subsequentes podem ser aplicados (ADAMS; KUZHIKANNIL, 2000; DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Através da bibliografia consultada sobre o assunto, pode-se observar as principais vantagens e desvantagens dos POAs (DENG; ENGLEHARDT, 2006; FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; JARDIM e CANELA, 2004; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). As suas principais vantagens são:

- Modificação química dos compostos presentes, não apenas mudança de fase;
- Mineralização completa de alguns compostos;
- Transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis;
- Menor consumo de energia que outros processos físico-químicos.

Os principais pontos negativos dos POAs são:

- Os subprodutos gerados na oxidação podem ser tóxicos;
- Geração de lodo em alguns casos, como no uso do reagente de Fenton;
- Tempo de reação elevado para alguns tratamentos;
- Complexidade operacional e custo elevado em alguns sistemas.

Os POAs são indicados para efluentes com concentração de matéria orgânica, medida em DQO, até 5000 mg/L. Acima desse valor a quantidade de reagentes necessária torna-se muito elevada, onerando o sistema e apresentando efeitos colaterais, como maior produção de lodo. Uma alternativa para sanar essa situação é a adição de um pré-tratamento ao POA (PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004).

Por fim, alguns cuidados com o radical  $\text{OH}^\bullet$  gerado devem ser tomados para a garantia da máxima eficiência do sistema de tratamento. Primeiramente, devido à grande instabilidade desse radical é adequado que não haja seu armazenamento, sendo apropriada a produção seguida de sua utilização (MORAVIA, 2010).

Outra situação que deve ser observada é a concentração de certos íons no efluente a ser tratado. Esses íons podem reagir com os radicais  $\text{OH}^\bullet$ , reduzindo os radicais disponíveis para a degradação dos compostos desejados. No lixiviado de aterro sanitário deve-se atentar à presença dos cloretos, carbonatos e bicarbonatos, sendo a concentração dos dois últimos responsáveis por indicar a alcalinidade do efluente. Dessa forma, quando a alcalinidade for muito elevada, essa deve ser reduzida pela acidificação do meio (CHO; HONG; HONG, 2002; EPA, 2001).

Os POAs podem ser aplicados no tratamento de diversos tipos de efluentes, apresentando resultados satisfatórios na remoção de alguns compostos, em especial os compostos orgânicos. Na literatura também é possível verificar a aplicação dos POAs no tratamento de lixiviado de aterros sanitários, com a utilização da fotocatalise heterogênea e dos oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio, irradiados ou não; é ainda possível observar a aplicação conjunta entre  $O_3$  e  $H_2O_2$ . Outro representante dos POAs, o reagente de Fenton, será abordado em maiores detalhes no tópico 3.4 Reagente de Fenton.

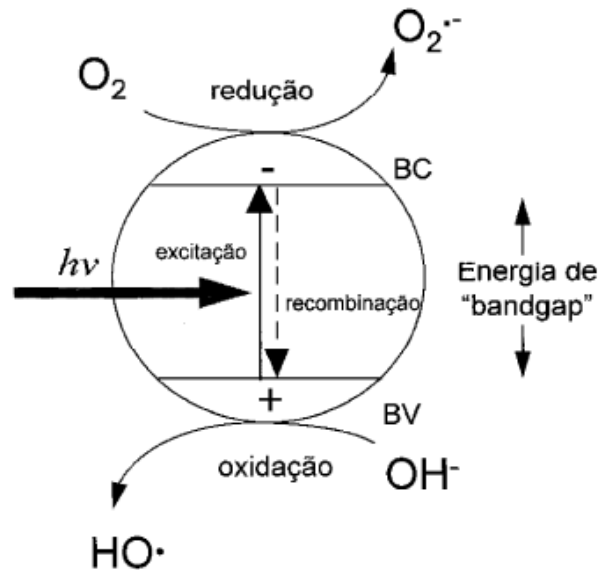
### 3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um POA baseado na geração dos radicais  $OH^\bullet$  pela excitação de um semicondutor, através de uma irradiação. O sistema é dito heterogêneo, pois envolve duas fases, a sólida e a líquida (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A estrutura do semicondutor é formada por duas bandas, a de valência e a de condução, separadas por uma diferença de energia, chamada de *bandgap*, como se observa na Figura 04. Ao ser exposto a uma irradiação o semicondutor absorve os fótons gerados, caso essa energia absorvida seja maior ou igual à energia *bandgap* há a formação de um elétron, que irá migrar da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna positiva na banda de valência. Essa lacuna pode apresentar potencial entre +2,0 a +3,5V, o que é suficiente para gerar radicais  $OH^\bullet$  a partir da água adsorvida na superfície do semicondutor (FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998;).

Na banda de condução há ainda a formação do superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), a partir da redução do  $O_2$ , que também possui efeito oxidante e promove a degradação dos poluentes. Além da formação desses radicais, o  $TiO_2$  pode reagir diretamente sobre a matéria orgânica, oxidando-a (FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

**Figura 4** - Esquema representativo da partícula de um semiconductor, onde BV indica a banda de valência e BC a banda de condução.



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998.

Diversos fatores podem alterar a eficiência da fotocatalise heterogênea, sendo a escolha do semiconductor o principal deles. A energia do *bandgap* e o comprimento de onda que o semiconductor é capaz de absorver são as características que devem ser analisadas para a correta escolha do semiconductor. Dentre os semicondutores existentes, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  são os que melhor se enquadram nessas características (FREIRE et al., 2000; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). As principais vantagens do  $\text{TiO}_2$  são: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química em uma faixa de pH, baixo custo e ausência de toxicidade (FREIRE et al., 2000).

Outros aspectos que ainda devem ser observados são: a dosagem dos semicondutores; a concentração de poluentes no efluente; pH e temperatura do meio reacional; presença de compostos inorgânicos, oxigênio e outros agentes oxidantes e a formação de subprodutos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A aplicação da fotocatalise no tratamento de lixiviado de aterro sanitário ainda é escassa, principalmente pelo elevado custo do tratamento, entretanto algumas formas de aplicação podem ser observadas na literatura.

Bekbölet et al.(1996) utilizaram fotocatalise heterogênea, com o uso do  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, em lixiviado pré-tratado biologicamente (COT=380 a 520 mg/L). Após 5 horas de irradiação, os autores obtiveram aumento da

biodegradabilidade dos compostos refratários e mineralização, com 70% de remoção da matéria orgânica medida na forma de COT.

Cho, Hong e Hong (2002) também avaliaram a utilização da fotocatalise heterogênea em lixiviado pré-tratado biologicamente. Os autores alcançaram elevada remoção de matéria orgânica após 8 horas de irradiação, com o uso do  $\text{TiO}_2$  como semicondutor. A remoção de N-amoniacoal foi desprezível.

### 3.3.2 Ozonização ( $\text{O}_3$ )

A ozonização é um POA que pode ser usado para o tratamento do lixiviado, para a remoção de cor e da matéria orgânica recalcitrante. O ozônio ( $\text{O}_3$ ) pode ser utilizado de maneira direta ou indireta na oxidação dos compostos desejados. Na primeira situação há a participação da própria molécula de  $\text{O}_3$  na oxidação, por meio das reações nucleofílicas ou de cicloadição. De maneira indireta o  $\text{O}_3$  se auto decompõe e, assim, promove a geração dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ , de acordo com as Equações 02 e 03 (FREIRE et al., 2000; PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004).



O poder oxidante do  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = +2,07\text{V}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) é menor do que o radical  $\text{OH}^\bullet$  ( $E^\circ = +2,80\text{V}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), portanto, o método indireto apresenta melhor eficiência, além de apresentar maior facilidade de aplicação (FREIRE et al., 2000; PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004). Para a utilização do método indireto, o pH do meio reacional deve ser maior que 9,0, em pH ácido (<4,0) a aplicação do método direto é favorecido (PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004). Dependendo das condições de operação do sistema, é possível que haja a atuação dos métodos direto e indireto concomitantes.

Na presença de radiação ultravioleta (UV) o  $\text{O}_3$  também pode produzir radicais  $\text{OH}^\bullet$ , através de uma sequência de reações. O  $\text{O}_3$  em meio aquoso e na presença de radiação UV produz o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que também na presença de radiação UV produz dois radicais hidroxila. Essas reações estão representadas pelas Equações 04 e 05, a Equação 06 representa o resumo das reações envolvidas (FREIRE et al., 2000; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004).



O uso do ozônio em tratamento de lixiviado de aterro sanitário apresenta boa eficiência na remoção de cor, entretanto o mesmo não se observa na remoção do N-amoniacal e da matéria orgânica. Para se alcançar a total mineralização desses compostos é necessária a aplicação de uma elevada dosagem de  $\text{O}_3$ , onerando o sistema. Apesar disso, a redução da complexidade dos compostos e o aumento da biodegradabilidade já é tido como um benefício (CASTILHOS JR et al., 2006; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA JR., 2004).

Dessa forma, a literatura recomenda o uso da ozonização como pré-tratamento, promovendo o aumento da biodegradabilidade dos compostos para um posterior tratamento, geralmente biológico, e viabilizando economicamente uma planta de tratamento para lixiviado (SILVA, 2002).

Bila et al.(2005) aplicaram ozônio como etapa intermediária ao tratamento de lixiviado maduro (DQO=3096 mg/L, DBO=130 mg/L, DBO/DQO=0,05 e pH=8,2). O ozônio foi aplicado em lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação, apresentando DQO residual entre 1858 a 2168 mg/L e sem aumento na biodegradabilidade. Para uma dosagem de 3g  $\text{O}_3$ /L os autores alcançaram uma redução de 25 a 50% nos valores de DQO, além de um incremento na biodegradabilidade, com razão DBO/DQO final de 0,30.

### 3.3.3 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Como se observa na Tabela 05, a liberação dos radicais oxidantes  $\text{OH}^\bullet$  também pode ocorrer através da radiação UV sobre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como mostrado na Eq.04 (FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Essa reação também pode ser utilizada na remoção de compostos presentes no lixiviado de aterro sanitário, com a vantagem de ser de fácil operação e de custo relativamente baixo.

Shu et al. (2006) estudaram o pré-tratamento de lixiviado maduro (DQO=3750 mg/L; cor=8250 uC; pH=7,8) através da combinação UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . O sistema experimental era composto por um reator para mistura e dosagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ligado a outros 4 reatores lamelares em série para a exposição do lixiviado à

radiação UV. Os autores obtiveram remoção de 72% da cor e 65% da DQO para tempo de reação de 300 minutos, com 4 lâmpadas de 36 W e  $[H_2O_2] = 232,7$  mM. O uso singular do  $H_2O_2$ , com a mesma dosagem da situação anterior, removeu 59,6 % da DQO e 52,3% de cor, porém com 600 minutos de reação. Os autores creditaram a cor residual à presença de compostos refratários.

#### 3.3.4 $H_2O_2/O_3$

A reação entre os oxidantes  $O_3$  e  $H_2O_2$ , combinação conhecida como peroxônio, permite a produção de dois radicais  $OH^\bullet$  a partir de um mol de  $H_2O_2$  e dois moles de  $O_3$  (PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS, 2004). A interação entre esses oxidantes ocorre através de uma cadeia de reações, com a geração de alguns radicais intermediários, como o radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ), que também possui efeito oxidante (HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

A adição do  $H_2O_2$  ao  $O_3$  permite um ganho de produção de radicais  $OH^\bullet$  bastante considerável, entretanto, deve-se seguir a estequiometria da reação, pois o excesso de  $H_2O_2$  pode reagir com o  $OH^\bullet$  gerado, diminuindo a concentração deste último no meio (HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Tizaoui (et al., 2007) aplicaram a combinação  $H_2O_2/O_3$  em lixiviado maduro, com as seguintes características iniciais: DQO=5230 mg/L, DBO=500 mg/L, DBO/DQO=0,1 e pH=8,7. Com a dosagem de 1,5 mg $O_3$ /mgDQO e 2,0 g $H_2O_2$ /L, após 40 minutos de reação, os autores obtiveram redução de 48% de DQO e de 94% da cor do lixiviado, além de um aumento da biodegradabilidade, pois a relação DBO/DQO passou de 0,1 para 0,7.

#### 3.3.5 Novas Tendências dos POAs

O avanço das pesquisas sobre os POAs permitiu o aparecimento de novas possibilidades e combinações desse tipo de tratamento. A literatura mais recente sobre esse assunto promove a combinação dos POAs, entre si ou com outros sistemas de tratamento. Um exemplo dessa situação é a combinação do

Carvão Ativado Granular (CAG) com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com o objetivo de aumentar a produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$ .

Nessas condições, o CAG apresenta dupla função: material adsorvente e ativador do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a geração dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ . A ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre pela doação de elétrons por parte do CAG, que substitui outros ativadores, como o  $\text{Fe}^{2+}$ , o  $\text{O}_3$  e a radiação UV. Apesar da presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre sua superfície, não há perda de potencial adsorvente por parte do CAG, pelo contrário, há sinergia entre os processos, melhorando o efeito de ambos (KURNIAWAN e LO, 2009).

Devido à presença do mecanismo de adsorção, esse sistema de tratamento é capaz de remover o N-amoniaco presente no lixiviado, diferentemente de outros POAs que apresentam apenas a capacidade para a remoção de matéria orgânica.

Kurniawan e Lo (2009), com dosagens de 15,0 gCAG/L e 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L, obtiveram remoção de 82% de matéria orgânica medida na forma de DQO, razão final  $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0,36$  e 59% do N-amoniaco, para lixiviado bruto com  $\text{DQO}=8000$  mg/L,  $\text{DBO}=640$  mg/L,  $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0,08$ , N-amoniaco=2595 mg/L,  $\text{pH}=8,0$  e alcalinidade de 12845 mg/L. Os autores ainda promoveram a mistura do  $\text{Fe}^{2+}$ , através do  $\text{FeSO}_4$ , na dosagem de 1,8 g $\text{Fe}^{2+}$ /L. Essa condição promoveu o aumento na remoção de DQO, atingindo a eficiência de 89%, entretanto, sem alterações significativas na remoção de N-amoniaco.

Fan et al.(2007) também realizou a mistura de CAG,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a remoção de matéria orgânica. Entretanto, os autores utilizaram o íon de  $\text{Fe}^{3+}$  ao invés do  $\text{Fe}^{2+}$ , obtido a partir do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , em dosagem igual 40mg $\text{Fe}^{3+}$ /gCAG. A dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi igual a 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L. Para lixiviado intermediário entre a fase jovem e madura, com  $\text{pH}$  entre 6,8 a 8,2,  $\text{DQO}=3390$  mg/L e  $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0,059$ , foi atingida remoção de 70% da matéria orgânica em  $\text{pH}$  igual a 6,0.

O CAG também pode ser combinado com  $\text{O}_3$  para a remoção de compostos recalcitrantes no lixiviado. Assim como na combinação anterior, o efeito sinérgico entre o  $\text{O}_3$  e o CAG permite a maior produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Ainda existe o benefício do efeito adsorvente do CAG e a redução no tamanho das moléculas orgânicas e da cor do lixiviado pela oxidação direta do  $\text{O}_3$ .(KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b).

Kurniawan, Lo e Chan. (2006b) aplicando uma combinação de 3 mg/L de O<sub>3</sub> com 111,25 gCAG/L em lixiviado estabilizado e alcançaram remoção de 86% de DQO e 93% de N-NH<sub>3</sub>, para DQO inicial de 8000 mg/L e N-NH<sub>3</sub> inicial de 2620, além do aumento da razão de biodegradabilidade de 0,09 para 0,47.

### 3.3.6 Considerações Finais

Ao fim desse tópico é possível notar uma disparidade no desempenho dos POAs empregados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Além da efetiva diferença entre os sistemas apresentados, a grande variabilidade desse efluente contribui para tal situação. Dessa forma é difícil estabelecer uma relação custo-benefício entre os tratamentos, ao menos que vários sistemas sejam aplicados ao mesmo efluente. Todavia, de maneira geral, é possível estabelecer algumas conclusões.

Dentre os POAs apresentados o ozônio é o que apresenta menor poder de mineralização da matéria orgânica, contudo, ele pode ser usado para a redução da complexidade dos compostos, promovendo o aumento da biodegradabilidade desses. Outro benefício da aplicação do ozônio é a efetiva remoção de cor do lixiviado.

A aplicação da radiação ultravioleta pode ser utilizada para incrementar a produção de radicais hidroxila, entretanto, a elevada cor do lixiviado exige que a potência aplicada seja maior se comparado a efluentes com menor cor (SHU et al., 2006). Dessa forma, o gasto de energia passa a ser uma desvantagem do sistema.

Uma das principais desvantagens dos POAs são os custos que alguns sistemas ou combinações destes podem apresentar. As principais fontes desses custos são os gastos com energia em sistemas irradiados, o elevado valor de alguns reagentes empregados e os custos com manuseio e disposição do lodo. Dessa forma, o avanço nos estudos dos POAs está diretamente ligado à redução desses custos.

Ao longo da literatura sobre os POAs, há basicamente três maneiras de reduzir os custos dos sistemas. A primeira é a utilização de fontes de energia renováveis em sistemas irradiados, como a utilização de energia solar proposta no trabalho de Vilar et al.(2011). Outra linha de pesquisa observada é a busca pela

sinergia dos reagentes empregados, o que eleva a eficiência e reduz os custos. Por fim, há a tendência no desenvolvimento de sistemas que empregam reagentes de baixo custo, como o reagente de Fenton, que será apresentado no próximo item.

### 3.4 REAGENTE DE FENTON

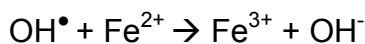
A reação entre os sais ferrosos e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é conhecida como reagente de Fenton, nome dado em homenagem ao primeiro pesquisador a estudá-la, Henry J. H. Fenton, em 1894. Nessa reação os sais ferrosos ativam o  $H_2O_2$ , que libera o radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ), com elevado poder oxidante entre outros efeitos.

No entanto, essa reação só despertou o interesse dos pesquisadores após Haber e Weiss conseguirem demonstrar o poder oxidante do radical  $OH^\bullet$ , em 1934. Apesar disso, apenas a partir da década de 1960 os estudos sobre os POAs, incluindo o reagente de Fenton, realmente ganharam notoriedade e maior aplicação (HUANG; DONG; TANG, 1993; WALLING, 1975).

A reação provocada pelo reagente de Fenton é de característica redox e envolve uma cadeia de reações, as quais podem ser verificadas nas Equações 07 a 12, com suas respectivas taxas de reação (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HUANG; DONG; TANG, 1993; LAU; WANG; FANG, 2001; NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007; WALLING; GOOSEN, 1973; WALLING, 1975).



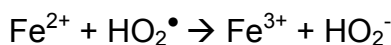
$$k_1 = 70 - 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 07}$$



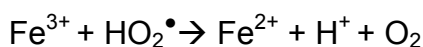
$$k_2 = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 08}$$



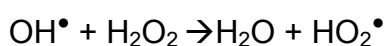
$$k_3 = 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 09}$$



$$k_4 = 1,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$



$$k_5 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 11}$$



$$k_6 = (1,2-4,5) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 12}$$

A cadeia de reações acima pode ser resumida em uma única equação, representada pela Equação 13. A partir dessa, é possível verificar que a presença dos íons  $H^+$  indicam que a reação deve ocorrer em meio ácido, para que o equilíbrio seja mantido (HUANG; DONG; TANG, 1993; WALLING, 1975)



O reagente de Fenton pode ser empregado no tratamento ao lixiviado de aterro sanitário, sendo adequado para a remoção da matéria orgânica recalcitrante e da cor do efluente. Segundo Gotvajn, Zagorc-koncan e Cotman (2011) a redução da matéria orgânica, medida na forma de DQO, pode alcançar valores entre 60 e 90%.

Assim como os outros POAs, o reagente de Fenton tem por objetivo a liberação do radical  $OH^\bullet$ , que irá promover a oxidação da matéria orgânica presente, da maneira apresentada no tópico 3.3 (Processos Oxidativos Avançados). Dependendo da complexidade do composto, apenas a redução no tamanho de suas moléculas já pode ser atribuída como uma vantagem.

Essa situação pôde ser observada no trabalho de Chamarro, Marco e Esplugas (2001). Após a aplicação de reagente de Fenton em alguns compostos orgânicos: ácido fórmico, fenol, 4-clorofenol, 2-4 diclorofenol e nitrobenzeno, os autores observaram a eliminação de alguns compostos tóxicos, por meio da total mineralização, e o aumento da biodegradabilidade de outros compostos, através da redução no tamanho das moléculas. A remoção foi proporcional ao aumento da dosagem dos reagentes.

O tratamento pelo reagente de Fenton consiste basicamente nas seguintes etapas: ajuste inicial do pH, adição dos reagentes e período para oxidação, neutralização, coagulação/floculação e sedimentação (BIGDA, 1995 apud KANG; HWANG, 2000).

A necessidade do meio reacional ser ácido é justificado pelo equilíbrio apresentado na Eq.13. Após a correção do pH, é adicionado ao reator os reagentes de Fenton, o  $H_2O_2$  e íons de ferro, e inicia-se a contagem do tempo necessário para a geração dos radicais oxidantes e a oxidação dos compostos presentes. Por fim, o efluente ainda deve ser neutralizado, objetivando-se interromper a oxidação e promover a adequação aos parâmetros de lançamento em corpos hídricos ou ainda, se necessário, adequando-o aos tratamentos subsequentes.

Durante a neutralização da solução, dependendo da concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$  presentes é possível que esses se precipitem na forma de hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Sendo assim, o tratamento deve ser completado com as etapas de floculação e decantação, para a separação do lodo gerado (GEORGI et al., 2007; DENG; ENGLEHART, 2006; GOTVAJN; ZAGORC-KONCAN; COTMAN, 2011;). Portanto, observa-se que o completo tratamento pelo reagente de Fenton não é composto apenas pela oxidação da matéria orgânica pelo radical  $\text{OH}^\bullet$ , mas também pela coagulação após a neutralização do meio reacional.

Apesar da complexa cadeia de reações que caracteriza o uso desse sistema de tratamento, o reagente de Fenton é um POA de simples operação e com o emprego de reagentes baratos, combinação que garante o baixo custo desse tratamento. Outras vantagens são observadas, como a não geração de subprodutos tóxicos, a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por processos que não envolvem irradiação e, conseqüentemente, gastos com energia e por último, a inexistência de limite para a transferência de massa (ARNOLD; HICKEY; HARRIS, 1995; HUANG; DONG; TANG, 1993; LOPEZ et al., 2004; DENG, 2007).

Contudo, a aplicação do reagente de Fenton apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de redução do pH reacional, grande quantidade de reagentes empregados e a geração de um grande volume de lodo rico em ferro (ARNOLD; HICKEY; HARRIS, 1995; DENG; ENGLEHART, 2006; GEORGI et al., 2007; GOTVAJN; ZAGORC-KONCAN; COTMAN, 2011; MORAVIA, 2010; RIVAS et al., 2001;). O reagente de Fenton não é eficiente na remoção de alguns compostos, como o tetracloreto, tricloreto, parafina e ácidos carboxílicos de cadeia curta (BIGDA, 1995 apud CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001).

#### 3.4.1 Formação dos Radicais Hidroxila

A taxa de formação do radical hidroxila, gerado pelas reações do reagente de Fenton, pode ser calculada pela Equação 14, onde  $K_1$  representa a constante cinética relacionada aos íons de ferro (AMORIM, 2007).

$$r = k_1 \times [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Eq. 14}$$

A constante  $K_1$  pode ser afetada pela redução dos íons de ferro no meio reacional e pela presença de outras substâncias orgânicas e inorgânicas.

Essas substâncias também podem reagir com os radicais  $\text{OH}^\bullet$  gerados, reduzindo o número de radicais livres para oxidar a matéria orgânica (AMORIM, 2007).

Além da adequada dosagem dos reagentes, o pH ácido do meio reacional, o modo de adição dos reagentes e a aeração, são outros fatores que apresentam influência sobre a eficiência do processo, segundo Deng (2007). Além desses, outros fatores podem ser mencionados, como: o tipo de íon de ferro utilizado, o tempo de reação, a temperatura e a alcalinidade do afluente ao sistema (DENG; ENGLEHARDT, 2006; MORAVIA, 2010;). Esses fatores serão analisados nos tópicos seguintes.

### 3.4.2 Dosagem dos Reagentes

A concentração dos reagentes, íons de ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é uma variável diretamente proporcional à taxa de produção dos radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), como se pode observar na Eq. 14. De maneira geral, o aumento de ambos os reagentes promove uma maior remoção da matéria orgânica, entretanto, os efeitos colaterais do excesso na dosagem devem ser verificados.

A correta dosagem passa pela análise da eficiência que se pretende alcançar na remoção da matéria orgânica ou da cor do lixiviado, da aplicabilidade do reagente de Fenton ao lixiviado em questão e aos custos envolvidos no tratamento. Para cada reagente existe um ponto de saturação, a partir do qual, o aumento na dosagem leva a um pequeno ganho de eficiência, gerando gastos desnecessários ao sistema de tratamento (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

A produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  está diretamente ligada à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente na reação, portanto a sua correta determinação torna-se necessária. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso pode reagir com o próprio radical  $\text{OH}^\bullet$  formando o radical hidroperoxila ( $\bullet\text{HO}_2$ ), como indica a Equação 12. Dessa forma, a redução na concentração dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  e a presença de um radical menos oxidante ( $\bullet\text{HO}_2$ ), diminuem a eficiência do tratamento (DENG, 2007; GOGATE; PANDIT, 2004; WU et al., 2010).

No lodo, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso pode liberar o gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e provocar a flotação do lodo já sedimentado, prejudicando a operação do sistema (HUANG; DONG; TANG, 1993; LAU; WANG; FANG., 2001). Outro problema operacional observado é a passagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual para os reatores biológicos

posteriores, quando houver. Além de exercer DQO, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual pode inibir o tratamento biológico em determinadas concentrações (DENG; ENGLEHARDT, 2006; GOGATE; PANDIT, 2004;).

Wu e colaboradores (2010) concluíram que a melhor dosagem para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi igual a 240 mM, os autores consideraram essa dosagem como o ponto de saturação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação, dosagens superiores a essa promoveram pequeno ganho de eficiência ao tratamento. Entretanto, Lau, Wang e Fang (2001) obtiveram um ponto de saturação inferior, 23,5 mM.

No reagente de Fenton, os íons de ferro são os principais ativadores do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a geração dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ , sendo a formação desses radicais diretamente proporcional a dosagem de ferro. Além do efeito ativador, os íons de ferro também apresentam poder coagulante, dessa forma, o reagente de Fenton pode remover a matéria orgânica pela oxidação do radical  $\text{OH}^\bullet$  e pela coagulação provocada pelos íons de ferro. Portanto, na dosagem dos íons de ferro deve-se levar em consideração qual o objetivo do tratamento, a coagulação ou a oxidação.

Kang e Hwang (2000) concluíram que o aumento da dosagem de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), que fornece íon  $\text{Fe}^{2+}$  a reação, favorece a coagulação e aumenta a eficiência da remoção global. Wu et al. (2010) também observaram que o aumento na concentração íon  $\text{Fe}^{2+}$  promove a maior participação da coagulação em detrimento da oxidação.

Assim como na dosagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , também há um ponto de saturação para a dosagem do  $\text{Fe}^{2+}$ . Entretanto deve-se observar para qual fenômeno, coagulação ou oxidação, esta análise deve ser feita. Como ponto de saturação para a oxidação, Kang e Hwang (2000) chegaram à dosagem de  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,80$  mM, em lixiviado pré-tratado biologicamente e com valor de DQO, anterior à aplicação do reagente de Fenton, entre 1200 a 1500  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Lau, Wang e Fang (2001) também encontraram um baixo ponto de saturação para o ferro,  $[\text{Fe}^{2+}] = 5,37$  mM, em lixiviado pré-tratado biologicamente e com DQO inicial igual a 1500  $\text{mgO}_2/\text{L}$ .

Outros autores encontraram concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  mais elevadas como ponto de saturação. Deng (2007) encontrou a concentração de 60 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , com DQO inicial igual a 1200  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Wu et al. (2010) obtiveram  $[\text{Fe}^{2+}] = 40$  mM em lixiviado pré-tratado e valor de DQO anterior à aplicação dos reagentes de Fenton de 5780  $\text{mgO}_2/\text{L}$ .

Segundo Wu et al. (2010), dosagens de íons  $\text{Fe}^{2+}$  maiores que 160 mM podem aumentar a salinidade e a condutividade do efluente tratado. Além do mais, quanto maior a concentração do íon de ferro, maior será a produção de lodo e presença dos sólidos dissolvidos na solução (GOGATE; PANDIT; 2004; KIM; HUH, 1997).

Moravia (2010) observou em seu estudo que o lodo gerado na aplicação do reagente de Fenton apresentou baixa sedimentabilidade, sendo necessário um tempo superior a duas horas para sua total sedimentação. Gotvajn, Zagorc-Koncan e Cotman (2011) observaram a produção de 49 g de lodo por litro de lixiviado tratado, com a aplicação de uma dosagem com  $[\text{H}_2\text{O}_2]=[\text{Fe}^{2+}]=4$  M, para lixiviado bruto com DQO inicial igual a 1396 mg/L.

Kim e Huh (1997) e Lau, Wang e Fang (2001) observaram menor formação de lodo em seus estudos, com valores próximos a 1,0 g de lodo/L, pois aplicaram menor concentração de íons de ferro. No trabalho de Kim e Huh (1997) houve a formação de 1,2 g/L de lodo com a aplicação de 44,10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 8,82 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , para lixiviado com DQO inicial igual 2000 mg/L. Lau, Wang e Fang (2001) verificaram a formação de 840 mg/L de lodo, em lixiviado com DQO=1500 mg/L e para as seguintes dosagens:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,88$  mM e  $[\text{Fe}^{2+}]=5,37$  mM.

Moravia, Lang e Amaral (2011) em avaliação do lodo gerado na aplicação do reagente de Fenton em lixiviado com DQO inicial igual a 2354 mg/L encontraram concentração de ferro superior a 1200 mg/L

Por fim, o íon  $\text{Fe}^{2+}$  em excesso pode reagir com o próprio  $\text{OH}^\bullet$  gerado, formando os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$ , como mostrado na Eq. 08. O íon  $\text{Fe}^{3+}$  é menos reativo com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , produzindo menor quantidade de radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Além disso, o íon  $\text{OH}^-$  pode reagir com o radical  $\text{OH}^\bullet$ , reduzindo a sua quantidade disponível no meio e, por conseguinte, a remoção por oxidação (DENG; ENGLEHARDT, 2006; KANG; HWANG, 2000; LAU; WANG; FANG, 2001).

Pode-se observar uma divergência entre os valores apresentados para o ponto de saturação dos reagentes, que pode ser explicada pela grande variabilidade das características do lixiviado. Além do mais, em algumas situações, os autores consideram como dosagem final valores acima do ponto de saturação, devido à influência de outros fatores que ainda serão mencionados.

A avaliação da relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ , geralmente expressa na forma molar, é de extrema importância para a otimização do tratamento, bem como do

controle das reações envolvidas. O aumento dessa relação promove ganho de eficiência no tratamento, entretanto a dosagem em excesso dos reagentes deve ser verificada, como mencionado nas linhas anteriores. Além da eficiência, essa relação definirá como se dará a remoção da matéria orgânica entre a coagulação e a oxidação.

Levando em conta apenas a relação  $H_2O_2/Fe^{+2}$ , quanto menor for esta, maior será a participação da coagulação e menor a parcela da oxidação em relação à remoção total de matéria orgânica (NEYENS; BAEYENS, 2003). Segundo Kang e Hwang (2000), a participação de cada reação, oxidação ou coagulação, depende das dosagens dos reagentes, da relação entre eles e do pH do meio reacional.

Wu et al. (2010) verificaram que para a relação  $H_2O_2/Fe^{+2}$  até 3,0, a dosagem dos íons de ferro apresentam grande efeito sobre a parcela de remoção pela coagulação, entretanto o mesmo não ocorre para elevadas relações (>6,0). Deng (2007) aponta que para a relação menor que 3,0 há excesso dos íons de ferro, favorecendo a coagulação e também os efeitos secundários. Zhang, Choi e Huang (2005) encontraram esse ponto para a relação  $H_2O_2/Fe^{+2}$  menor que 0,5.

Deng (2007), com a relação  $H_2O_2/Fe^{+2}=3,0$ , verificou que da matéria orgânica removida pela aplicação do reagente de Fenton, 58,2% foi removida pela coagulação e 42,8% por oxidação. Lau, Wang e Fang (2001) com relação  $H_2O_2/Fe^{+2}=1,1$ , obtiveram 80% da matéria orgânica removida por coagulação e 20% pela oxidação.

Wu et al. (2010) observaram que a oxidação é predominante no início do processo, a taxa de reação tem crescimento linear até os 45 minutos iniciais da reação, contudo, após 120 minutos ela se torna insignificante. Em contrapartida, a remoção pela coagulação se torna significativa após 60 minutos do início da reação.

Somado a todo esse contexto, deve-se ainda observar a preferência de ambas as reações, coagulação e oxidação, pelas moléculas de maiores tamanhos. Essa situação pode ser constatada pelos resultados obtidos por Deng e Englehardt (2006), Deng (2007) e Wu et al. (2010). Os autores, além de avaliarem a remoção de toda a matéria orgânica, medida em DQO, também avaliaram a remoção apenas das SH, que apresentam elevada MM. Em números relativos, a remoção das substâncias húmicas foi 30% superior à remoção da DQO total, essa

situação indica a maior eficiência dos processos de oxidação e coagulação pela remoção de compostos com maior MM.

O aumento da relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$  faz com que haja o aumento da participação da oxidação, que irá mineralizar ou reduzir o tamanho das moléculas orgânicas presentes. Dessa forma, há a redução da participação da coagulação, uma vez que a presença de compostos de elevada massa molar será menor. Como a coagulação regula a eficiência do processo, dependendo do incremento na oxidação pode haver redução global na eficiência (DENG, 2007).

Outro aspecto a ser observado é a influência da relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$  na velocidade da reação, essa será maior quanto menor for a relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ , ou seja, a elevada presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduz a velocidade de degradação da reação (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

### 3.4.3 Íons de Ferro

A escolha do tipo de íon ferro utilizado como ativador do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é outro fator que pode alterar a eficiência do processo. A reação entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq.09) é conhecida como *fenton-like* e, de maneira geral, apresenta uma menor eficiência que a reação comum (Eq.01).

Essa situação pode ser explicada pela atuação de três fatores, primeiramente a reação entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gera o radical  $\text{HO}_2^\bullet$  (Eq. 09), esse apresenta menor poder oxidante que o radical  $\text{OH}^\bullet$ . Por seguinte, o poder de ativação do  $\text{Fe}^{3+}$  sobre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é menor que do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , provavelmente pela baixa reatividade entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (PIGNATELLO, 1992 apud EPA, 2001). Por fim, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  ao reagir com o  $\text{OH}^-$  se precipita e forma o hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).Entretanto, Rivas et al.(2004), mesmo com aplicação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , obtiveram a mesma eficiência de remoção da matéria orgânica apontada na literatura, aproximadamente 80%.

Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no meio reacional podem ser originados da escolha prévia para sua utilização, do produto da reação clássica do reagente de Fenton (Eq.07) ou ainda como produto da reação entre o excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com o radical  $\text{OH}^\bullet$  (Eq. 08), cujas desvantagens já foram citadas no presente item e em 3.4.2 (Dosagem dos reagentes).

Entretanto, é possível promover a regeneração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , através da utilização do foto-Fenton, como indicam Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) e Kim e Vogelpoh (1998). A passagem dos íons férricos para ferrosos podem ser explicados pela Equação 08.

#### 3.4.4 Faixa de pH

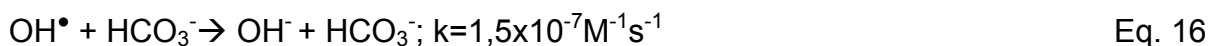
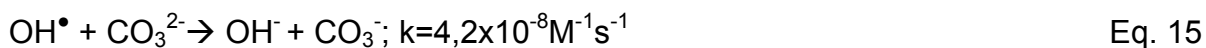
O pH do meio reacional deve ser controlado no início e ao final do tratamento pelo reagente de Fenton. Anterior à adição dos reagentes, o pH do meio deve ser corrigido para valores ácidos, na faixa entre 2,0 e 4,5 (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Ao final do período de oxidação deve haver a neutralização do meio, com o objetivo de interromper as reações de oxidação e preparar o efluente para etapas posteriores.

De acordo com Kang e Hwang (2000), a faixa de pH adequada para a oxidação encontra-se entre 3,0 e 5,0. Em pH menor que 2,0 pode-se observar uma redução na velocidade de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , produzindo-se uma menor quantidade de radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Em pH extremamente ácido há o aumento na concentração dos íon  $\text{H}^+$ , que reagem com os radicais  $\text{OH}^\bullet$  e reduzem a quantidade de radicais livres para a oxidação da matéria orgânica. Por fim, nessa faixa de pH a reatividade entre os íons de ferro e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é menor, o que também prejudica a formação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  (KANG; HWANG, 2000).

Para elevados valores de pH, o primeiro efeito negativo a se observar é a redução do poder oxidante  $\text{OH}^\bullet$ ,  $E_0=2,8\text{V} - E_{14}=1,95\text{V}$ . Valores de pH maiores que 5,0 permitem a passagem dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a íons  $\text{Fe}^{3+}$ , reduzindo a produção de radicais, como verificado no item 3.4.3. Com faixa de pH próxima a neutralidade há uma grande redução na concentração dos íons  $\text{H}^+$ , dessa forma há desequilíbrio na Eq.13, o que permite uma maior produção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e uma menor produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Além do mais, esses íons de ferro se precipitam formando o hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (BIGDA, 1995 apud KANG; HWANG, 2000; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KIM; VOGELPOHL, 1998).

A concentração dos íons carbonatos e bicarbonatos de uma solução podem ser expressos na forma de alcalinidade. A elevada alcalinidade significa elevada concentração destes íons, deste modo, mais radicais  $\text{OH}^\bullet$  serão consumidos, de acordo com as Equações 15 e 16. Logo, quanto maior a

alcalinidade, maior deverá ser a dosagem dos reagentes ou o volume de ácido utilizado para a redução da alcalinidade, e, por conseguinte, do valor do pH reacional (LIN; GUROL, 1998).



Assim como na dosagem dos reagentes, a variação dos valores de pH também podem alterar a participação da coagulação e da oxidação na remoção da matéria orgânica. Kang e Hwang (2000) observaram que para pH maior que 7,0 a oxidação praticamente não ocorre e a remoção da matéria orgânica por coagulação é muito baixa, em contrapartida, para valores de pH abaixo de 2,0 a coagulação inexistente, mas ainda há remoção considerável pela oxidação.

Deng (2007) aponta que para pH=3,0, a relação  $\phi$  (oxidação/coagulação) foi igual 0,43, entretanto, com o aumento do pH para 6,0, a relação  $\phi$  diminuiu para 0,10, indicando que o pH básico favorece a coagulação. Wu et al. (2010) verificaram em seu trabalho que o pH=4,0 foi o adequado para oxidação e o pH=6,0 para a coagulação. Zhang, Choi e Huang (2005) observaram que em pH 2,5, os íons de ferro permaneciam solubilizados, no entanto a partir do pH 3,5 esses começaram a se precipitarem.

A escolha da faixa de pH adequada deve ser feita levando em consideração qual mecanismo, entre coagulação e oxidação, pretende-se adotar. Dessa forma, Kang e Hwang (2000) apontam a faixa de pH entre 3,0 e 6,0 para que haja o bom desempenho do reagente de Fenton nos dois processos. Nesse mesmo raciocínio, Deng e Englehardt (2006) e Guo et al. (2010) citam que o pH=3,0 é o adequado para que a reação entre  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  tenha a melhor eficiência, tanto na produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$ , quanto na coagulação ao final do ciclo de tratamento.

Por fim, a avaliação da variação do pH durante as reações também é bastante importante e pode fornecer subsídios para a escolha da faixa de pH adequada. Deng (2007) aplicou o reagente de Fenton em diferentes valores de pH: 3,0; 5,0 e 8,0 e verificou que independente do pH inicial, o pH final da reação manteve-se entre 2,3 e 2,5. Essa situação pode ser justificada pela formação de ácidos orgânicos intermediários e a liberação de  $\text{CO}_2$ , que é gerado na mineralização dos compostos no meio reacional, formando o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).

### 3.4.5 Tempo de Reação

O tempo de reação, ou seja, o tempo de contato entre o oxidante e o substrato também é uma variável a ser considerada no tratamento de lixiviado pelo reagente de Fenton. De maneira geral, observa-se na literatura tempos de reação na faixa de 60 a 120 minutos, entretanto, esse fator está diretamente relacionado à complexidade dos compostos presentes, por isso é possível verificar-se tempos de reações fora desse intervalo. Kang e Hwang (2000) sugerem que a reação deve acontecer entre 30 a 60 minutos, todavia, segundo Yoon et al. (1998 apud MORAIS, 2005) nos dez primeiros minutos de reação, 90% da matéria orgânica é oxidada em lixiviado de aterro sanitário.

### 3.4.6 Temperatura

A reação provocada pelo reagente de Fenton é exotérmica, desse modo, quanto maior for a temperatura, maior será a taxa de reação, perfazendo uma relação diretamente proporcional. O aumento na taxa de reação aumenta a produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ , resultado na melhor eficiência do tratamento.

Wu et al. (2010) também observaram essa situação. Entretanto, em temperaturas muito elevadas (acima de  $60^\circ\text{C}$ ), o ganho de eficiência é muito pequeno, provavelmente pela diminuição do OD e pela auto decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zhang, Choi e Huang (2005) notaram em alguns testes que a manutenção da temperatura entre 30 e  $40^\circ\text{C}$  trouxe melhor eficiência à remoção da matéria orgânica, para temperaturas superiores, o ganho de eficiência foi ínfimo.

### 3.4.7 Oxigênio Dissolvido

A presença do oxigênio no meio reacional torna-se importante para manter a estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme indica a Equação 17. A alteração na quantidade de oxigênio dissolvido (OD) no meio pode alterar o equilíbrio da equação, sendo que a redução desse valor desloca o equilíbrio da equação para a direita, ou seja, no sentido da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reduzindo a produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$  (DENG, 2007). Entretanto, o oposto também ocorre, ou seja, o

aumento do OD no meio reacional permite a reposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e aumento na produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  (UTSET et al., 2000).



Além garantir o equilíbrio do reagente  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a presença do  $\text{O}_2$  no meio reacional permite que haja a completa mineralização da matéria orgânica. Os subprodutos gerados da reação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  com a matéria orgânica, só alcançam a total mineralização na presença do  $\text{O}_2$ , permitindo a formação das moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (KIM; VOGELPOHL, 1998; UTSET et al., 2000).

#### 3.4.8 Modo de Adição dos Reagentes

No tratamento de lixiviado, a maneira como os reagentes de Fenton são adicionados pode refletir na eficiência alcançada. De maneira geral, observa-se na literatura a preferência pela dosagem única. Contudo, essa opção pode não ser a mais eficiente, pois gera um excesso de reagentes no ponto de aplicação, causando os efeitos secundários das superdosagens (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

Uma solução a essa situação é a adição dos reagentes em etapas, que pode ser realizada com a utilização de reatores sequenciais ou em um único reator. Na primeira situação em cada reator há uma dosagem específica para cada reagente, na segunda situação as dosagens são realizadas de maneira gradual ao longo do tempo de reação (DENG, 2007; DENG; ENGLEHARDT, 2006; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

Deng (2007) concluiu que a adição de reagente em nove etapas aumentou a eficiência da remoção de DQO por oxidação de 18 para 24%, e a remoção total de 46 para 56%. Entretanto, levando em consideração a remoção total de DQO, o fracionamento em 6 etapas forneceu o melhor valor, 61% de remoção de DQO. O autor também observou o efeito sinérgico entre a aeração e a dosagem fracionada, o que contribuiu para o ganho de eficiência. Zhang, Choi e Huang (2005) também observaram ganho de eficiência na remoção da matéria orgânica com a dosagem dos reagentes em etapas, para uma única etapa de dosagem a remoção foi de 60%, medida em DQO, enquanto que para dosagem em 5 etapas foi acima de 70%.

### 3.4.9 Modificações do Reagente de Fenton

O reagente de Fenton clássico pode sofrer algumas modificações com o objetivo de aumentar a produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  e a eficiência do tratamento. As principais modificações observadas ficam a cargo da utilização da irradiação UV e da eletroquímica, em processos denominados foto-Fenton e eletro-Fenton, respectivamente.

No foto-Fenton a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  não ocorre apenas pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , mas também pela irradiação UV, portanto há um incremento na produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Outro benefício apresentado por esse sistema é a recuperação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a partir dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , os últimos gerados de acordo com a Eq.01 (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; KIM; VOGELPOHL, 1998;).

Logo, a regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e a utilização de outro ativador do  $\text{H}_2\text{O}_2$  faz com que uma menor quantidade de reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) seja necessária na produção dos radicais oxidantes, refletindo em uma menor geração de lodo. Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) aplicaram reagente de Fenton clássico e foto-Fenton sobre o mesmo lixiviado, com características de lixiviado maduro, para quantificar essa economia. Apesar da cor escura do lixiviado, os autores observaram que o foto-Fenton alcançou eficiência similar ao ensaio clássico com um consumo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  32 vezes menor, permitindo uma redução na produção de lodo em 25 vezes.

Vilar et al. (2011) também observaram a economia nos íons de ferro no tratamento por foto-Fenton. Com a dosagem de 90 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e apenas 1,07 mM de  $\text{Fe}^{2+}$ , aplicada em lixiviado maduro (DQO=4505  $\text{mgO}_2/\text{L}$ , DBO=300  $\text{mgO}_2/\text{L}$ , DBO/DQO=0,07, pH=7,2), obtiveram uma remoção de 80% da matéria orgânica.

De acordo com Deng e Englehardt (2006) os íons de ferro presente no lodo gerado pela própria aplicação do reagente de Fenton podem ser reciclados para uma batelada subsequente. Nessa situação há economia de reagentes e ao mesmo tempo se reduz o problema com o tratamento e destinação adequada do lodo.

Yoo et al. (2001 apud DENG; ENGLEHARDT, 2006) concluíram que a adição do lodo não aumentou a carga de DQO no processo de tratamento. Ao invés de danos ao sistema, o lodo pode ser usado como coagulante alternativo, o que aumentou a eficiência do processo e reduziu em 50% o uso dos sais de ferro.

Outras vantagens observadas foram o aumento na velocidade de decantação e a redução do volume de lodo gerado.

Outra adaptação ao tratamento por reagente de Fenton é a introdução da eletroquímica, conhecida como eletro-Fenton. Nesse tratamento, pelo menos um dos reagentes,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , são produzidos eletroquimicamente, das seguintes formas (CHOU et al., 1999):

- O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é adicionado ao sistema e o íon de  $\text{Fe}^{2+}$  é produzido pela oxidação do íon de ferro metálico, com a presença de algum ânodo de sacrifício;
- O  $\text{Fe}^{2+}$  é adicionado ao sistema e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é gerado através da eletrólise das moléculas de água com a presença do  $\text{O}_2$ ;
- Reciclagem de  $\text{Fe}^{2+}$ : em um reator paralelo, o  $\text{Fe}^{3+}$  gerado na reação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é eletroliticamente reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$ , dessa forma há economia na adição de reagentes;
- A última situação é bastante similar a anterior, a diferença se dá pela reciclagem que ocorre no mesmo reator em que há a oxidação.

O foto-Fenton e o eletro-Fenton são capazes de reduzir os gastos com a aplicação de reagentes e com o tratamento e destinação adequada do lodo gerado. Todavia, não é possível afirmar que são sistemas de tratamentos mais baratos que o reagente de Fenton clássico, pois a aplicação da irradiação UV e da eletroquímica gera custos bastante elevados.

#### 3.4.10 Considerações Finais

O reagente de Fenton apresenta uma particularidade em relação aos outros POAs. Além de contar com os mecanismos de oxidação, a presença dos íons de ferro permite que a remoção dos compostos também ocorra pela coagulação. De maneira geral, a coagulação prevalece sobre a oxidação, entretanto, as características do lixiviado e as alterações dos fatores mencionados ao longo desse tópico, podem produzir mudança nessas relações.

De acordo com a literatura consultada o reagente de Fenton, empregado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, apresenta elevada eficiência na remoção da matéria orgânica refratária e na redução da cor do lixiviado. A remoção do N-Amoniacal é praticamente nula, dessa forma, há necessidade que esse tratamento seja conjugado a outros.

O reagente de Fenton aplicado como pré-tratamento, tem como objetivo principal aumentar a biodegradabilidade do lixiviado para posterior tratamento biológico. Utilizado como pós-tratamento, o objetivo passa ser a remoção da matéria orgânica recalcitrante, persistente aos sistemas anteriores. Nessa última situação, pré-tratamentos biológicos são capazes de remover o N-amoniaco e reduzir a carga orgânica pela remoção dos compostos biodegradáveis.

Apesar de existir uma série de publicações a seu respeito, o reagente de Fenton praticamente não é empregado em escala real no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Essa situação pode ser explicada em função da variabilidade do efluente, bem como da enorme quantidade de fatores envolvidos e de alguns problemas operacionais observados em sistemas pilotos, como a grande formação de espuma e a formação de lodo rico em ferro. Dessa forma, há a necessidade de que as publicações sobre o reagente de Fenton continuem sendo realizadas, com estudos mais específicos sobre os fatores envolvidos, bem como sobre a influência desses em relação às características do lixiviado.

## 4 MATERIAS E MÉTODOS

Nesse tópico será apresentado o sistema experimental utilizado para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e as condições operacionais, bem como a descrição dos materiais e reagentes utilizados, análises realizadas e a análise estatística empregada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina.

### 4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

Para alimentação do sistema experimental foi utilizado lixiviado proveniente do aterro controlado do município de Londrina-PR, que operou entre os anos de 1974 e 2010. O controle de operação do aterro foi variável durante sua vida útil, passando por situações sem nenhum controle a controle moderado. Os resíduos recebidos foram basicamente resíduos sólidos urbanos, classe II de acordo com a NBR 10.004/2004, e em algumas células resíduos da construção civil.

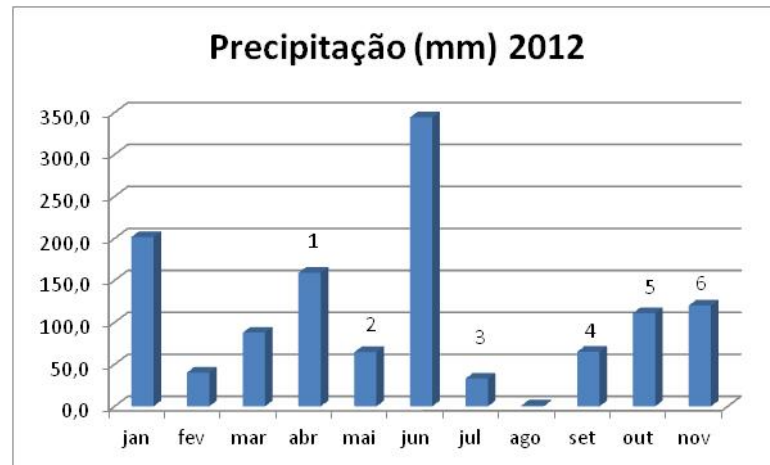
A cidade de Londrina está localizada em região de clima subtropical úmido, com média pluviométrica de 1610 mm/ano e temperatura média de 21,1°C (IAPAR, 2012). As condições climáticas ao longo do ano de 2012, período em que se realizaram as coletas de lixiviado, estão apresentadas na Tabela 06 e na Figura 05.

**Tabela 6** - Condições climáticas do município de Londrina-PR ao longo do ano de 2012.

Meses	Condições Climáticas			
	Temperatura máxima (°C)	Temperatura mínima (°C)	Temperatura média (°C)	Precipitação (mm)
Janeiro	32,6	14,1	23,4	201,6
Fevereiro	35,8	16,5	26,2	40,3
Março	34,3	11,4	22,9	87,8
Abril	32,8	10,4	21,6	159,0
Maio	27,8	6,0	16,9	64,5
Junho	27,8	7,9	17,9	344,2
Julho	29,9	4,6	17,3	33,1
Agosto	29,9	10,2	20,1	1,0
Setembro	36,0	7,4	21,7	65,0
Outubro	38,0	13,3	25,7	111,1
Novembro	33,2	14,7	24,0	120,0
Anual	38,0	4,6	21,6	1227,6

Fonte: IAPAR, 2012

**Figura 5 -** Variação da precipitação (mm) no município de Londrina-PR ao longo do ano de 2012. Os números indicam as coletas realizadas.



Fonte: IAPAR (2012)

Ao longo do ano de 2012 foram realizadas seis coletas de lixiviado do aterro controlado de Londrina-PR para o abastecimento do sistema experimental. As coletas foram realizadas em bombonas de 20L e o lixiviado coletado foi armazenado em reservatório de 250L para o abastecimento do sistema. A caracterização de cada coleta está apresentada na Tabela 07.

Nota-se que a variação nos parâmetros monitorados está relacionada com as variações pluviométricas registradas ao longo do ano. Em períodos mais secos a concentração de matéria orgânica e nitrogênio tornam-se maior que em períodos com maior pluviosidade.

**Tabela 7 -** Características apresentadas pelo lixiviado bruto do aterro controlado de Londrina-PR para cada coleta realizada.

Parâmetros	Coletas					
	01	02	03	04	05	06
Data	27/04	23/05	16/07	04/09	17/10	21/11
pH	8,3	8,5	8,5	8,3	8,5	8,2
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	4831	5329	5708	7205	6576	5751
DBO (mgO <sub>2</sub> /L)	211	156	N.D	145	N.D	N.D
DQO Filtrada (mgO <sub>2</sub> /L)	N.D	1985	N.D	3096	3092	2888
DQO Total (mgO <sub>2</sub> /L)	2015	2128	N.D	3436	3576	3041
DBO/DQO	0,10	0,07	N.D	0,04	N.D	N.D
N-amoniaco (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	819	987	961	1370	1156	998
N-orgânico (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	N.D	N.D	39	33	128	373
Nitrito (mgN-NO <sub>2</sub> /L)	1,84	0,15	0,10	N.D	N.D	N.D
Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> /L)	0,31	4,38	5,00	N.D	N.D	N.D

N.D – não determinado

Mangieri (2008) também realizou análise desse mesmo lixiviado para a determinação de outros elementos, que se encontram em menor concentração, sendo eles o fósforo (4,9 mg/L), potássio (680 mg/L), cálcio (68 mg/L), magnésio (114 mg/L), enxofre (13 mg/L), sódio (760 mg/L), zinco (0,14 mg/L), boro (0,82 mg/L), ferro (3,32 mg/L) e manganês (0,31 mg/L).

De acordo com as características expostas na Tabela 07: pH acima de 8,0, elevada concentração de N-amoniacoal e matéria orgânica (DQO) e a baixa relação DBO/DQO, observa-se que o lixiviado encontra-se na fase metanogênica, ou seja, um lixiviado maduro. Foram justamente essas características que motivaram a escolha desse lixiviado para o abastecimento do sistema experimental, uma vez que o objetivo desse trabalho é a redução do nitrogênio amoniacoal e da matéria orgânica recalcitrante.

#### 4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

Foi utilizado um sistema experimental, em escala piloto, composto por tratamento biológico, visando à remoção da matéria orgânica biodegradável e do N-Amoniacoal, seguido por um tratamento físico-químico, para a remoção da cor e da matéria orgânica recalcitrante.

O processo de tratamento biológico do sistema experimental foi formado pela sequência de um reator anóxico seguido de um aeróbio, com objetivo de promover a nitrificação/desnitrificação do N-Amoniacoal, seguidos ainda por um decantador secundário. No sistema foram realizados dois tipos de recirculação, um interno e outro externo.

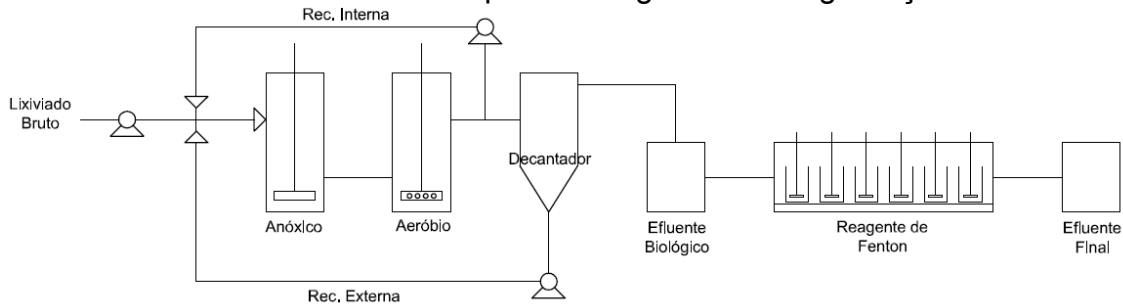
O tratamento físico-químico foi caracterizado pela aplicação do reagente de Fenton ao efluente do sistema de tratamento biológico, por meio da utilização de aparelho Jar-teste. Na Figura 06 é possível observar o esquema do sistema experimental utilizado.

O sistema biológico foi operado durante 306 dias, com tempo de detenção hidráulico (TDH) médio de 13,4 dias e vazão média de 7,52 L/d. A vazão de entrada do lixiviado bruto no sistema foi controlada por uma bomba ProMinent modelo GALA1602PPB200VA010100.

Durante os primeiros 122 dias de operação, o lixiviado efluente do sistema biológico não foi utilizado para os ensaios de aplicação do reagente de

Fenton. Dentro desse período, os 86 dias iniciais foram destinados à adaptação da biomassa ao sistema. Abasteceu-se o sistema com lixiviado bastante diluído e com baixa concentração de matéria orgânica e N-Amoniacal, concentração média de DQO e N-Amoniacal de 300 mg/L e 72 mg/L, respectivamente.

**Figura 6** - Esquema do sistema experimental utilizado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário na etapa metanogênica de degradação.



A partir do 87º dia, o sistema começou a ser abastecido com o lixiviado da Coleta 01 (Tabela 07), sendo necessários 36 dias para que a interferência do lixiviado diluído pudesse cessar e a partir de então, 123º dia, coletar-se o efluente do sistema biológico para aplicação do reagente de Fenton.

#### 4.2.1 Tratamento Biológico

A remoção biológica de nitrogênio ocorreu através da nitrificação do N-Amoniacal, no reator aeróbio, seguida pela redução do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) a nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ), processo de desnitrificação, no reator anóxico.

Por ser um processo catabólico realizado por bactérias heterotróficas, durante a desnitrificação há a necessidade da presença de matéria orgânica como fonte de carbono (VON SPERLING, 1997). O reator anóxico foi colocado anterior ao reator aeróbio com o objetivo de suprir essa condição.

A estratégia inicial era aproveitar a matéria orgânica presente no próprio lixiviado, entretanto, durante os primeiros 122 dias de operação observou-se que a matéria orgânica presente no lixiviado era de difícil biodegradação, conseqüentemente, não era removida e não favorecia a desnitrificação.

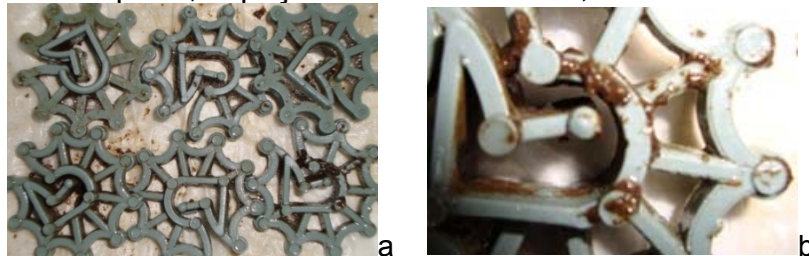
Sendo assim, a partir do 123º dia de operação iniciou-se a adição de uma solução de etanol, com concentração igual a 139 mM, como fonte externa de

carbono. Essa solução alimentava o reator anóxico de maneira contínua, com uma vazão igual a 1,0 L/d. Entretanto, ao longo do período de operação foram verificadas algumas falhas no sistema de alimentação do etanol.

O efluente nitrificado gerado no reator aeróbio era recirculado para o reator anóxico através da recirculação interna, com vazão três vezes maior que a vazão de entrada no sistema (Figura 06). Para essa operação, também foi utilizada a bomba ProMinent modelo GALA1602PPB200VA010100. O reator anóxico era cilíndrico, com volume útil de 27L e com crescimento bacteriano em suspensão.

As bactérias nitrificantes apresentam crescimento lento, portanto, a utilização de sistemas de crescimento fixo favorece a retenção da biomassa no reator. Dessa forma, testou-se a utilização de material suporte alternativo em reator de leito móvel. Como material suporte alternativo foi usado espaçadores de armadura utilizados na construção civil em elementos de concreto armado. Na Figura 7A observa-se a forma do material, já na Figura 7B é possível observar como se dá a aderência da biomassa.

**Figura 7** - Material suporte, espaçadores de armadura, utilizados no reator aeróbio.



Ao longo da operação do sistema, dois modelos de reator aeróbio foram utilizados, ambos com aproximadamente 90L de volume útil e preenchidos parcialmente com 500 unidades de espaçadores. Na Figura 08 é possível observar o primeiro modelo de reator aeróbio, indicado pelo número 3, utilizado até o 244º dia de operação do sistema biológico. O número 1 indica o local para armazenamento do lixiviado bruto, o número 2 o reator anóxico e o número 4 o decantador secundário.

**Figura 8** - Sistema biológico utilizado até o 244º dia de operação.



A troca do reator aeróbio foi motivada pela falta de uniformidade na aeração do meio e, portanto, distribuição não igual do material suporte, prejudicando a nitrificação. Chegou-se a conclusão que o formato do reator não apresentava hidrodinâmica favorável para a aeração, assim sendo, procedeu-se a troca de um reator tetraédrico para um reator cilíndrico, como se observa na Figura 09.

**Figura 9** - Sistema biológico utilizado após o 244º dia de operação, com ênfase para a mudança do reator aeróbio, indicado pelo número 3.



Após os reatores anóxico e aeróbio tem-se o decantador secundário onde os sólidos são retidos, resultando em um efluente biologicamente tratado e clarificado. O lodo do decantador era recirculado de forma manual para o reator aeróbio. No presente sistema experimental denominou-se esse procedimento de recirculação externa.

O biológico é sensível aos fatores ambientais, por isso a fim de manter a estabilidade do sistema algumas intervenções foram necessárias como o controle da alcalinidade e do pH no reator aeróbio. Além dessa situação, algumas falhas no mecanismo de aeração e alimentação do etanol também foram verificadas durante a operação.

#### 4.2.2 Tratamento Físico-químico

O tratamento físico-químico, aplicação do reagente de Fenton, do lixiviado efluente de sistema biológico foi realizado em três etapas: Etapa I, II e III. As etapas foram divididas de acordo com o planejamento experimental, descritas no tópico 4.4 – Planejamento Experimental.

Os ensaios para aplicação do reagente de Fenton foram realizados em escala de bancada, utilizando-se um Jar-teste marca Nova Ética. Entre as etapas algumas modificações foram realizadas, principalmente em relação às condições operacionais, as quais resumidamente estão apresentadas na Tabela 08.

**Tabela 8** - Resumo do procedimento experimental adotado nas Etapas I, II e III.

Procedimento Experimental	Etapas		
	I	II	III
Volume de lixiviado (L)	1,5-2,0	1,0	1,0
Íon de Ferro	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Ajuste do pH Inicial	sim/não	sim	sim
Controle da temperatura	sim/não	sim	sim
Tempo de reação (h)	2,0	2,5	2,0
Gradiente de velocidade(s <sup>-1</sup> )	175	175	175
Ajuste final do pH	não	sim	sim
Tempo de sedimentação (h)	1,0	1,0	1,0
DQO sobrenadante	total	filtrada	filtrada
Determinação da cor	não	sim	sim

A primeira etapa do tratamento consiste no ajuste do pH reacional, através da adição da solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N. Nas três etapas (Etapa I, II e III), o pH foi testado para o intervalo entre 2,0 a 5,0, sendo que na Etapa I também foi avaliado o tratamento sem o ajuste do pH, mantendo-se o valor do efluente biológico. O volume de lixiviado utilizado nos ensaios variou na Etapa I entre 1,5 a 2,0L, já na Etapa II e III, por motivos operacionais, o volume foi reduzido a 1,0L.

A adição dos reagentes,  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provoca grande formação de espuma, esse problema operacional que além de motivar a redução do volume de lixiviado utilizado no ensaio, também influenciou na ordem de adição dos reagentes. A espuma é provocada pelo gás  $\text{O}_2$  liberado na reação entre a matéria orgânica presente no meio, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o sulfato ferroso, dessa forma, optou-se em primeiramente adicionar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e depois de um pequeno intervalo o sulfato ferroso, com o objetivo de reduzir a intensidade das reações iniciais e, por conseguinte, a formação de espuma.

A adição fracionada foi outro fator avaliado durante o ensaio, que além de promover uma melhor distribuição da dosagem dos reagentes, permite minimizar o problema operacional reportado acima.

A reação ocorreu sob agitação controlada com um gradiente de velocidade próximo a  $175 \text{ s}^{-1}$  (110 a 130 rpm), para as três etapas, durante 2,0 h na Etapa I e III e 2,5 h na Etapa II. Ao fim do tempo de reação, em todas as etapas o pH da mistura foi medido, sendo que nos ensaios com dosagem fracionada, a cada dosagem aplicada o pH reacional era verificado. Para as Etapas II e III foi monitorada a temperatura simultaneamente ao pH.

De acordo com a literatura consultada, para garantir que a reação de oxidação seja interrompida, o pH reacional deve ser elevado para valores acima de 6,0. O pH final foi ajustado para valores próximos à neutralidade, nesse caso, só a partir da neutralização que o tempo de sedimentação (1,0 h) passou a ser contado. Para a Etapa I esse procedimento não foi adotado, sendo o intervalo para a sedimentação contado a partir do desligamento da agitação.

O efluente do processo de tratamento por reagente de Fenton é o sobrenadante do período de sedimentação, portanto, a partir desse foram realizadas as análises de DQO e cor a fim de se avaliar a eficiência do tratamento. Na Etapa I foi realizada análise da DQO total do efluente final e nas Etapas II e III o sobrenadante foi filtrado, em membrana de fibra de vidro #1,20 $\mu\text{m}$ , para a determinação dos valores de DQO filtrada e de cor verdadeira.

### 4.3 APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON

#### 4.3.1 Características do Efluente Biológico

O lixiviado efluente do processo de tratamento biológico foi utilizado como afluente ao processo de tratamento pela aplicação do reagente de Fenton. Esse lixiviado ficou caracterizado pela elevada quantidade matéria orgânica recalcitrante, além de uma grande variabilidade, devido à variação nas características do lixiviado bruto ao longo das coletas realizadas (Tabela 07) e das modificações operacionais impostas ao processo biológico.

Como se pode observar na Tabela 09, durante a Etapa I essa variabilidade foi ainda maior, pois nessa, o efluente biológico era coletado diretamente na saída do decantador secundário. Dessa forma, as variações do sistema biológico eram diretamente refletidas nas características do efluente utilizado. Com o objetivo de reduzir essa variabilidade, nas Etapas II e III houve a coleta e armazenamento desse efluente em reservatório de 100L, que serviu como um tanque de mistura e equalização. A comparação entre os valores apresentados nas Tabelas 09 e 10 indicam que a medida adotada surtiu efeito, houve redução da variação nas características do efluente biológico.

O efluente biológico utilizado na Etapa II foi coletado na saída do decantador durante o 123º e 271º dia de operação, cujo lixiviado afluente era o das coletas 01 a 05 (Tabela 07). Já na Etapa III, o efluente biológico armazenado foi coletado após o 272º dia de operação, com o sistema biológico sofrendo influência do lixiviado bruto coletado entre as coletas 04 e 06.

**Tabela 9** - Características do lixiviado efluente ao tratamento biológico utilizado na Etapa I, sem a equalização.

Parâmetros	Etapas	
	I	
	Intervalo	Média
pH	6,1-8,4	7,5±0,70
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	147-1572	767±402,6
Cor (uC)	N.D	N.D
DQO Total (mgO <sub>2</sub> /L)	2472-613	1519±566,3
DQO Filtrada (mgO <sub>2</sub> /L)	N.D	N.D
N-Amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	0-1010	201±174,4
Nitrito (mgN-NO <sub>2</sub> /L)	2,0-15,3	6,5±5,81
Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> /L)	5,1-289,3	141,0±119,19

N.D – não determinado

**Tabela 10** - Características do lixiviado efluente ao tratamento biológico utilizado nas Etapas II e III

Parâmetros	Etapas			
	II		III	
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
pH	7,9-8,2	8,0±0,1	7,6-8,0	7,8±0,12
Alcalinidade(mgCaCO <sub>3</sub> /L)	1050-1150	1095±41,5	480-600	527±58,0
Cor (uC)	7225-7656	7416±176,4	10267-10674	10432±119,6
DQO Total (mgO <sub>2</sub> /L)	N.D	N.D	N.D	N.D
DQO Filtrada (mgO <sub>2</sub> /L)	2180-2305	2248±49,4	2565-2819	2713±93,4
N-amoniaco (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	65-332	208±88,9	51-190	126±41,6
Nitrito (mgN-NO <sub>2</sub> /L)	2,7-5,8	4,0±1,67	229,4-539,2	394,4±162,29
Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> /L)	103,6–280,7	199,1±99,6	5,1-10,0	7,1±2,61

N.D – não determinado

#### 4.3.2 Reagentes Utilizados

O reagente de Fenton é composto pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pelo íon Fe<sup>2+</sup>. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado em solução 30% (v/v), padrão analítico – marca *Synth* apresentando P.M=34,01 g e p=1,11 g/cm<sup>3</sup>. Os íons Fe<sup>2+</sup> foram obtidos com o emprego de sulfato ferroso (Fe(SO<sub>4</sub>).7H<sub>2</sub>O) na sua forma granular, marca *F.Maia* com P.M=278,01 g. Os ajustes nos valores de pH foram realizados através das soluções NaOH 6N ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N, preparadas no próprio laboratório.

#### 4.3.3 Análises Laboratoriais Realizadas

As análises laboratoriais realizadas no afluente e no efluente ao tratamento físico-químico estão apresentadas na Tabela 11. Deve-se salientar que o afluente do tratamento físico-químico é o efluente biológico e o efluente do tratamento físico-químico é o efluente final do sistema de tratamento.

As análises foram realizadas de acordo com APHA (2005), com exceção da determinação do nitrato, que seguiu o método do ácido salicílico proposta por Cataldo et al. (1975).

A determinação de cor do lixiviado afluente e efluente ao tratamento físico-químico foi realizada por espectrofotometria, com leitura em ABS (absorbância) no comprimento de onda 456 nm (de JULIO, 2006). A curva padrão, com 500 uC, foi obtida pela dissolução de 0,2492 g de cloroplatinato de potássio

( $K_2PtCl_6$ ) e 0,2 g de cloreto de cobalto ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) em água destilada com 20 mL de HCl concentrado, para um volume de 200 mL (APHA, 2005)

**Tabela 11** - Parâmetros monitorados no afluente e no efluente a aplicação do reagente de Fenton.

Parâmetros	Métodos (APHA, 2005)	Afluente	Efluente
pH	Potenciométrico	X	X
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	titulação potenciométrica	X	-
Cor (uC)	Espectrometria	X	X
DQO Total (mgO <sub>2</sub> /L)	refluxo fechado e colorimétrica	X	X
DQO Filtrada (mgO <sub>2</sub> /L)	refluxo fechado e colorimétrica	X	X
N-Amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	Titulométrico	X	-
N-Orgânico (mgN-NH <sub>3</sub> /L)	Kjeldahl	X	-
Nitrito (mgN-NO <sub>2</sub> /L)	Colorimétrico	X	-
Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> /L)	colorimétrico*	X	-

\*Cataldo (1975)

O ensaio para determinação da DQO foi realizado em refluxo fechado por medida colorimétrica, utilizando como oxidante o dicromato de potássio, que oxida praticamente toda a matéria orgânica presente na amostra. Entretanto, as presenças de algumas substâncias inorgânicas podem interferir nos resultados, como os halogênios (como o cloreto),  $NO_2^-$ ,  $Fe^{2+}$  e o  $H_2O_2$ . A interferência pode ocorrer na leitura colorimétrica ou ainda, as substâncias citadas podem exercer demanda de oxigênio, superestimando o valor de DQO (KANG; HWANG, 2000; PEIXOTO et al., 2008).

A interferência do cloreto e do nitrito pode ser evitada através de métodos padronizados (APHA, 2005), com a adição de sulfato de mercúrio e ácido sulfâmico, respectivamente (KANG; HWANG, 2000; PEIXOTO et al., 2008). As outras substâncias citadas no parágrafo anterior, ainda não apresentam um método padronizado para evitar sua interferência na medida de DQO, dentre elas estão o  $Fe^{2+}$  e o  $H_2O_2$ , substâncias presentes no efluente ao tratamento com reagente de Fenton.

A literatura consultada sobre a aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário sugere que a maior interferência fica a cargo da presença do  $H_2O_2$ , que pode ser oxidado pelo dicromato de potássio, resultando em um valor de DQO superior ao realmente apresentado pelo efluente ao tratamento.

Algumas metodologias são sugeridas para eliminar a interferência do  $H_2O_2$ , como o aquecimento do efluente em banho-maria para decomposição do  $H_2O_2$

em H<sub>2</sub>O (DENG, 2007; GOTVAJN; ZAGORC-KONCAN; COTMAN, 2011; WU et al., 2010;). Outros autores sugerem a determinação da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual por ensaio iodométrico (GEORGI et al., 2007; KANG; HWANG,2000).

Outras metodologias estão sendo desenvolvidas para determinação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por meio de modelos estatísticos, levando em conta as interações entre os reagentes e a contribuição de cada composto na determinação da DQO (PEIXOTO et al., 2008). Contudo, os modelos criados são válidos para as condições específicas de cada ensaio, não sendo adequada a extrapolação para outras condições.

A falta de uma padronização na determinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual estimula o aparecimento de diversas metodologias para suprir essa questão, entretanto é notória a divergência entre elas. Dessa forma, optou-se nesse estudo em não realizar nenhum procedimento em relação ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, uma vez que a eficiência obtida nos ensaios estará subestimada.

#### 4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A aplicação do reagente de Fenton ao lixiviado pré-tratado biologicamente foi dividida em três etapas, em função do planejamento estatístico desenvolvido para análise das variáveis independentes e variáveis respostas. Adotaram-se duas variáveis respostas: Y1 para a remoção de matéria orgânica do lixiviado, medida em DQO, e Y2 para a remoção de cor desse efluente.

As Etapas I, II e III, estão apresentadas na Tabela 12. As análises estatísticas dessa pesquisa foram realizadas através do programa estatístico R, baseado em linguagem computacional e de uso livre, atribuindo-se o p-valor igual 0,05.

**Tabela 12** - Etapas da análise estatística.

Etapas	Objetivos
I - Testes Iniciais	Identificar faixa de valores para as variáveis independentes
II - Fatorial Fracionário 2 <sup>4-1</sup>	Selecionar as variáveis independentes significativas
III – DCCR	Obter o modelo final e a superfície de resposta

O principal objetivo da Etapa I foi a determinação das faixas de valores a serem utilizados para cada variável independente ao longo da Etapa II. A partir da revisão da bibliografia sobre o assunto adotou-se as variáveis a serem analisadas e a faixa de valores iniciais para cada uma.

As variáveis escolhidas foram: concentração de peróxido de hidrogênio (x1), relação molar entre a concentração de peróxido de hidrogênio e íons de ferro II (x2), pH reacional (x3) e número de doses de reagentes ao longo do tempo de mistura (x4). As faixas de valores obtidas foram bastante amplas, situação atribuída à variabilidade do efluente, como comentado ao longo do trabalho.

Nessa etapa adotou-se a análise univariada apenas para a variável resposta Y1 (DQO). Essa análise não é recomendada para avaliação das interações entre as variáveis, entretanto é suficiente para determinação das faixas de valores que podem ser utilizadas na análise multivariada.

A Etapa I também foi utilizada com a finalidade de desenvolver os parâmetros operacionais do sistema físico-químico. A partir da literatura consultada foi possível realizar algumas alterações a fim de atender as particularidades dessa pesquisa, como se observa na Tabela 08.

A Etapa II foi caracterizada pela realização da análise multivariada das variáveis independentes, selecionadas na Etapa I, para as duas variáveis respostas, Y1 e Y2. O objetivo dessa etapa foi determinar as variáveis e as interações que alterassem significativamente o tratamento, ou seja, as variáveis respostas.

Para a determinação das condições significativas de um ensaio não há a necessidade de que sejam avaliadas todas as variáveis e interações existentes, podendo ser aplicado o planejamento fatorial fracionário. Assim sendo, para a Etapa II foi adotado o fatorial fracionário ( $2^{4-1}$ ), com os valores das variáveis independentes para cada um dos níveis (-1, 0, 1) determinados a partir dos resultados da Etapa I, totalizando 8 pontos.

O nível "0" refere-se aos pontos centrais, os quais juntamente com as réplicas são utilizados para o cálculo do erro das análises realizadas. Ao todo foram utilizados 4 pontos centrais e os ensaios dos outros pontos foram realizados em triplicatas. A Tabela 13 indica os valores das variáveis independentes para cada nível do planejamento fatorial e na Tabela 08 é possível observar as condições de operação.

**Tabela 13** - Planejamento fatorial fracionário ( $2^{4-1}$ ).

Variáveis Indep.	Níveis		
	-1	0	1
x1 - [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	30	255	480
x2 - [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	2	6	10
x3 - pH	2,0	3,5	5,0
x4 - N. Dosagens	1	3	5

Por fim, após a determinação das variáveis significativas e suas interações, é possível obter o modelo final para aplicação do reagente de Fenton, para as duas variáveis respostas, Y1 e Y2, sendo esse o objetivo da Etapa III. Um modelo genérico pode ser observado na Equação 18, a partir da qual se constrói a superfície de resposta.

$$Y = \beta_0 + x_1\beta_1 + x_2\beta_2 + x_3\beta_3 + x_4\beta_4 \quad \text{Eq. 18}$$

O modelo foi obtido a partir do planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), formado pelo planejamento fatorial completo nos níveis (-1, 0, +1), mais os pontos axiais nos níveis (- $\alpha$ , 0, + $\alpha$ ). A partir dos resultados da Etapa II, optou-se por desenvolver o modelo para as quatro variáveis independentes: x1, x2, x3 e x4. Os níveis dos pontos axiais foram obtidos a partir da Eq. 19, que forneceu como resultado  $\alpha=2$ . O nível "0" foi o mesmo para o fatorial fracionário e DCCR, representado por 4 pontos centrais.

$$\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} \quad \text{Eq. 19}$$

Para os outros pontos, os ensaios foram realizados em duplicatas. Os valores das variáveis independentes para cada um dos níveis foram determinados a partir dos resultados obtidos da Etapa II, e estão representados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Planejamento fatorial completo ( $2^4$ ) e DCCR.

Variáveis Indep.	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
x1 - [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	30	143	255	368	480
x2 - [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/Fe	2	4	6	8	10
x3 - pH	2,0	2,8	3,5	4,3	5,0
x4 - N. Dosagens	1	2	3	4	5

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões do presente trabalho serão expostos de acordo com os dois processos de tratamento utilizados nessa pesquisa, o biológico e o físico-químico. Como comentado no tópico 4 (Materiais e Métodos), o objetivo do processo biológico foi remover o N-amoniaco e a matéria orgânica biodegradável. O efluente desse processo foi destinado à aplicação do reagente de Fenton, para a remoção da matéria orgânica recalcitrante.

### 5.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO

Como visto no tópico 4.2 (Sistema Experimental), o objetivo do tratamento biológico era a remoção do N-Amônico por meio da nitrificação/desnitrificação. Havendo ainda a possibilidade da remoção da matéria orgânica biodegradável.

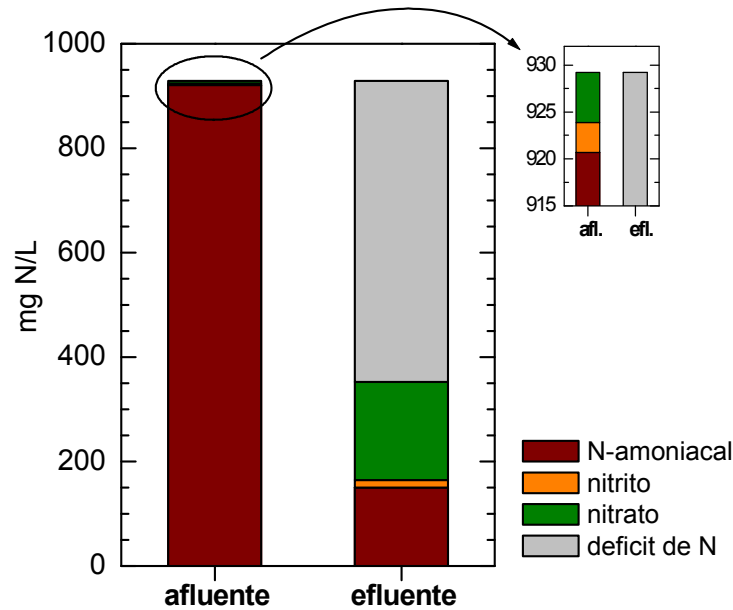
Os resultados do tratamento biológico podem ser divididos em dois períodos. O Período I refere-se ao efluente biológico utilizado nas Etapas I e II do tratamento físico-químico, já o Período II refere-se ao efluente utilizado na Etapa III.

No Período I, obteve-se remoção média de 80% para o N-amônico, 62% de N-total e de 22% para matéria orgânica, medida na forma de DQO filtrada. Para valores médios iniciais de  $1006 \pm 150,6$  mgN-NH<sub>3</sub>/L e  $2268 \pm 534,6$  mgO<sub>2</sub>/L, respectivamente.

A Figura 10 representa o balanço das diferentes formas de nitrogênio na entrada e saída do sistema biológico. Pelo fato de não ser possível a quantificação do nitrogênio gasoso eliminado pelo sistema biológico, o déficit de nitrogênio provavelmente o representa, uma vez que a parcela utilizada na síntese de biomassa é, praticamente, desprezível.

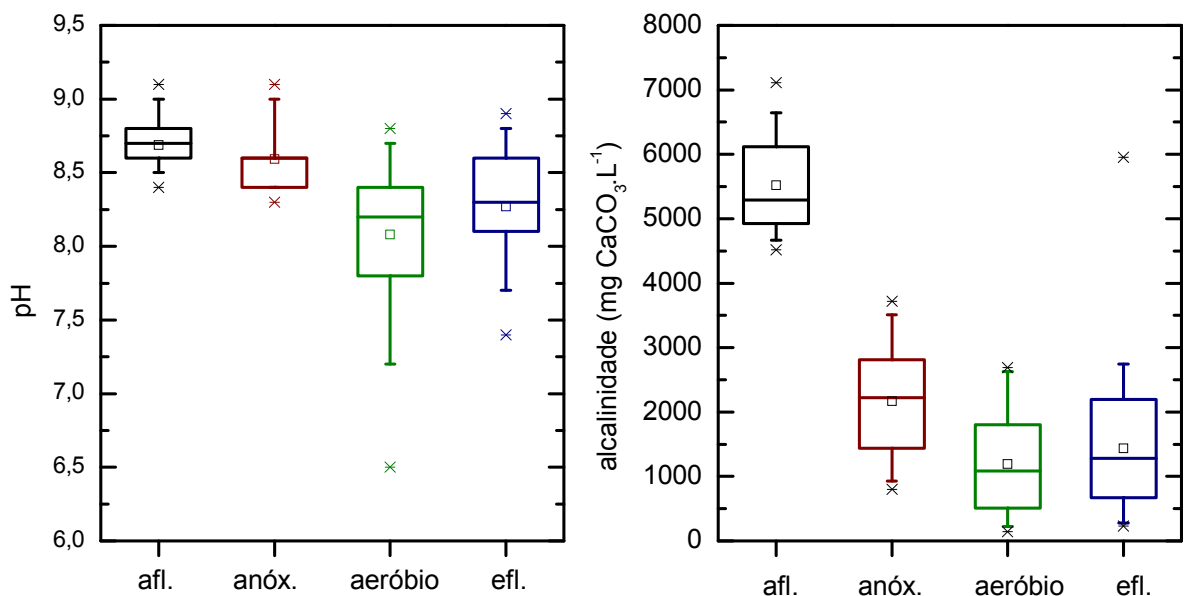
Como se pode salientar o déficit apresentado foi bastante elevado, o que leva a crer que o sistema biológico foi eficiente na transformação do N-amônico em nitrogênio gasoso, salienta-se que nesse período foi adicionado etanol como fonte de carbono para a desnitrificação. A elevada concentração de nitrato em relação à concentração de nitrito indica que a nitrificação foi completa, isto é, apesar das elevadas concentrações de N-amônico no afluente, tanto a nitrificação como a nitratação não foram afetadas negativamente.

**Figura 10** - Parcelas de nitrogênio no afluente e efluente do sistema biológico no Período I.



As condições ambientais do meio nos reatores estão de acordo com as faixas ótimas descritas na literatura, como indicam os gráficos da Figura 11. O pH manteve-se entre 7,5 a 8,5 e a alcalinidade, apesar do elevado consumo, estava em concentração suficiente para garantir o consumo teórico de 7,14 mg de  $\text{CaCO}_3$  para cada mg de  $\text{N-NH}_4^+$  oxidado (DINÇER; KARGI, 2000; VON SPERLING, 1997).

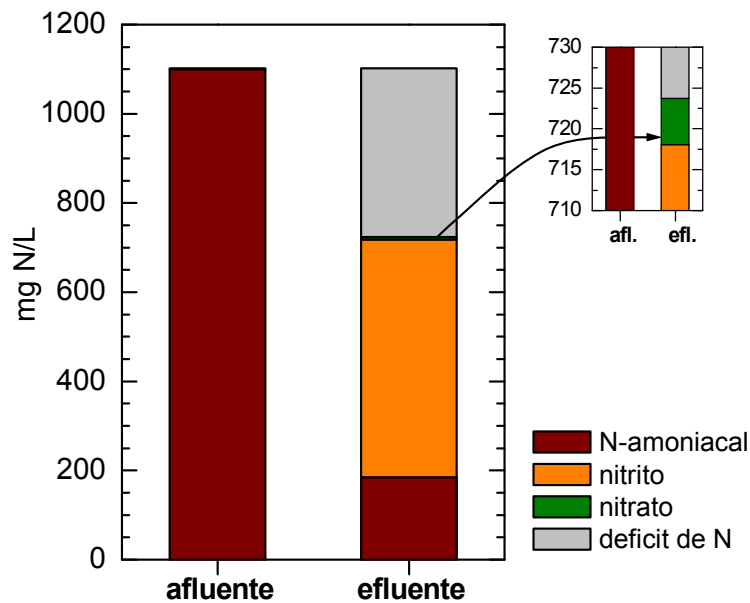
**Figura 11** - Gráficos de variação do pH e alcalinidade para o afluente, reatores anóxico e aeróbio e efluente, para o Período I.



No Período II a remoção de N-amoniacal foi maior, alcançando valor médio de 88%, para uma concentração inicial média de  $1030 \pm 74,5$  mgN-NH<sub>3</sub>/L, e remoção de 34% do N-total. Já a remoção da DQO filtrada foi menor, obtendo-se valores médios de 12%, para uma concentração inicial de  $3031 \pm 613,8$  mgO<sub>2</sub>/L.

Apesar da maior remoção de N-amoniacal, o déficit de nitrogênio observado no balanço de nitrogênio, indicado no gráfico apresentado da Figura 12, foi menor. Isto ocorreu devido a problemas na adição da fonte de carbono, que não foi constante ao longo do período, consequentemente, reduzindo a eficiência de desnitrificação.

**Figura 12** - Parcelas de nitrogênio no afluente e efluente do sistema biológico no Período II.



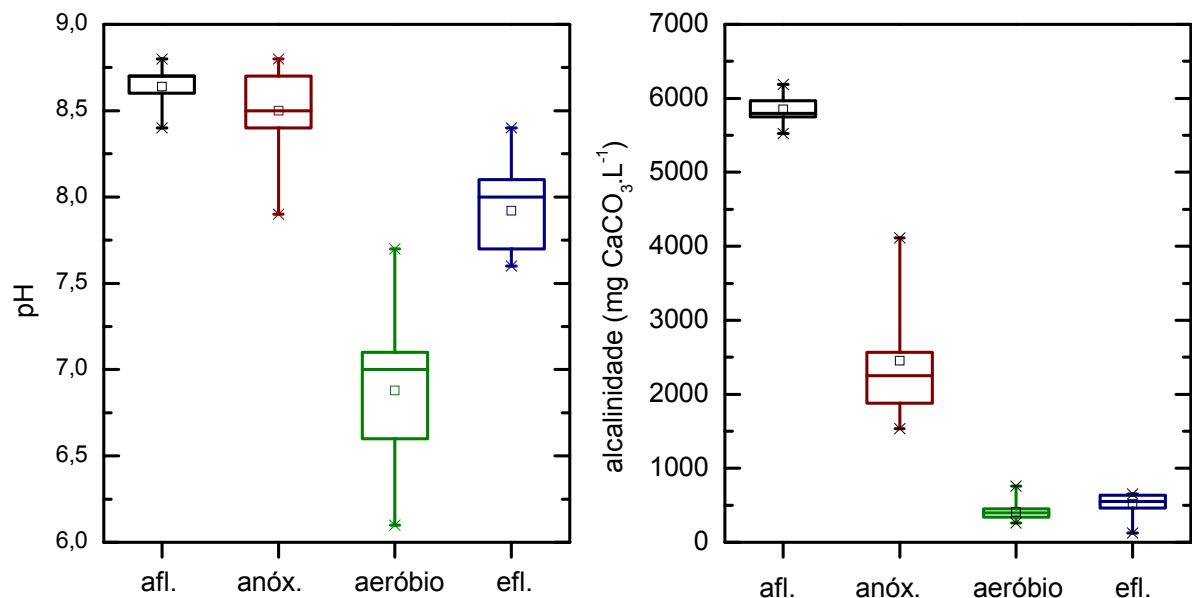
Como apresentado no gráfico da Figura 13, as condições de pH e alcalinidade do meio aeróbio foram boas, dessa forma o acúmulo de nitrito pode ser explicado por outras alterações ambientais e operacionais observadas durante esse período, que influenciaram diretamente a biomassa presente no reator aeróbio. Primeiramente, a troca do reator aeróbio no 244º dia de operação pode ter provocado uma perda de biomassa do sistema, prejudicando a nitrificação.

Além disso, as elevadas temperaturas atmosféricas observadas durante o Período II podem ter comprometido o desenvolvimento das bactérias oxidadoras de nitrito, o que provocou o acúmulo do nitrogênio nesse estado de oxidação. De acordo com Hellinga et al. (1997 apud CANZIANI, 2006) as bactérias

oxidadoras de amônia apresentam um maior crescimento na faixa entre 35 e 40°C, ao passo que as bactérias oxidadoras de nitrito apresentam seu maior crescimento na faixa de 25°C.

Foi observado que durante o Período I a remoção de DQO, com base na DQO presente no lixiviado bruto, foi maior comparada a do II. Além disso, no primeiro foi adicionado etanol de forma constante ao passo que no II a adição deste foi intermitente.

**Figura 13** - Gráficos de variação do pH e alcalinidade para o afluente, reatores anóxico e aeróbio e efluente, para o Período II.



Santana (2012) estudando a remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário, em sistema similar, observou que, nos períodos em que foi adicionado etanol como fonte de carbono para a desnitrificação, houve aumento na remoção de DQO presente inicialmente no lixiviado. Isso sugere que o etanol pode atuar também como um co-metabólito na remoção da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado.

Por fim, pode-se concluir que, de maneira geral, o sistema biológico apresentou bom desempenho, promovendo a passagem do N-amoniaco a nitrogênio molecular; mesmo que a aderência da biomassa ao material suporte tenha sido pobre, como se pode observar na Figura 07. Ao longo da operação do sistema, alguns problemas operacionais foram observados, os quais de alguma maneira acabaram, momentaneamente, prejudicando a eficiência do tratamento.

Além da remoção nas concentrações do N-amoniacoal, durante a nitrificação há consumo de alcalinidade, que apresenta sua concentração reduzida ao final do sistema biológico. Essa alteração nas características do lixiviado traz benefícios durante a aplicação do reagente de Fenton, os quais serão apresentados nos tópicos a seguir.

## 5.2 APLICAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON

Os resultados e as discussões da aplicação do reagente de Fenton sobre o efluente do sistema biológico serão expostos de acordo com as etapas apresentadas no planejamento experimental (item 4.4), sendo elas: Etapa I, II e III. A Etapa I foi caracterizada pela análise univariada das variáveis independentes apenas para a variável resposta remoção de DQO. Nas Etapas II e III foram avaliadas as variáveis resposta remoção de DQO e remoção de cor, sendo que para a Etapa II adotou-se o planejamento fatorial fracionário e para a Etapa III o DCCR.

### 5.2.1 Etapa I

Ao longo do tópico 3.4 (Reagente de Fenton) foi possível observar que a aplicação do reagente de Fenton depende de algumas variáveis como: dosagem dos reagentes ( $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ), tipo de íon de ferro utilizado, pH reacional, tempo de reação, temperatura, oxigênio dissolvido e modo de adição dos reagentes. Entretanto, nessa pesquisa não houve a avaliação de todas essas variáveis. Como apresentado no item 4 (Materiais e Métodos) apenas quatro dessas variáveis foram analisadas durante essa pesquisa, as quais estão indicadas na Tabela 15. Na Etapa I, as variáveis foram avaliadas de maneira univariada e apenas para a variável resposta remoção de DQO ( $y_1$ ).

**Tabela 15** – Variáveis independentes estudadas na aplicação do reagente de Fenton na Etapa I.

Nomenclatura	Variável Independente
x1	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM
x2	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]
x3	pH reacional
x4	Nº de dosagens

As variáveis foram escolhidas com base em dois critérios. O primeiro levou em conta a atuação dessas dentro dos mecanismos de liberação do radical  $\text{OH}^\bullet$  e da oxidação. O segundo critério se baseou na avaliação da relevância dessas variáveis, segundo a literatura consultada. Entretanto, deve-se fazer uma ressalva a esse último critério. A maior parte dos resultados apresentados na literatura foi obtida através de análises univariadas, que não levam em consideração a interação entre as variáveis em questão. Essa situação leva a crer que alguns parâmetros apresentados como significativos pela literatura, possam vir apresentar outra interpretação quando a interação for levada em consideração.

A escolha das variáveis  $x_1$  e  $x_2$  deve-se ao fato da dosagem dos reagentes de ferro e peróxido de hidrogênio apresentar efeito direto sobre a produção dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ , como indica a Equação 07 (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HUANG; DONG; TANG, 1993; LAU; WANG; FANG, 2001; NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007; WALLING, 1975; WALLING; GOOSEN, 1973) e a Equação 14 (AMORIM, 2007). Além da dosagem desses reagentes, a relação molar entre eles também apresenta grande relevância, principalmente na interação entre os mecanismos de coagulação e oxidação (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

De acordo com a Eq. 13 (HUANG; DONG; TANG, 1993; WALLING, 1975), o equilíbrio da reação acontece na presença dos íons  $\text{H}^+$ , ou seja, em meio ácido. Assim sendo, a variável  $x_3$  apresenta uma grande importância, o que justifica sua escolha. Além dessa questão, a presença de alcalinidade no meio reacional também merece atenção, segundo Lin e Gurol (1998).

Por fim, a escolha da variável  $x_4$  foi pautada não apenas em relação às reações envolvidas, mas também considerando alguns problemas de operação observados nos primeiros ensaios desta Etapa I. A distribuição da adição da dosagem dos reagentes ao longo da operação, ou período de reação, podem reduzir o consumo dos mesmos e aumentar a eficiência do tratamento (DENG, 2007; DENG; ENGLEHARDT, 2006; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

A princípio, a influência das demais variáveis na aplicação do reagente de Fenton não foi estudada, pois de maneira geral, não apresentam significância no processo. Dessa forma, para a realização dos ensaios elas foram fixadas, de acordo com a Tabela 08.

O íon de ferro utilizado foi o convencional  $\text{Fe}^{2+}$ , obtido a partir do sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Entretanto, é válido apresentar a possibilidade da reciclagem do íon  $\text{Fe}^{3+}$  encontrado no lodo gerado pelo próprio processo, como indica Hermosilla, Cortijo e Huang(2009).

A reação do reagente de Fenton é exotérmica, dessa forma o controle da temperatura não se torna necessário. Ao longo da literatura, poucos estudos foram desenvolvidos com temperaturas controladas. Essa variável será novamente comentada na etapa III, onde ela foi medida ao longo do ensaio. Por fim, o tempo de reação e sedimentação adotado foi baseado nos valores médios observados na literatura.

Com a variação da variável  $x_1$ , mantendo-se a mesma relação molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ , espera-se que quanto maior for a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , maior seja a produção de radicais  $\text{OH}^\bullet$  e, por conseguinte, maior a remoção da matéria orgânica, até uma concentração de saturação.

Entretanto não foi essa a situação observada. Como mostrado na Tabela 16, o aumento na concentração do peróxido de hidrogênio não gerou ganho na remoção de matéria orgânica, contrariando o que aponta a literatura (DENG, 2007; GULSEN; TURAN, 2004; GUO et al., 2010; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; KANG; HWANG, 2000; KIM; HUH, 1997; LAU; WANG; FANG, 2001; LOPEZ et al., 2004; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; PALA; ERDEN, 2004; SUN et al., 2009; WU et al., 2010; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

**Tabela 16** - Condições do ensaio e valores de remoção média de DQO, medida na forma de DQO, para análise univariada da variação da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  mantendo-se a mesma relação  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ .

Condições de ensaio		Remoção média da matéria orgânica	
		$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	Remoção média DQO (%)
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	3	120	73
pH inicial	4,2-5,4	240	71
DQO <sub>o</sub> * (mgO <sub>2</sub> /L)	1494 – 1610	360	71
		480	69

\*DQO inicial

Durante a Etapa I, por ser a inicial, a aplicação do reagente de Fenton não seguiu todos os passos de operação. Observa-se na Tabela 08 que nesta etapa não houve o ajuste final do pH. Assim sendo, a oxidação não foi

interrompida, podendo ocorrer por um tempo superior ao determinado, ao passo que a coagulação não foi favorecida. Essa situação pode explicar porque a remoção de DQO permaneceu a mesma apesar da variação na dosagem. Apesar disso, deve-se salientar que a remoção foi satisfatória, em relação à média encontrada na literatura.

A condição do ensaio citada acima, também pode explicar os resultados obtidos na segunda situação: manutenção da  $[H_2O_2]$ , porém com a variação da relação  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ . De acordo com os resultados expressos na Tabela 17, é possível notar que o aumento da relação entre os reagentes, no sentido de uma maior  $[H_2O_2]$ , produziu melhor eficiência na remoção da matéria orgânica.

O fato de não ter sido realizada a neutralização após a oxidação não favoreceu a precipitação dos íons  $Fe^{3+}$  e, conseqüentemente, a participação dos mecanismos de coagulação, como comentado por Kang e Hwang (2000) e WU et al. (2010). Deste modo, a menor relação  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , em que o efeito da coagulação deveria ser maior, apresentou resultados menos satisfatórios em comparação a situação com maior relação  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , em que o mecanismo da coagulação é menos importante.

**Tabela 17** - Condições do ensaio e valores de remoção média DQO, para análise univariada da relação  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , para mesma  $[H_2O_2]$ .

Condições de ensaio		Remoção média da matéria orgânica	
		$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Remoção média DQO (%)
$[H_2O_2]$ (mM)	240	2	58
pH inicial	3,2-5,4	3	69
DQO <sub>o</sub> * (mgO <sub>2</sub> /L)	613 – 1996	4	70
		5	71
		10	80

\*DQO inicial

Portanto, em relação à dosagem dos reagentes e os resultados obtidos na Etapa I, pôde-se notar que a neutralização como última etapa do processo de tratamento desempenha um papel bastante importante. Embora a neutralização não tenha sido realizada, os resultados alcançados na remoção de matéria orgânica estão de acordo com a literatura, indicando que as faixas de valores adotadas estão condizentes com o lixiviado utilizado nesse sistema de tratamento.

O pH do meio reacional é uma variável bastante importante e pode influenciar diretamente na eficiência da aplicação do reagente de Fenton. Observou-se na revisão da literatura que o pH reacional deve permanecer na faixa ácida, entre 3,0 a 4,0. Nessa condição, para os trabalhos consultados a eficiência na remoção de matéria orgânica sempre esteve acima de 60%.

A análise univariada em relação ao ajuste inicial do pH foi realizada sob três circunstâncias distintas, com as condições operacionais expressas na Tabela 18:

- Circunstância I: Apenas ajuste inicial do pH, antes da aplicação do reagente de Fenton;
- Circunstância II: Nenhum ajuste do pH do lixiviado, seja antes ou depois da aplicação do reagente de Fenton;
- Circunstância III: Apenas a neutralização do efluente, após a aplicação do reagente de Fenton.

**Tabela 18** - Condições do ensaio para análise univariada do estudo do pH.

Parâmetros	Valores
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	240
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	3
DQO inicial (mgO <sub>2</sub> /L)	1256 – 2472
pH Inicial do lixiviado bruto	6,1 – 8,2
pH corrigido (quando houve)	2,0

Os resultados obtidos para cada circunstância citada estão reportados na Tabela 19. A partir desses pode-se observar que os melhores índices de remoção foram obtidos quando não houve o ajuste inicial do pH, em oposto ao observado na literatura. Dessa forma, esses resultados despertaram a atenção para a possibilidade de participação de outros fatores, entre eles, a alcalinidade do efluente e as características das substâncias húmicas, que serão discorridas no item 5.2.5 (Comentários sobre a variável pH).

**Tabela 19** - Remoção média nos valores de DQO de acordo com a variação nas condições do pH reacional.

pH lixiviado bruto	Alcalinidade do lixiviado bruto	Circunstâncias do pH	Remoção média líquida de DQO (%)	Remoção média total DQO (%)
6,2 – 8,2	158 – 1114	I	46±6	71±5
6,1 – 6,4	147 – 158	II	76,6±6	76±6
6,1 – 8,0	147 - 1091	III	86,4±4	86±4

A partir dos resultados e observações realizados na Etapa I, para as etapas posteriores (Etapa II e III) optou-se por trabalhar com uma faixa de valores de pH mais ampla e também atentar-se à participação de outros fatores que possam exercer interferência.

Por fim, a última variável a ser observada foi a estratégia de dosagem dos reagentes empregados. De acordo com a literatura essa variável é significativa e há a tendência de aumento na remoção de matéria orgânica com o aumento no número de frações das dosagens (DENG, 2007; DENG; ENGLEHARDT, 2006; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 20, é possível observar que o ganho de eficiência com o aumento no fracionamento das dosagens é bastante pequeno. Constou-se que com apenas uma dosagem foi possível alcançar valores de eficiência de remoção de DQO próximos a 70%, resultados similares a de outros autores, como Guo (et al., 2010), Kange Hwang (2000) e Wu (et al., 2010).

**Tabela 20** - Condições do ensaio e valores de remoção média de matéria orgânica, medida na forma de DQO, para análise univariada em relação ao modo de adição dos reagentes, mantendo-se a mesma  $[H_2O_2]$  e relação  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ .

Condições de ensaio		Remoção média da matéria orgânica	
		Nº de dosagens	Remoção média DQO (%)
$[H_2O_2]$ (mM)	240	1	68
$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	3	2	73
pH inicial	4,1-5,4	3	74
DQO <sub>o</sub> * (mgO <sub>2</sub> /L)	636 - 1674	4	74

\*DQO inicial

Dessa forma, apenas com as análises estatísticas mais apuradas será possível verificar o nível de significância dessa variável sobre a eficiência do processo, tanto para a remoção de matéria orgânica, quanto para a remoção de cor. Entretanto, após a Etapa I foi possível ratificar o intervalo de valores para a variável  $x_4$ .

### 5.2.2 Etapa II

Após a análise univariada realizada na Etapa I foi possível concluir que as variáveis escolhidas ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$ ) provavelmente apresentam significância sobre as variáveis respostas. Além do mais, foi estabelecida uma faixa de valores para cada variável, dando prosseguimento ao planejamento experimental. As faixas de valores estão indicadas na Tabela 13.

Em relação às dosagens dos reagentes, para  $x_1$  ( $[H_2O_2]$ ) utilizou-se a faixa entre 30 a 480 mM e para  $x_2$  ( $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ) a faixa ficou entre 2 a 10. O pH ( $x_3$ ) foi avaliado entre 2 a 5 e em relação ao fracionamento das dosagens, trabalhou-se com fracionamento de uma única dosagem a 5 dosagens ao longo do tempo de reação.

A Etapa II teve por objetivo realizar a análise multivariada das variáveis independentes para as variáveis respostas  $Y_1$  (DQO) e  $Y_2$  (Cor). Para tal, realizou-se um planejamento fatorial fracionário ( $2^{4-1}$ ) com as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$ . Os valores de cada nível (-1, 0, 1) foram determinados a partir da faixa de valores obtidas na Etapa I. As tabelas do planejamento fatorial fracionário encontram-se em Anexo, sendo que na Tabela A1 as variáveis estão expostas codificadas e na Tabela A2 com os valores adotados para cada nível.

Por se tratar de um planejamento fatorial incompleto, não há a análise de todas as interações existentes, entretanto, as interações estudadas já são suficientes para a realização da análise de variância e determinação das variáveis independentes mais significativas.

Na análise de variância, a significância das variáveis independentes e a interação entre elas podem ser verificadas pelo teste-F e pelo p-valor. No primeiro é realizada uma comparação entre o  $F_{\text{calculado}}$  (F-valor), obtido na tabela de análise de variância, e o  $F_{\text{tabelado}}$ , calculado a partir do nível de significância adotado para o teste e dos graus de liberdade da regressão e do resíduo; se

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , rejeita-se a hipótese nula ( $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$  e  $H_1: \beta_j \neq 0$ ) e pode-se considerar a variável ou a interação entre elas estatisticamente significativa.

O p-valor é o número, gerado pelos programas estatísticos, que representa o menor nível de significância de uma variável que leva a rejeição de  $H_0$  (hipótese nula), para essa hipótese adotam-se os valores das variáveis independentes e suas interações iguais a zero. Portanto, se o p-valor for menor que o nível de significância ( $\alpha$ ) adotado para o teste, rejeita-se a hipótese  $H_0$  e a variável em questão é dita significativa. Para essa pesquisa adotou-se  $\alpha = 0,05$ .

A análise de variância das variáveis independentes para as variáveis respostas Y1 e Y2, com os valores de  $F_{\text{calculado}}$  e p-valores estão representados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente.

**Tabela 21** - Análise de variância da Etapa II para a variável resposta Y1- DQO.

Variáveis	GL	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
x1	1	3528,4	3528,4	86,0136	1,106e-08**
x2	1	273,4	273,4	6,6642	0,0178*
x3	1	35,0	35,0	0,8542	0,3664
x1:x2	1	672,0	672,0	16,3828	6,295e-04**
x1:x3	1	57,0	57,0	1,3905	0,2522
x2:x3	1	35,0	35,0	0,8542	0,3664
x1:x2:x3	1	108,4	108,4	2,6419	0,1197
Regressão	7	4709,2	672,74		
Resíduos	20	820,4	41,0		
Totais	27	5529,6	204,8		

$R^2 = 0,80$ ;  $F_{\text{tabelado}(0,05; 1; 20)} = 4,35$

\*significativo

\*\* bastante significativo

**Tabela 22** - Análise de variância da Etapa II para a variável resposta Y2- Cor.

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F-valor	p-valor
x1	1	2882,0	2882,0	35,4244	8,052e-06**
x2	1	477,0	477,0	5,8635	0,0251*
x3	1	12,0	12,0	0,1480	0,7045
x1:x2	1	4293,4	4293,4	52,7718	5,003e-07**
x1:x3	1	126,0	126,0	1,5492	0,2276
x2:x3	1	45,4	45,4	0,5577	0,4639
x1:x2:x3	1	77,0	77,0	0,9470	0,3421
Regressão	7	7912,8	1130,4		
Resíduos	20	1627,1	81,4		
Totais	27	9539,9	353,3		

$R^2 = 0,77$ ;  $F_{\text{tabelado}(0,05; 1; 20)} = 4,35$

\*significativo

\*\* bastante significativo

A partir da análise da Tabela 21 e 22 nota-se que as variáveis significativas foram as mesmas para Y1 e Y2, o que indica uma forte relação entre a remoção de matéria orgânica e de cor do lixiviado de aterro sanitário. A discussão sobre essa relação será mais aprofundada no tópico 5.3 (Etapa III). As variáveis significativas foram x1, x2 e a interação entre elas (x1x2). O  $F_{\text{calculado}}$  para essas variáveis foram superiores a 4,35, bem como o p-valor menor que 0,05.

Esse resultado apenas comprova a importância do  $[H_2O_2]$  (x1) e sua relação com a concentração de íons de ferro (x2) na produção dos radicais  $OH^\bullet$ , já apontada na revisão da literatura. Através da comparação entre o p-valor das variáveis x1 e x2 pode-se afirmar que a concentração do  $H_2O_2$  apresenta uma importância maior que seu ativador, o que sugere a possibilidade da utilização de outros ativadores. Mesmo que não recomendado pela grande parte da literatura, Rivas et al. (2004) utilizou a outra forma do íon de ferro, o  $Fe^{3+}$ , obtendo eficiência de remoção de matéria orgânica bastante próxima aos sistemas tradicionais, em torno de 80%.

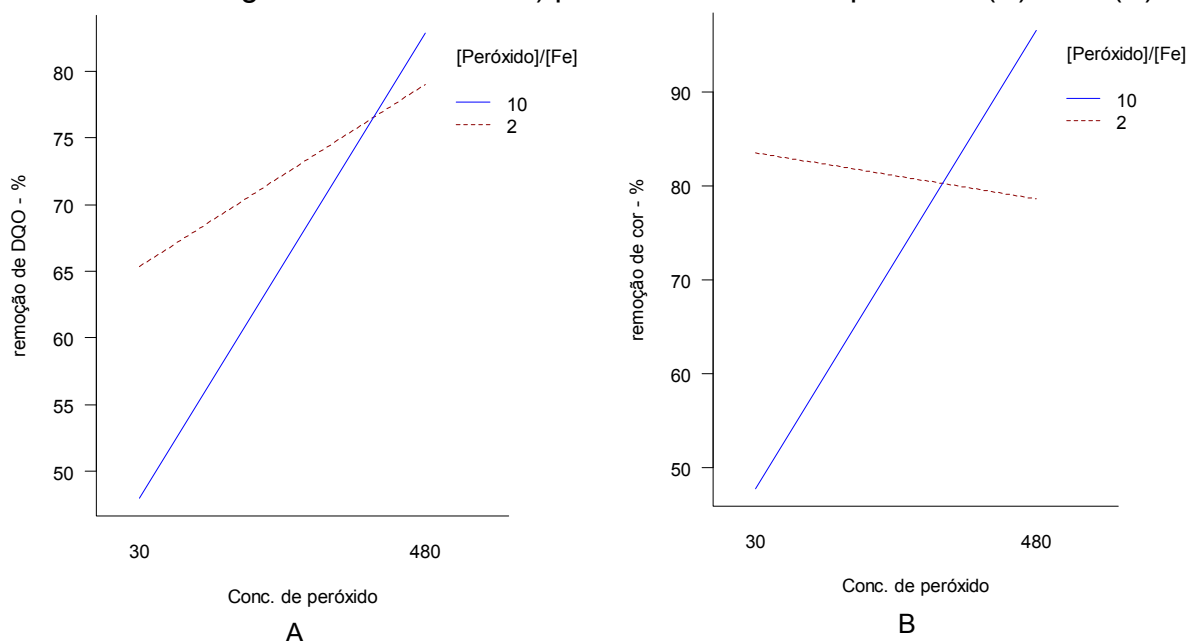
A análise das interações entre as variáveis independentes também pode ser realizada através dos gráficos de interações. Estes apontam o comportamento entre duas variáveis independentes em relação a uma variável resposta. Como já observado pela análise de variância a interação x1x2 é significativa, conclusão que pode ser corroborada pelo gráfico da Figura 14. Esse gráfico mostra a interação entre os dois níveis da variável x2 ( $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ) com a variação dos níveis de x1 ( $[H_2O_2]$ ), em relação a variável resposta Y1 e Y2. A intersecção indica que a relação entre essas variáveis pode ser significativa.

Esse gráfico ainda fornece um indicativo de como se dá a variação da razão coagulação/oxidação na remoção da matéria orgânica, em relação à variação na dosagem dos reagentes ( $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ). Como visto na revisão de literatura, quanto maior for a concentração dos íons de ferro, maior será a participação da coagulação, que, neste caso, prevalecerá sobre a oxidação. Assim sendo, nos ensaios realizados durante a Etapa II duas razões molares entre o  $H_2O_2$  e os íons  $Fe^{2+}$  foram testadas,  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=2$  e  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=10$ , podendo-se avaliar esse mecanismo.

De maneira geral, observa-se nos gráficos da Figura 14 que o aumento na dosagem do reagente oxidante, e por conseguinte, o aumento dos íons de ferro no meio reacional, permite a melhor eficiência na remoção de matéria orgânica

e cor, justificada pela Eq. 14. Além do mais, é possível supor que a razão coagulação/oxidação tenha se alterado.

**Figura 14** - Gráfico de interação entre as variáveis x1 (concentração de peróxido de hidrogênio) e x2 (relação molar entre a concentração de peróxido de hidrogênio e íons de ferro) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B).



De acordo com Deng (2007) e Wu et al. (2010) para relações  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  inferiores a 3,0, a remoção da matéria orgânica por coagulação prevalece sobre a oxidação. Indiretamente, essa situação pode ser observada pela variação de x2 em seu maior nível ( $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=10$ ), em relação ao aumento da concentração de  $H_2O_2$ .

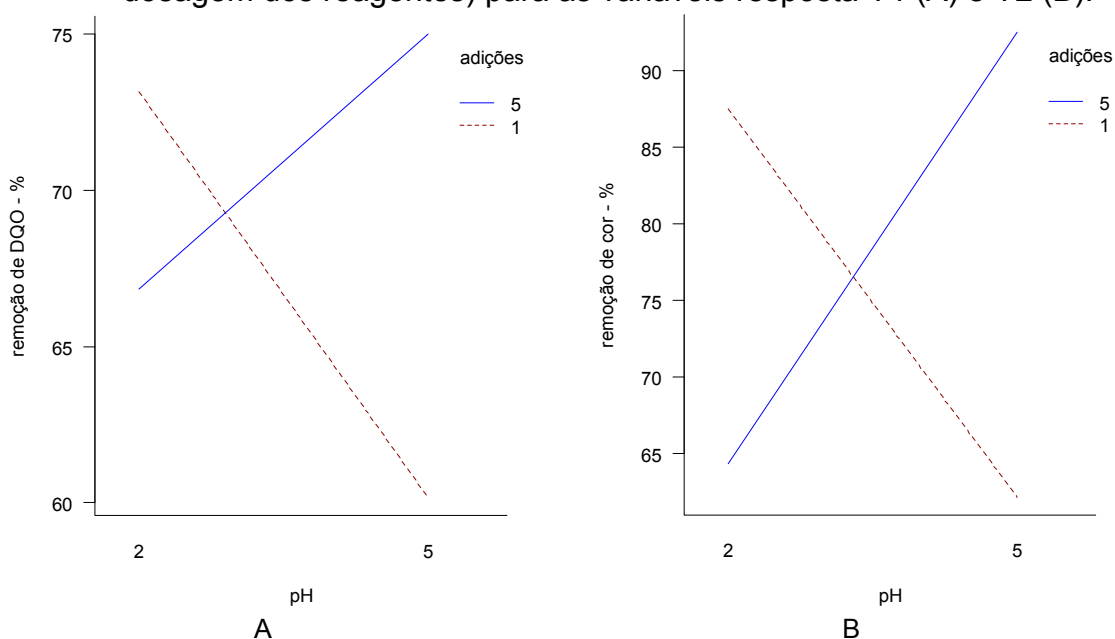
Quanto maior for a concentração de  $H_2O_2$  no meio maior será a oxidação, portanto, o fato dessa variação ter maior influência sobre a razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=10$  do que sobre a razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]=2$ , indica que na primeira a oxidação apresenta maior influência. A análise para o nível mais baixo de oxidante também é válida. Nessa região, a pequena concentração de  $H_2O_2$  impede que ocorra uma elevada oxidação, entretanto, a coagulação permite a remoção de DQO e cor, o que justifica a menor relação molar apresentar eficiência superior nesse ponto.

Por se tratar de uma análise fatorial fracionária, a análise de variância não é realizada para todas as variáveis independentes. Entretanto, sabe-se que os valores para interação x1x2 são iguais à interação x3x4, portanto, a

interação entre pH (x3) e o modo de adição dos reagentes (x4) também é significativa.

Novamente o gráfico de interações confirma a conclusão obtida pela análise de variância, como mostra o gráfico da Figura 15. Além do mais, esse sugere que quanto maior o valor do pH, maior o efeito da dosagem. Para essa situação, as duas variáveis respostas, Y1 e Y2, apresentaram comportamento bastante similar.

**Figura 15** - Gráfico de interação entre as variáveis x3 (pH) e x4 (número de dosagem dos reagentes) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B).



Diferentemente do que se encontra na literatura, as variáveis x3 e x4 não foram significativas, exceto para a interação entre elas (Figura15). Dessa forma, a Etapa III deveria ser realizada apenas com as variáveis x1, x2 e a interação x1x2. Entretanto, optou-se por não descartar nenhuma variável, devido a alguns fatores que serão relatados na sequência.

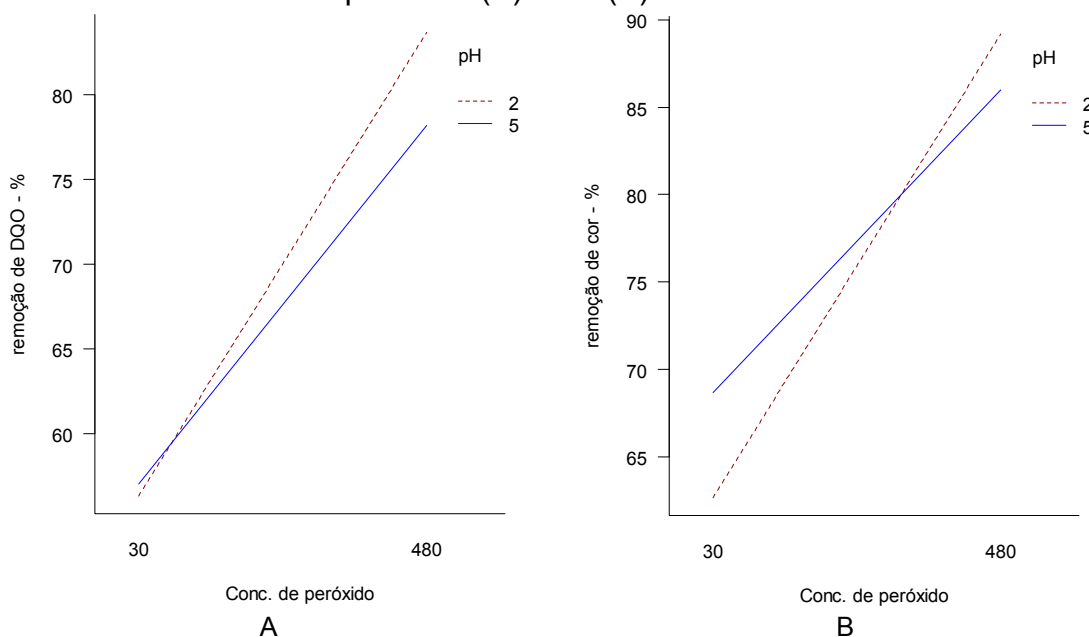
Assim como já notado durante a Etapa I, além dos valores de pH do meio reacional, outros mecanismos estão relacionados à variável pH, tais como a variação do pH reacional após a adição dos reagentes, a influência da alcalinidade sobre a eficiência da oxidação e a relação entre o pH e as substâncias húmicas, que compõe a maior parte da matéria orgânica de lixiviado de aterros na fase metanogênica.

Ademais, o gráfico de interações trouxe uma situação um pouco diferente da análise de variância. Através do gráfico apresentado na Figura 16,

observa-se que as retas dos níveis da variável  $x_3$  se cruzam para as duas variáveis resposta, indicando que possa haver significância na interação  $x_1x_3$ . A tendência observada é que quanto maior a dosagem de  $H_2O_2$  maior a remoção de matéria orgânica e de cor, conforme indicada pela literatura. Além disso, o pH reacional igual a 2,0 pode trazer um incremento na eficiência do tratamento, que pode ser justificado pela precipitação dos ácidos húmicos em  $pH < 2,0$  (JONES; BRYAN, 1998). Esse efeito será abordado com maiores detalhes no tópico 5.3.4 (Avaliação do efeito do pH).

Assim sendo, optou-se em manter a variável  $x_3$  para que os mecanismos relacionados à variação do pH pudessem ser melhores estudados na Etapa III, bem como uma possível significância dessa variável, observada no gráfico de interação  $x_1x_3$  (Figura 16).

**Figura 16** - Gráfico de interação entre as variáveis  $x_1$  ( $[H_2O_2]$ ) e  $x_3$  (pH) para as variáveis resposta Y1 (A) e Y2 (B).



No planejamento fatorial fracionário, a análise de variância da interação  $x_1x_2x_3$  é igual para variável  $x_4$ . Em relação ao p-valor (0,1197) e o  $F_{\text{calculado}}$  nota-se que os valores não ficaram muito distantes ao limite de significância para a variável resposta Y1. Além do mais, a interação da variável  $x_4$  com  $x_3$  é significativa, como optou-se por manter a variável  $x_3$  no planejamento estatístico, a mesma decisão foi tomada para a variável  $x_4$ . As melhorias na operação do sistema com a adição fracionada dos reagentes também foi levada em consideração.

### 5.2.3 Etapa III

Após manterem-se as quatro variáveis independentes ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$ ), procedeu-se ao planejamento experimental da Etapa III, cujo planejamento adotado foi o DCCR, que consiste no planejamento fatorial acrescido de pontos axiais, permitindo um aumento no universo de interações entre as variáveis. Ao todo foram realizados 52 ensaios, número relativamente baixo pela qualidade das respostas geradas. Este é mais um fator que justificou a manutenção de todas as variáveis nesta etapa.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das variáveis e suas interações, inicialmente foi testado um modelo com todas as variáveis e interações possíveis (1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> ordem). A partir deste verificou-se que algumas variáveis e interações não eram significativas, então outros modelos com menor número de variáveis e interações foram testados, até a decisão por um modelo final.

Os modelos testados, através do planejamento DCCR, para as duas variáveis respostas, Y1 (DQO) e Y2 (cor), estão apresentados na Tabela 23. A partir do modelo VII, modelo linear, obteve-se a superfície de resposta e a curva de eficiência.

A partir do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$  ajustado), foram selecionados os modelos IV, V, VI, IX e X, cujos valores de  $R^2$  ajustado foram maiores que 0,79 e 0,72, respectivamente para as variáveis respostas DQO e cor. Portanto esses modelos selecionados explicam pelo menos 79 e 72% da variação total das respostas. Além disso, verifica-se que esses modelos satisfazem simultaneamente as variáveis resposta DQO e cor, indicando que há uma dependência entre elas.

**Tabela 23** - Modelos testados no planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional).

Modelos	Variáveis analisadas	R <sup>2</sup> ajustado Y1	R <sup>2</sup> ajustado Y2
I	x1, x2, x3, x4, x12, x13, x14, x23 x24, x34, x123, x124, x134, x234, x1234	0,59	0,19
II	x1, x2, x3, x4, x12, x13, x14, x23 x24, x34, x123, x124, x134, x234	0,60	0,21
III	x1, x2, x3, x4, x12, x13, x14, x23 x24, x34	0,63	0,29
IV	x1, x2, x1(Q), x12	0,82*	0,72*
V	x1, x2, x1(Q), x2(Q)	0,82*	0,72*
VI	x1, x2, x1(Q), x2(Q), x12	0,81*	0,72*
VII	x1, x2, x12	0,66	0,38
VIII	x1, x2	0,66	0,39
IX	x1, x2, x1(Q)	0,82*	0,73*
X	x1, x1(Q)	0,79*	0,73*

\*modelos escolhidos  
(Q) – variável quadrática

Christensen et al. (1998) e Kang, Shin e Park (2002) também observaram essa condição. Para os autores, as substâncias húmicas além de serem a principal parcela da matéria orgânica presente em lixiviados metanogênicos, também contribuem com a cor do mesmo. Em todos os modelos previamente selecionados, pelo menos um dos termos de cada modelo era quadrático, indicando que uma função de 2º grau representa melhor a relação entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes ou variáveis respostas.

Ainda de acordo com a análise dos modelos pré-selecionados, observa-se que para os modelos selecionados pelo menos uma das variáveis x1, x2 ou x1x2 estão presentes. Essa observação ratifica a análise estatística realizada na Etapa II, que apontava essas variáveis como significativas. Em seguida, deve-se adotar um único modelo para representar a variável resposta e a curva de eficiência, em função das variáveis independentes relacionadas ao tratamento.

Na Figura 17 e 18 são representados, respectivamente os resultados das variáveis respostas Y1 e Y2 em função das variáveis independentes  $[H_2O_2]$  e  $[H_2O_2]/[Fe]$ , isto é para o modelo VII.

Os coeficientes de determinação ajustado dos modelos selecionados foram bastante próximos, logo, para que houvesse um parâmetro para a escolha, utilizou-se o teste F-parcial com o objetivo de definir o melhor conjunto de regressores para utilizar no modelo, conforme Tabelas 24 e 25, respectivamente para a variável resposta DQO e cor.

**Tabela 24** - Teste F-parcial para a variável resposta Y1.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	SQ <sub>reg</sub>	GL	MQ	F <sub>o</sub> (global)	F <sub>tab</sub>
Regressão	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$ )	2349,31	5	10,35	134,88	2,417
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ )	2345,58	4	10,21	134,98	2,569
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{12}$ )	2344,24	4	10,24	137,80	2,569
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ )	2340,51	3	10,10	137,84	2,798
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_{11}$ )	2267,99	2	11,38	136,56	3,186
	Teste F parcial					
					F <sub>o</sub>	F <sub>tab</sub>
	SQreg( $\beta_{12}/\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ )	3,73	1		0,3604	4,052
	SQreg( $\beta_{12}, \beta_{22}/\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ )	8,80	2		0,4251	4,052
	SQreg( $\beta_{12}, \beta_{22}, \beta_2/\beta_0, \beta_1, \beta_{11}$ )	81,32	3		2,6190	4,052

**Tabela 25** - Teste F-parcial para a variável resposta Y2.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	SQ <sub>reg</sub>	GL	MQ	F <sub>o</sub> (global)	F <sub>tab</sub>
Regressão	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$ )	2585,29	5	19,17	134,88	2,417
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ )	2571,57	4	19,05	134,98	2,569
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{12}$ )	2585,25	4	18,78	137,80	2,569
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ )	2571,53	3	18,66	137,84	2,798
	SQreg( $\beta_0, \beta_1, \beta_{11}$ )	2551,51	2	18,68	136,56	3,186
	Teste F parcial					
					F <sub>o</sub>	F <sub>tab</sub>
	SQreg( $\beta_{12}/\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ )	13,72	1		0,7157	4,052
	SQreg( $\beta_{12}, \beta_{22}/\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ )	13,76	2		0,3588	4,052
	SQreg( $\beta_{12}, \beta_{22}, \beta_2/\beta_0, \beta_1, \beta_{11}$ )	33,76	3		0,5870	4,052

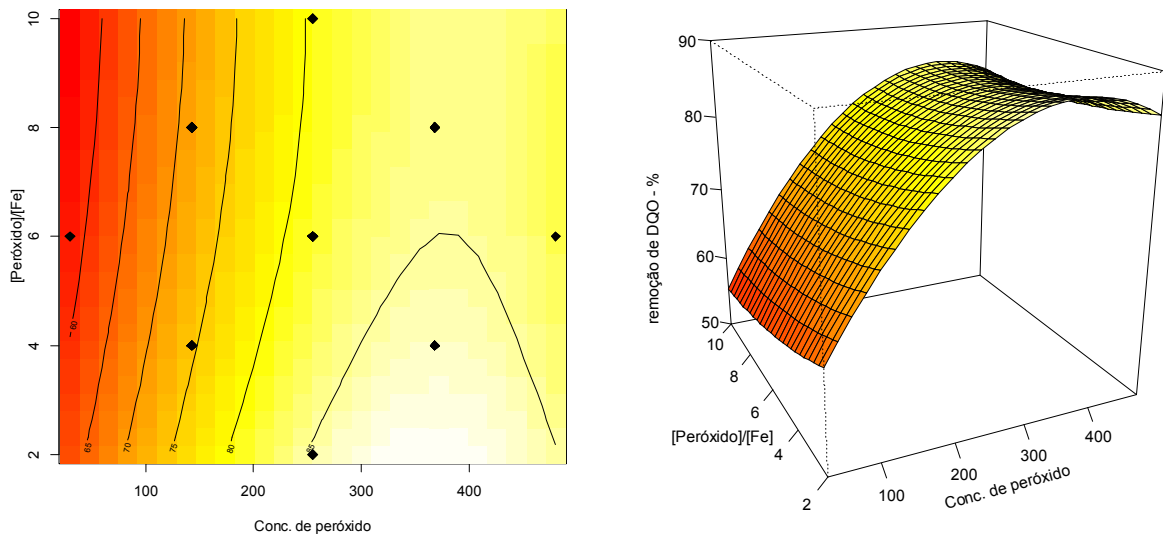
No caso do F-parcial, como  $F_o < F_{\text{tabelado}}$  (4,052), aceita-se a hipótese nula, portanto, conclui-se que os parâmetros  $\beta_{12}$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_{22}$  são iguais a zero,

consequentemente as variáveis  $x_1x_2$ ,  $x_2$  e  $x_2(Q)$  não contribuem significativamente para o modelo. Dessa forma, o modelo X é o que melhor representa a aplicação do reagente de Fenton, de acordo com a Equação 20 e 21

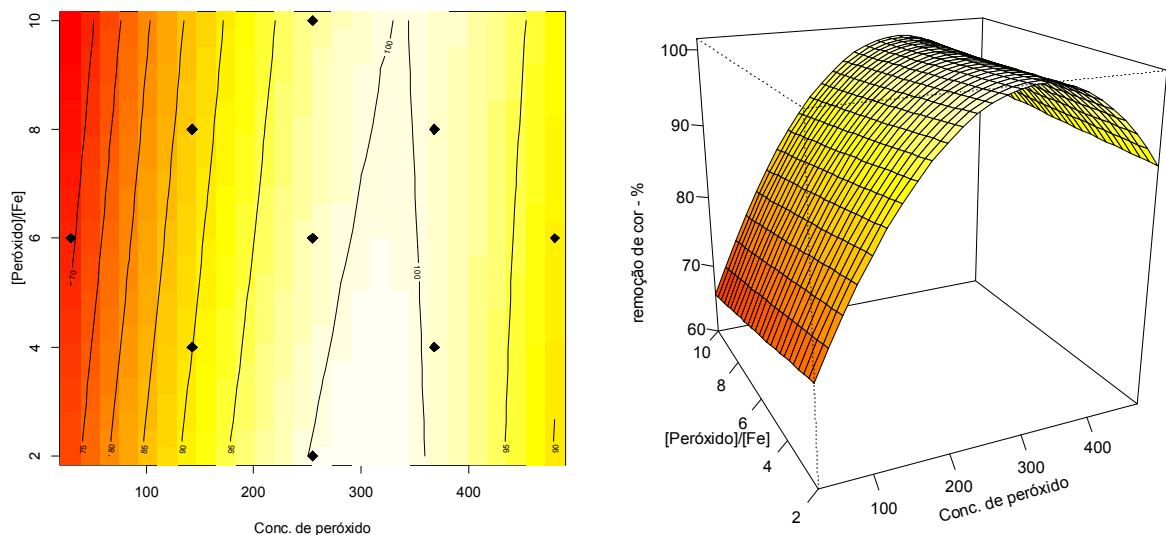
$$Y_1 = 53,0826 + 0,1714x_1 - (0,0002x_1^2) \quad \text{Eq. 20}$$

$$Y_2 = 62,3748 + 0,2371x_1 - (0,0004x_1^2) \quad \text{Eq. 21}$$

**Figura 17** - Superfície de resposta e curva de eficiência para a variável resposta Y1 em função da  $[H_2O_2]$ .



**Figura 18** - Superfície de resposta e curva de eficiência para a variável resposta Y2 em função da  $[H_2O_2]$ .



Assim como apresentado pela literatura, de acordo com a Eq. 20 e 21, o aumento da concentração do  $H_2O_2$  aumenta a eficiência do processo, pois há um incremento na formação dos radicais  $OH^\bullet$ . Entretanto, a Eq. 14 (item 3.4) indica que a presença dos íons de ferro e de outras espécies também alteram a eficiência do

processo. Essas outras espécies podem ser os íons  $H^+$  ou os carbonatos e bicarbonatos presentes, os quais serão comentados em 5.2.5 (Comentários sobre a variável pH).

A partir das superfícies de respostas e das curvas de eficiência indicadas nas Figuras 17 e 18 é possível observar que o ponto de saturação para a dosagem do  $H_2O_2$  é igual a aproximadamente 300 mM, ou seja, a partir desse ponto o aumento da dosagem não resulta em ganho de eficiência. Para a variável Y2 é possível verificar que após esse ponto há uma queda na eficiência, que pode ser ocasionada pela reação entre o  $H_2O_2$  excedente e os radicais  $OH^\bullet$ , que além do consumo dos próprios radicais  $OH^\bullet$  gera os radicais  $\bullet HO_2$ , com menor poder oxidante. (DENG, 2007; GOGATE; PANDIT, 2004; WU et al., 2010).

O ponto de saturação obtido nessa pesquisa é próximo aos valores obtidos por Deng (2007) e Wu et al. (2010), porém, superior aos encontrados por Lau, Wang e Fang (2001) e Lopez et al. (2004). Essa diferença em relação ao ponto de saturação para a dosagem do  $H_2O_2$  pode ser explicada pela variabilidade do lixiviado.

Em relação aos íons de ferro, o presente estudo avaliou a relação entre  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , variável x2, e não a ação isolada dos íons de ferro. Logo, a não significância da variável x2 não indica que a presença dos íons de ferro seja desnecessária, mas que a concentração desses, nas faixas testadas, não foi importante na eficiência do tratamento para o lixiviado em questão e para as condições estudadas nesta pesquisa.

A revisão da literatura salienta que sem a presença dos íons de ferro não há a liberação dos radicais  $OH^\bullet$  e, assim, a oxidação ocorreria apenas pela ação oxidante  $H_2O_2$ .

A presença dos íons  $Fe^{2+}$  após a neutralização pode proporcionar a ocorrência da coagulação do efluente, abordada como uma etapa do tratamento por alguns autores (BIGDA, 1995 apud KANG; HWANG, 2000). A coagulação pode se somar como um benefício ao tratamento, entretanto, ela não foi relacionada a nenhuma das variáveis desse trabalho.

Ao longo da literatura, alguns autores determinam a porcentagem da matéria orgânica removida durante o tratamento com reagente de Fenton por coagulação. Deng (2007) removeu 58,2% da matéria orgânica por coagulação, enquanto Lau, Wang e Fang (2001) obtiveram remoção de 80%. A variação nessa relação está atrelada a dosagem dos reagentes e ao pH final, ou seja, o aumento na

concentração de íons de ferro e a elevação do pH final, favorecem a coagulação. No entanto, o método para a determinação da parcela de DQO removida por coagulação não é apresentada de maneira clara.

Todavia, como verificado na revisão da literatura, o excesso na dosagem de ferro acarreta algumas desvantagens ao tratamento, como aumento da salinidade e condutividade, reação entre os íons de ferro e o próprio radical  $\text{OH}^\bullet$  e a elevada produção de lodo, gerada pela coagulação (KIM; HUH, 1997; PALA; ERDEN, 2004; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

Assim sendo, caso comprove-se que a concentração dos íons de ferro não apresente efeito significativo sobre a remoção da matéria orgânica, pode-se determinar uma dosagem necessária apenas para ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , menor que a utilizada nesse trabalho ( $[\text{Fe}^{2+}] < 80 \text{ mM}$ ). Dessa forma haverá redução no consumo de reagentes, maior participação da oxidação e menor produção de lodo, provavelmente para uma mesma eficiência de remoção.

#### 5.2.4 Valores Adotados para as Variáveis Independentes

A análise multivariada aplicada nessa pesquisa permitiu que as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$  fossem estudadas concomitantemente, ou seja, todas as interações possíveis foram avaliadas. Apesar de algumas dessas variáveis não serem significativas, foi possível encontrar os valores combinados destas que resultaram em melhores eficiências de remoção de matéria orgânica (Y1), 89%, e de cor (Y2), 99%, conforme se observa na Tabela 26.

**Tabela 26** - Parâmetros que forneceram os melhores resultados para as variáveis respostas Y1 e Y2.

$x_1$ [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] mM	$x_2$ [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]/[ $\text{Fe}^{2+}$ ]	$x_3$ pH	$x_4$ Nº dosagem	Eficiência Y1 (%)	Eficiência Y2 (%)
480	6	3,5	3	89	99

A eficiência na remoção de DQO obtida na presente pesquisa, valores médios de 89%, foi elevada se comparada a outros processos de tratamento reportados na literatura, Tabela 27, ou ainda a outros estudos sobre a aplicação do reagente de Fenton, Tabela 28. De maneira geral, em ambas as situações as características do lixiviado foram similares ao utilizado nessa pesquisa (Tabela 10), fase metanogênica de degradação dos resíduos, com elevada concentração de matéria orgânica e cor.

**Tabela 27** - Comparativo entre a eficiência na remoção de DQO obtida por diferentes sistemas de tratamento.

Tratamento	DQO* (mgO <sub>2</sub> /L)	Dosagem	E.DQO (%)	Referência
Coag./floc.	4100	1,95 gFe <sup>2+</sup> /L	55%	Amokrane, Comel e Veron (1997)
Adsorção	1350	20 gCAG/L	59%	Rodríguez et al. (2004)
Ozonização	2013	3 gO <sub>3</sub> /L	38%	Bila et al. (2005)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3750	7,91 gH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L	65%	Shu et al. (2006)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	5230	7,85 mgO <sub>3</sub> /L 2,0 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L	48%	Tizaoui et al. (2007)

\*valores médios, anterior ao tratamento.

Dessa forma, nota-se que a aplicação do reagente de Fenton pode ser uma alternativa aos processos de tratamento, geralmente, empregados para remoção de matéria orgânica recalcitrante, pois além da facilidade de operação e do baixo custo de reagentes (ARNOLD; HICKEY; HARRIS, 1995; DENG, 2007; HUANG; DONG; TANG, 1993; LOPEZ et al., 2004;), quando comparado a outros tipos de tratamento, pode apresentar maior eficiência de remoção de DQO.

A Tabela 28 mostra que a eficiência média alcançada pela literatura consultada, em relação à aplicação do reagente de Fenton em lixiviados, foi de 70%, valor inferior ao obtido nesta pesquisa. Entretanto, o comparativo não pode ser realizado apenas pela remoção alcançada, deve-se avaliar a concentração de reagentes aplicada e as características da matéria orgânica presente no lixiviado, como sua concentração inicial, sua biodegradabilidade e distribuição do peso molecular.

**Tabela 28** - Comparativo entre a eficiência na remoção de DQO obtida pela aplicação do reagente de Fenton.

Referência	DQO Inicial* (mgO <sub>2</sub> /L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] aplicada (mM)	mgH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / gDQO	Remoção DQO	DQO residual (mgO <sub>2</sub> /L)
Presente Estudo	2713	480,00	6,02	89%	312
Deng (2007)	1200	240,00	6,80	61%	468
Gulsen e Turan (2004)	1210	35,28	0,99	85%	182
Hermosilla, Cortijo e Huang (2009)	1320	75,00	1,93	70%	396
Kim e Huh (1997)	2000	44,10	0,75	68%	640
Lau, Wang e Fang (2001)	1500	5,88	0,13	70%	450
Lopez et al. (2004)	10540	97,03	0,31	60%	4216
Moravia; Lange; Amaral, 2011	2354	41,46	0,60	77%	541
Pala e Erden (2004)	22400	73,51	0,11	79%	4704
Sun et al. (2009)	1116	80,00	2,44	60%	446
Wu et al. (2010)	5780	240,00	1,41	67%	1907

\* valores médios, anterior à aplicação do reagente de Fenton.

Entre os resultados apresentados na Tabela 28, o presente estudo alcançou a maior remoção da matéria orgânica, entretanto, com o maior consumo de peróxido de hidrogênio. Essa diferença possivelmente é explicada pelas características da matéria orgânica presente em cada lixiviado tratado.

Dentre os autores citados apenas, Lopez et al. (2004) e Pala e Erden (2004) aplicaram o reagente de Fenton em lixiviado bruto, sem nenhum tratamento prévio.

O lixiviado utilizado por Lopez et al. (2004) apresentava biodegradabilidade, medida pela razão  $DBO_5/DQO$ , igual a 0,22, valor maior que o encontrado em outros trabalhos. Dessa forma, uma parte das moléculas orgânicas, provavelmente, era formada por estruturas simples, rapidamente oxidadas pelos radicais  $OH^\bullet$ . Essa condição justifica que, apesar dos elevados valores de DQO e da aplicação de baixa dosagem de  $H_2O_2$ , a eficiência de remoção foi próxima as citadas na literatura

Entretanto, questiona-se a estratégia utilizada por esses autores, uma vez que parte da matéria orgânica refratária residual não será oxidada, pois os radicais  $OH^\bullet$  reagirão com as moléculas mais simples e não haverá radicais no meio suficiente para reagirem com a matéria orgânica refratária.

Alguns autores sugerem que as moléculas mais simples e biodegradáveis sejam primeiramente removidas por tratamentos biológicos e apenas a parte refratária receba a oxidação. Ao fim dessa sequência, no efluente do tratamento físico-químico, uma parte dos compostos terão sido mineralizados e outros terão sua complexidade reduzida, podendo seguir ao um novo tratamento, geralmente biológico.

Dessa forma, com o intuito de se obter a melhor eficiência na remoção de DQO e com o menor consumo de reagentes, a avaliação da biodegradabilidade da matéria orgânica torna-se indispensável. Essa pode ser realizada pela razão  $DBO_5/DQO$  ou ainda por testes de biodegradabilidade. Além do mais deve-se conhecer melhor as moléculas orgânicas e sua distribuição molar (ADAMS; KUZHIKANNIL, 2000; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KURNIAWAN; LO; CHAN,2006a; SILVA, 2002).

Salienta-se que, como visto em 5.2.3, o estudo sobre os íons de ferro usados na ativação devem ser aprofundados, objetivando compreender melhor o seu efeito durante a aplicação do reagente de Fenton. Na presente pesquisa

observou-se que a relação molar entre a concentração de peróxido de hidrogênio e os íons de ferro não foi significativa, mas não se descarta sua importância nas reações.

A variável  $x_4$ , relacionada ao fracionamento da dosagem dos reagentes, como visto no tópico 5.2.3 (Etapa III) não é significativa ao tratamento para as faixas de valores estudadas. Entretanto, a melhor condição para essa variável é dividir a dosagem dos reagentes em três partes, como indica a Tabela 26.

Dentre as referências citadas na Tabela 28, apenas Deng (2007) e Sun et al. (2009) utilizaram fracionamento, em 06 e 03 doses, respectivamente. Os resultados por eles alcançados foram aquém de outros que se utilizaram apenas de uma dosagem, corroborando com o parágrafo anterior.

#### 5.2.5 Variável pH

As análises estatísticas realizadas na Etapa II e III possibilitaram concluir que a variável  $x_3$  (pH) não foi significativa na aplicação do reagente de Fenton.

Essa conclusão diverge da recomendação de grande parte dos autores consultados, que apontam a necessidade em reduzir-se o pH reacional no início do ensaio, objetivando atender o equilíbrio das reações desencadeadas pelo reagente de Fenton, como indica a Equação 13. Para tal, os autores indicam que o efluente a ser tratado deve apresentar, anteriormente ao início do ensaio, pH entre 2,5 a 4,0.

A partir dos ensaios realizados na Etapa I (Tabela 21) notou-se que a eficiência na remoção da matéria orgânica poderia ser alta, mesmo que não houvesse a redução do pH reacional ao se iniciar o tratamento. Dessa forma, durante a Etapa II e III monitorou-se o valor do pH, logo após a adição dos reagentes de Fenton ao lixiviado, e observou-se que, após a adição destes, ocorria redução nos valores de pH, independentemente do seu valor inicial.

Como indicado nas tabelas em anexo (Tabela A2 e A4), durante as Etapas II e III trabalhou-se com o ajuste do pH inicial para uma faixa de 2,0 a 5,0 e uma grande variação na concentração e forma de adição desses reagentes. Mesmo assim, o pH medido imediatamente após a primeira adição de reagentes permaneceu na faixa entre 1,7 e 3,3. Já o pH final, medido ao término do tempo de

reação, ficou entre 1,9 e 2,8. Levando em consideração a grande variação nas condições entre os ensaios, a faixa de valores encontrada foi bastante reduzida.

Deng (2007), para valores de pH: 3,0; 5,0 e 8,0, verificou que independente do pH inicial, o pH final da reação manteve-se entre 2,3 e 2,5. De acordo com o autor, o fenômeno pode ser justificado pela formação de ácidos orgânicos intermediários, resultantes da oxidação parcial das moléculas orgânicas, e a liberação de CO<sub>2</sub>, que é gerado na mineralização dos compostos presentes no meio reacional, formando o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Lau, Wang e Fang (2001), aplicaram reagente de Fenton em pH ajustado, anterior à aplicação dos reagentes, em 6,0. Os autores alcançaram 70% de remoção de matéria orgânica, sendo apenas 20% através da oxidação. Entretanto o objetivo foi utilizar o reagente de Fenton como coagulante, por isso utilizaram um pH inicial mais elevado.

Portanto, pode-se atender a condição de acidez do meio sem a necessidade de uma intervenção externa a fim de reduzir o pH, pois as próprias cadeias de reações podem proporcionar essa condição.

Todavia, não basta apenas verificar o pH de maneira isolada, uma análise sobre a alcalinidade desse meio deve ser realizada. Como apresentado no item 3.4, íons carbonatos e bicarbonatos presentes no meio podem reagir com os radicais OH<sup>•</sup>, reduzindo os radicais disponíveis e, conseqüentemente, a eficiência do processo (CHO; HONG; HONG, 2002; EPA, 2001; LIN; GUROL, 1998).

Assim sendo, a redução do pH anterior à adição dos reagentes pode ser importante não para acidificar o meio, mas para consumir a alcalinidade, dessa forma, efluentes com baixa alcalinidade poderiam ser tratados sem a necessidade desse pré-tratamento.

Com base nos resultados apresentados na Etapa II e III, não há embasamento para afirmar que apenas adição dos reagentes seria suficiente para reduzir o pH do meio, pois o maior valor de pH inicial foi igual a 5,0, portanto apresentava baixa alcalinidade a carbonatos e bicarbonatos. Porém alguns indícios podem ser apontados.

Na Etapa I, a aplicação dos reagentes sem a redução do pH do meio proporcionou elevada remoção de matéria orgânica, para um meio com alcalinidade inicial entre 147 a 1091 mg/L. O lixiviado utilizado por Deng (2007) apresentava elevada alcalinidade inicial (3050 mg/L), e apenas a adição dos reagentes foi suficiente para a redução dos valores de pH. Por fim, o modelo adotado nessa

pesquisa aponta que a variável pH não é significativa, uma vez que o meio pode se tornar ácido pela adição dos próprios reagentes inerentes ao tratamento. .

Logo, um estudo mais aprofundando sobre a relação entre a alcalinidade inicial, a redução do pH pela própria adição dos reagentes e a eficiência alcançada deve ser realizada para avaliar de maneira mais específica esses mecanismos.

Como comentado no tópico 5.3, o ajuste do pH no fim do período de reação não aumenta significativamente a eficiência do tratamento, entretanto permite a remoção dos íons de ferro do sobrenadante, contribuindo para a clarificação do mesmo. De acordo com Deng (2007), Kang e Hwang (2000) e Wu et al. (2010), para que haja a precipitação dos íons de ferro, o pH final deve ser maior que 6,0, situação atendida por essa pesquisa, cuja faixa de pH final foi mantida entre 7,0 e 9,0.

Por fim, outra situação observada é a remoção de uma parcela da matéria orgânica apenas pela redução do pH do meio reacional. Em ensaios realizados na Etapa I, em lixiviado com valores médios de DQO inicial de 2249 mgO<sub>2</sub>/L, apenas a redução do pH do meio para 2,0 removeu aproximadamente 33% da matéria orgânica presente.

Provavelmente a parcela da matéria orgânica removida corresponde aos ácidos húmicos, uma vez que os mesmos são insolúveis para pH<2,0 (JONES;BRYAN, 1998). Os ácidos húmicos podem representar entre 10 a 40% da matéria orgânica presente no lixiviado (CHRISTENSEN et al., 1998; WU et al., 2010), valores próximos ao encontrados nesses ensaios.

#### 5.2.6 Variável Temperatura

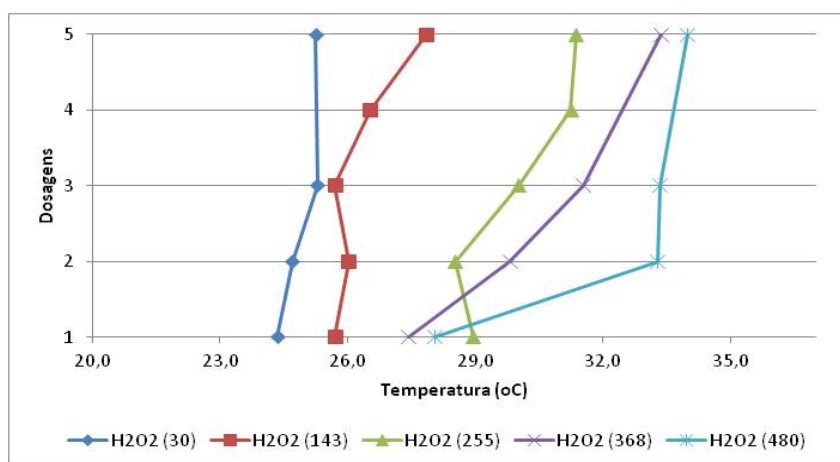
A reação do reagente de Fenton é exotérmica, dessa forma, quanto maior a temperatura, maior será a produção de radicais OH<sup>•</sup> (WU et al., 2010). O aumento na temperatura pode ser obtido por fontes externas de calor ou pela própria adição dos reagentes.

Como comentando no tópico 5.2.1 (Etapa I), a variável temperatura não foi considerada no planejamento estatístico dessa pesquisa, entretanto, houve seu monitoramento ao longo dos ensaios realizados na Etapa III. A partir dos resultados obtidos observou-se tendência de aumento na temperatura pela maior concentração dos reagentes, como pode ser observado na Figura 19, que mostra no

eixo das abscissas os valores de temperatura para diferentes concentrações de  $[H_2O_2]$  e a sequência de dosagens ao longo do tempo de reação, eixo das ordenadas.

Por meio desses mecanismos foi possível observar que, para as dosagens que apresentaram melhores eficiências na remoção de DQO e cor, a faixa de temperatura alcançada está dentro dos valores tidos como ideais pela literatura, entre 30 e 40°C (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005). Portanto, o controle dessa variável pode ser considerado pouco relevante.

**Figura 19** - Variação da temperatura do meio reacional em função do número de dosagens efetuadas ao longo do tempo de reação e da concentração do peróxido de hidrogênio, com o valor entre parênteses.



Ao longo dos resultados apresentados e da discussão realizada, verificou-se que a aplicação do reagente de Fenton apresentou resultados satisfatórios e pode ser vista como uma possibilidade para a remoção da matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviados de aterro sanitário. Todavia, sua aplicação requer maiores estudos sobre as condições de operação e as dosagens dos reagentes, bem como melhor conhecimento das características da matéria orgânica presente.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sistema de tratamento aplicado no presente estudo, combinando processos biológicos com físico-químico, trouxe resultados satisfatórios na remoção dos principais poluentes presentes no lixiviado de aterro sanitário em estágio metanogênico da biodegradação, a matéria orgânica recalcitrante e o nitrogênio amoniacal.

O processo biológico, composto de reator anóxico seguido de aeróbio e operado com TDH total de 13,5 dias, apresentou eficiência média de remoção de N-amoniaco de 80 e 88%;

A remoção média de N-total, com adição de etanol como fonte de carbono para a desnitrificação, foi de 62 e 34%, nos Períodos I e II, porém no último a adição de etanol não foi constante. A eficiência de remoção de DQO filtrada foi de 20% no Período I e de 12% no Período II.

A aplicação do reagente de Fenton no lixiviado pré-tratado biologicamente alcançou remoção de 89% da matéria orgânica, medida na forma de DQO, e 99% da cor inicial, em relação as concentrações remanescentes do tratamento biológico do Período II, para valores médios de DQO=2713 mgO<sub>2</sub>/L e cor igual 10432 UC. A DQO residual do efluente final apresentou concentração média de 312 mgO<sub>2</sub>/L;

Os melhores resultados de eficiência de remoção de DQO (89%) e de cor (99%) foram obtidos para as seguintes condições: dosagem de 480 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relação molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]=6, pH reacional igual a 3,5 e fracionamento da dosagem dos reagentes em 04 estágios. O consumo de 6,02 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/gDQO é superior a literatura consultada, entretanto, com maior eficiência na remoção de matéria orgânica.

Através do planejamento estatístico desenvolvido, observou-se que para as condições do lixiviado utilizado nessa pesquisa e para as faixas de valores testadas para cada cada variável independente, apenas a variável x1 ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) foi significativa, sendo que o modelo mais adequado apresentou essa variável linear e quadrática.

A variável x2 ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]) não foi significativa para as condições apresentadas, entretanto, não pode-se concluir que a concentração do íon de ferro não é significativa na aplicação do reagente de Fenton, pois de acordo com a

literatura, a ativação do peróxido de hidrogênio só ocorre na presença desses íons

A variável pH (x3) não foi identificado no presente estudo como uma variável significativa, entretanto, observou-se que as alterações do pH e da alcalinidade do lixiviado ocorridas no pré-tratamento biológico podem interferir de maneira positiva na aplicação do reagente de Fenton.

Por fim, pode-se inferir que a aplicação do reagente de Fenton, como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, pode ser uma alternativa aos processos de tratamentos utilizados, com a vantagem de apresentar maior eficiência e utilizar-se de reagentes de baixo custo. Entretanto, alguns problemas operacionais foram observados, como a formação de espuma e a geração de lodo em elevado volume. Sendo assim, para a sua aplicação ainda são necessários estudos mais aprofundados.

## SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Ao longo do tópico 5 (Resultados e Discussões) foram comentadas várias situações relacionadas à aplicação do reagente de Fenton como pós-tratamento de lixiviados submetidos a tratamento biológico que merecem uma maior investigação, ficando como sugestões para futuras pesquisas. Essas foram reunidas, de maneira resumida nesse tópico do trabalho, sendo elas: a caracterização da matéria orgânica do lixiviado em todas as etapas do tratamento avaliação do pH e da alcalinidade do meio reacional, concentração dos íons de ferro e caracterização do lodo gerado.

Primeiramente, sugere-se a caracterização da matéria orgânica presente no afluente e efluente da aplicação do reagente de Fenton, principalmente em relação à sua composição e a seu grau de biodegradabilidade/toxicidade. A análise de sua composição permite avaliar a estrutura das moléculas presentes (massa molecular), bem como a presença e a distribuição das substâncias húmicas. Os ensaios de biodegradabilidade devem ser realizados a fim de corroborar com as informações obtidas na caracterização físico-química, avaliando o grau de facilidade com que essa matéria orgânica pode ser biologicamente removida.

De maneira geral, a caracterização da matéria orgânica permite avaliar qual combinação dos processos de tratamento é a mais adequada, ou seja, dependendo das características de biodegradabilidade, pode-se decidir por um processo biológico anterior ou posterior a aplicação do reagente de Fenton. Considerando-se apenas os reagentes de Fenton, a estrutura das moléculas orgânicas fornece subsídios para decidir sobre a dosagem que será aplicada.

Agregado a essa situação, ensaios de toxicidade também podem ser realizados, em especial os ensaios ecotoxicológicos. Através desses é possível avaliar o grau de toxicidade dos compostos presentes no lixiviado anterior e posterior à aplicação do reagente de Fenton e tecer uma comparação. Esse tipo de ensaio torna-se importante, pois os subprodutos gerados pela oxidação parcial da matéria orgânica podem ser mais tóxicos que os originais.

Outra sugestão está relacionada ao estudo do pH e da alcalinidade do efluente antes, durante e após a aplicação do reagente de Fenton. Como visto, há indícios que o controle deve ser feito sobre a alcalinidade, e não sobre o pH

reacional. Dessa forma sugere-se que, a partir dos pontos ótimos obtidos nessa pesquisa, avalie-se melhor esse esses parâmetros.

Por fim, sugere-se uma avaliação mais precisa sobre a presença dos íons de ferro na ativação do peróxido de hidrogênio. No presente trabalho, a variável  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  não se apresentou significativa. Dessa forma, sugere-se que um estudo para a determinação da dosagem dos íons de ferro que seja suficiente apenas para a formação dos radicais  $OH^\bullet$ , diminuindo a formação de lodo. Esses estudos podem partir da avaliação entre a relação coagulação/oxidação, objetivando que a oxidação prevaleça no sistema. Ainda nessa condição, o lodo gerado deve ser mais bem avaliado, em relação à suas características, composição e sedimentabilidade, e destinação final.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.D e KUZHIKANNIL, J.J. Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peroxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. **Water Research**, v.34, p.668-672, 2000.
- AMORIM, C. C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 31, p.2775-2781, 1997.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th. Edition. Washington, 2005.
- ARNOLD, S. M.; HICKEY, W. J.; HARRIS, R. F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification. **Environmental Science Technology**, v. 29, p.2083-2089, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos sólidos - classificação - NBR-10.004, 2004.
- AZIZ, H. A. ; ADLAN, M. N. ; ZAHARI, M. S. M. ; ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen(N-NH<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. **Waste Management Research**, v.22. p.371-375, 2004.
- BEKBÖLET, M. et al. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted Landfill effluents using a novel TiO<sub>2</sub>-photocatalyst. **Solar Energy**, v. 56, p.455-459, 1996.
- BILA, D. M.; MONTALVAO, A. F. ; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of environmental Engineering**, v. 117, p.235-242, 2005.
- BRASIL. Decreto-lei nº12305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, parte 1, p.01 , 23 dez. 2010
- \_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução nº 357*, 17 de Marco de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de agua e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias. Brasília, 2005.
- \_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430*, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de marco de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, 2011.

CALACE, N. et al. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach. **Chemosphere**, v.44, p.1025-1031, 2001.

CALLI, B. ; MERTOGLU, B. ; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. **Chemosphere**, v.59, p.819-829, 2005.

CASTILHOS JR., A.B. et al. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 494p., 2003.

CANZIANI, Roberto; EMONDI, Valeria; GARAVAGLIA, Massimiliano; MALPEI, Francesca; PASINETTI, Eleonora; BUTTIGLIERI, Gianluigi. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. **ScienceDirect** v.286 p.202-212, 2006.

CATALDO, D.A. et al. 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.

CHAMARRO, E.; MARCO A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.

CHEN, P. H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v.22, p.225-237, 1996

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: DESA-EEUFMG, 2007. v.5 380p.

CHIU, T.Y.; JAMES, A.E. Sustainable flux enhancement in non-circular ceramic membranes on wastewater using the Fenton process. **Journal of Membrane Science**, v.279, p. 347-353, 2006.

CHO, Sung Pill; HONG, Sung Chang; HONG, Suk-In. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p.125-133, 2002.

CHOU, S. et al Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. **Water Research**, v. 33, p. 751-759, 1999.

CHRISTENSEN, J. B. et al. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**, v. 32, p. 125-135, 1998.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v.16, p. 659-718, 2001.

DENG, Y. ; ENGLEHARDT, J. 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.

DE JULIO, M. Et al. Emprego de reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 111, p.260-268, 2006.

DI BERNARDO, L. ; DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. 792 p.

DINÇER, Ali R.; KARGI, Fikret. Kinetics of sequential nitrification and denitrification process. **Enzyme and Microbial Technology** v. 27 p. 37-42, 2000

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v.26, p.3925-3940, 2002.

EHRIG, H.J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

EHRIG, H.J. Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment. **Waste Management & Research**, v. 2, p. 131-152, 1986.

EL-FADEL, Mutasem; FINDIKAKIS, Angelos N.; LECKIE, James O. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. **Journal of Environmental Management**, v. 50, p. 1-25, 1997.

EL-FADEL, M. et al. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**. U.S. Environment Protection Agency – Technology Transfer, 1998.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes**. U.S. Environment Protection Agency – Technology Transfer, 2001.

FAN, Huan-Jung. Et al. Using FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for landfill leachate treatment. **Chemosphere**, v.67, p.1647-1652, 2007.

FLECK, Eduardo. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FREIRE, Renato Sanches; PELEGRINI, Ronaldo; KUBOTA, Lauro T.; DURAN, Nelson. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p.504-511, 2000.

GEORGI, A. et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.72, p. 26-36, 2007.

GULSEN, H. ; TURAN, M. Treatment of Sanitary Landfill Leachate Using a Combined Anaerobic Fluidized Bed Reactor and Fenton's Oxidation. **Environmental Engineering Science**, v. 21, p. 627-636, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p.501-551, 2004.

GOTVAJN, A. Z. ; ZAGORC-KONCAN, J.; COTMAN, M. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. **Desalination**, v. 275, p.269-275, 2011.

GRISA, A. M. C. et al. Chemometric Analysis of an Sanitary Landfill Leachate. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 4, p. 16-24, 2012.

GUO, Jin-Song. Et al. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 699-705, 2010.

HARMSSEN, J., Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. **Water Research**. V. 17, p. 699- 707, 1983.

HENZE, M. et al. **Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes**. 2. Ed., Springer, 1997.

HERMOSILLA, D. ; CORTIJO, M. ; HUANG, Chin Pao. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, p.3473-3481, 2009.

HUANG, C.P; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p.61-377, 1993.

IACOMI, C. di; 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

IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná. **Agrometeorologia – Dados diários de Londrina 2012**. Londrina, 2012.

JARDIM, N. S. (Coordenação).**Manual de Gerenciamento integrado. Lixo Municipal**. Instituto de Pesquisa Tecnológicas. CEMPRE, 1995. p.278.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Caderno Temático Volume 1. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

JONES, M. ; BRYAN, N. Colloidal properties of humic substances. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, p.1-48, 1998.

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

KANG, Ki-Hoon; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, p. 4023-4032, 2002.

KIM, Soo-Myung; VOGELPOH, A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. **Chem. Eng. Technol**, v. 21, p.187-191, 1998.

KIM, Yeong-Kwan; HUH, In-Ryang. Enhancing Biological Treatability of Landfill Leachate by Chemical Oxidation. **Environmental Engineering Science**, v. 14, p. 73-79, 1997.

KJELDSEN P.I. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.32, p.297-336, 2002.

KURNIAWAN, T. A. ; LO, Wai-hung; CHAN, G. YS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, p.80-100, 2006a.

KURNIAWAN, T. A. ; LO, Wai-hung; CHAN, G. YS. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. **Journal of Hazardous Materials B**, v.137, p.443-455, 2006b.

KURNIAWAN, T. A. ; LO, Wai-hung. 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.

LAU, I. W. C.; WANG, P.; FANG, H. H. P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. **Journal of environmental Engineering**, v. 127, p.666-669, 2001.

LEGRINI, O; OLIVEROS, E; BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p.671-698, 1993.

LEMA, J.M; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R.Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 40, p.223-250, 1988.

LI, X. Z; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D.; Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v.19, p.409-415, 1999.

LIN, Shu-Sung; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science Technology**, v. 32, p.1417-1423, 1998.

LO, I. M.C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environmental International**, v. 22, p. 433-442, 1996

LOPEZ, A. ; PAGANO, M. ; VOLPE, A. ; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, p.1005-1010, 2004.

MADAENI, S.S; MANSOURPANAH, Y. COD Removal from concentrated wastewater using membranes. **Filtration + Separation**, v. 40, p. 40-46, 2003.

MANGIERI, V. R. L. **Estudo das alterações de propriedades físicas e químicas decorrentes da interação solo-lixiviado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2008.

MARQUES, A.C.M. **Compactação e compressibilidade de resíduos sólidos urbanos**. 2001. 408p. Tese (Doutorado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP), 2001.

MARTTINEN, S.K. et al. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, p. 851-808, 2002.

METCALF & EDDY Inc.; **Wastewater engineering: treatment and reuse**. Tata McGraw-Hill Edition, 2003.

MORAES, P. B. ; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, p. 41-46, 2005.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G. ; LANGE, L. C. ; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para a remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, p.379-386, 2011.

MONJE-RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. T. Orta de. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. **Water Research**, v.38, p. 2359-2367, 2004.

NEYENS, E; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p.33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p.69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F.P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R. ; VILLA, Ricardo D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos de 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

PALA, A.; ERDEN, G. Chemical Pretreatment of Landfill Leachate Discharged into Municipal Biological Treatment Systems. **Environmental Engineering Science**, v. 21, p. 549-557, 2004.

PALMA, L. ; FERRANTELLI, P. MERLI, C. ; PETRUCCI, E. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis. **Waste Management**, v. 22, p. 951-955, 2002.

PEIXOTO, A. L. C. et al. Predição da Demanda Química de Oxigênio em chorume maduro contendo reagente de Fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, p. 1649-1647, 2008.

PERA-TITUS, M. P. ; GARCIA-MOLINA, V. ; BANOS, M. A. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p.219-256, 2004.

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

RIVAS, F. J. et al. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. **Water Research**, v. 37, p. 4823-4834, 2003.

RIVAS, F. J. et al. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 116, p. 95-102, 2004.

RODRÍGUEZ, J. et al. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. **Water Research**, v. 38, p. 3297-3303, 2004.

SANTANA, S. V. **Remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário em sistema anóxico/aeróbio com adição de fonte externa de carbono**. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Saneamento e Edificações) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2012.

SEDLAK, Richard L. **Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater**. 2. ed.1991.

SHU, Hung-Yee; FAN, Hung-Jung; CHANG, Ming-Chin; HSIEH, Wen-Pin. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with multi-UV lamps. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p. 73-79, 2006.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 2002. 111f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, p. 207-214, 2004.

SOUTO, G. D'Arrigo B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 360f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

SUN, J. et al. Oxone/CO<sub>2</sub><sup>+</sup> oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate. **Water Research**, v.43, p. 4363-4369, 2009.

TATSI, A. A; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**, v.6, p.207-219, 2002.

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.

TIZAOUI, C. et al. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p.316-324, 2007.

UTSET, B. et al. Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 41, p.1187-1192, 2000.

VAN HAANDEL; A. ; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande: Epgraf, 1999. 488 p.

VERMA, Akshaya Kumar; DASH, Rajesh Roshan, BHUMIA, Puspendu. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VILAR, V. J.P. et al. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, p. 2647-2658, 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos** . 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1996. 211 p.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1997. 428 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 2005. 452 p.

WALLING, C. ; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, p.2987-2991, 1973.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p.125-131, 1975.

WU, Y. et al. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process safety and environmental protection**, v. 88, p. 276-284, 2010.

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

**ANEXOS**

## ANEXO A

### Planejamento fatorial

**Tabela A1** - Matriz do planejamento fatorial fracionário desenvolvida para a Etapa II, com as variáveis independentes codificadas para as variáveis respostas Y1 (DQO) e Y2 (cor).

Ensaio	Tratat.*	Variáveis Codificadas				Resposta (%)	
		x1	x2	x3	x4	Y1	Y2
1	(1)	-1	-1	-1	-1	61	81
2	(1)	-1	-1	-1	-1	62	77
3	(1)	-1	-1	-1	-1	62	74
4	ad	1	-1	-1	1	82	77
5	ad	1	-1	-1	1	82	82
6	ad	1	-1	-1	1	84	83
7	bd	-1	1	-1	1	51	51
8	bd	-1	1	-1	1	53	50
9	bd	-1	1	-1	1	49	43
10	ab	1	1	-1	-1	84	98
11	ab	1	1	-1	-1	86	97
12	ab	1	1	-1	-1	84	98
13	cd	-1	-1	1	1	70	92
14	cd	-1	-1	1	1	64	84
15	cd	-1	-1	1	1	73	93
16	ac	1	-1	1	-1	74	73
17	ac	1	-1	1	-1	73	81
18	ac	1	-1	1	-1	79	76
19	bc	-1	1	1	-1	52	59
20	bc	-1	1	1	-1	41	43
21	bc	-1	1	1	-1	42	41
22	abcd	1	1	1	1	76	90
23	abcd	1	1	1	1	84	98
24	abcd	1	1	1	1	86	98
25	P.C	0	0	0	0	85	97
26	P.C	0	0	0	0	82	95
27	P.C	0	0	0	0	81	95
28	P.C	0	0	0	0	81	95

P.C – pontos centrais

\* “a” refere-se a x1

“b” refere-se a x2

“c” refere-se a x3

“d” refere-se a x4

**Tabela A2** - Matriz do planejamento fatorial fracionário desenvolvida para a Etapa II, com os valores para da cada nível da variáveis independentes as variáveis respostas Y1 (DQO) e Y2 (cor).

Ensaio	Tratat.	Variáveis Reais				Resposta (%)	
		x1	x2	x3	x4	Y1	Y2
1	(1)	30	2	2,0	1	61	81
2	(1)	30	2	2,0	1	62	77
3	(1)	30	2	2,0	1	62	74
4	ad	480	2	2,0	5	82	77
5	ad	480	2	2,0	5	82	82
6	ad	480	2	2,0	5	84	83
7	bd	30	10	2,0	5	51	51
8	bd	30	10	2,0	5	53	50
9	bd	30	10	2,0	5	49	43
10	ab	480	10	2,0	1	84	98
11	ab	480	10	2,0	1	86	97
12	ab	480	10	2,0	1	84	98
13	cd	30	2	5,0	5	70	92
14	cd	30	2	5,0	5	64	84
15	cd	30	2	5,0	5	73	93
16	ac	480	2	5,0	1	74	73
17	ac	480	2	5,0	1	73	81
18	ac	480	2	5,0	1	79	76
19	bc	30	10	5,0	1	52	59
20	bc	30	10	5,0	1	41	43
21	bc	30	10	5,0	1	42	41
22	abcd	480	10	5,0	5	76	90
23	abcd	480	10	5,0	5	84	98
24	abcd	480	10	5,0	5	86	98
25	P.C	255	6	3,5	3	85	97
26	P.C	255	6	3,5	3	82	95
27	P.C	255	6	3,5	3	81	95
28	P.C	255	6	3,5	3	81	95

P.C – pontos centrais

\* “a” refere-se a x1

“b” refere-se a x2

“c” refere-se a x3

“d” refere-se a x4

**Tabela A3** - Matriz do planejamento fatorial fracionário desenvolvida para a Etapa III, com as variáveis independentes codificadas para as variáveis respostas Y1 (DQO) e Y2 (cor).

Ensaio	Tratat.*	Variáveis Codificadas				Resposta (%)	
		x1	x2	x3	x4	Y1	Y2
1	(1)	-1	-1	-1	-1	76	94
2	(1)	-1	-1	-1	-1	77	96
3	ad	1	-1	-1	1	87	99
4	ad	1	-1	-1	1	85	99
5	bd	-1	1	-1	1	70	92
6	bd	-1	1	-1	1	69	90
7	ab	1	1	-1	-1	76	97
8	ab	1	1	-1	-1	83	98
9	cd	-1	-1	1	1	73	91
10	cd	-1	-1	1	1	79	95
11	ac	1	-1	1	-1	86	99
12	ac	1	-1	1	-1	86	99
13	bc	-1	1	1	-1	73	88
14	bc	-1	1	1	-1	76	92
15	abcd	1	1	1	1	84	98
16	abcd	1	1	1	1	83	98
17	a	1	-1	-1	-1	87	99
18	a	1	-1	-1	-1	87	99
19	b	-1	1	-1	-1	72	95
20	b	-1	1	-1	-1	71	93
21	c	-1	-1	1	-1	76	93
22	c	-1	-1	1	-1	75	93
23	d	-1	-1	-1	1	77	96
24	d	-1	-1	-1	1	80	95
25	acd	1	-1	1	1	83	97
26	acd	1	-1	1	1	82	97
27	abd	1	1	-1	1	82	97
28	abd	1	1	-1	1	85	99
29	abc	1	1	1	-1	84	98
30	abc	1	1	1	-1	83	98
31	bcd	-1	1	1	1	74	89
32	bcd	-1	1	1	1	74	88
33	P.A	-2	0	0	0	52	56
34	P.A	-2	0	0	0	52	57
35	P.A	2	0	0	0	88	99
36	P.A	2	0	0	0	89	99
37	P.A	0	-2	0	0	86	99
38	P.A	0	-2	0	0	80	94
39	P.A	0	2	0	0	81	96
40	P.A	0	2	0	0	84	97
41	P.A	0	0	-2	0	78	98
42	P.A	0	0	-2	0	77	99
43	P.A	0	0	2	0	80	97
44	P.A	0	0	2	0	80	97
45	P.A	0	0	0	-2	83	99

46	P.A	0	0	0	-2	83	98
47	P.A	0	0	0	2	84	98
48	P.A	0	0	0	2	84	98
49	P.C	0	0	0	0	85	97
50	P.C	0	0	0	0	82	95
51	P.C	0	0	0	0	81	95
52	P.C	0	0	0	0	81	95

P.C – pontos centrais

\* “a” refere-se a x1

“b” refere-se a x2

“c” refere-se a x3

“d” refere-se a x4

**Tabela A4** - Matriz do planejamento fatorial fracionário desenvolvida para a Etapa III, com as variáveis independentes codificadas para as variáveis respostas Y1 (DQO) e Y2 (cor)

Ensaio	Tratat.*	Variáveis Reais				Resposta (%)	
		x1	x2	x3	x4	Y1	Y2
1	(1)	143	4	2,8	2	76	94
2	(1)	143	4	2,8	2	77	96
3	ad	368	4	2,8	4	87	99
4	ad	368	4	2,8	4	85	99
5	bd	143	8	2,8	4	70	92
6	bd	143	8	2,8	4	69	90
7	ab	368	8	2,8	2	76	97
8	ab	368	8	2,8	2	83	98
9	cd	143	4	4,3	4	73	91
10	cd	143	4	4,3	4	79	95
11	ac	368	4	4,3	2	86	99
12	ac	368	4	4,3	2	86	99
13	bc	143	8	4,3	2	73	88
14	bc	143	8	4,3	2	76	92
15	abcd	368	8	4,3	4	84	98
16	abcd	368	8	4,3	4	83	98
17	a	368	4	2,8	2	87	99
18	a	368	4	2,8	2	87	99
19	b	143	8	2,8	2	72	95
20	b	143	8	2,8	2	71	93
21	c	143	4	4,3	2	76	93
22	c	143	4	4,3	2	75	93
23	d	143	4	2,8	4	77	96
24	d	143	4	2,8	4	80	95
25	acd	368	4	4,3	4	83	97
26	acd	368	4	4,3	4	82	97
27	abd	368	8	2,8	4	82	97
28	abd	368	8	2,8	4	85	99
29	abc	368	8	4,3	2	84	98
30	abc	368	8	4,3	2	83	98
31	bcd	143	8	4,3	4	74	89
32	bcd	143	8	4,3	4	74	88

33	P.A	30	6	3,5	3	52	56
34	P.A	30	6	3,5	3	52	57
35	P.A	480	6	3,5	3	88	99
36	P.A	480	6	3,5	3	89	99
37	P.A	255	2	3,5	3	86	99
38	P.A	255	2	3,5	3	80	94
39	P.A	255	10	3,5	3	81	96
40	P.A	255	10	3,5	3	84	97
41	P.A	255	6	2,0	3	78	98
42	P.A	255	6	2,0	3	77	99
43	P.A	255	6	5,0	3	80	97
44	P.A	255	6	5,0	3	80	97
45	P.A	255	6	3,5	1	83	99
46	P.A	255	6	3,5	1	83	98
47	P.A	255	6	3,5	5	84	98
48	P.A	255	6	3,5	5	84	98
49	P.C	255	6	3,5	3	85	97
50	P.C	255	6	3,5	3	82	95
51	P.C	255	6	3,5	3	81	95
52	P.C	255	6	3,5	3	81	95

---

P.C – pontos centrais

\* “a” refere-se a x1

“b” refere-se a x2

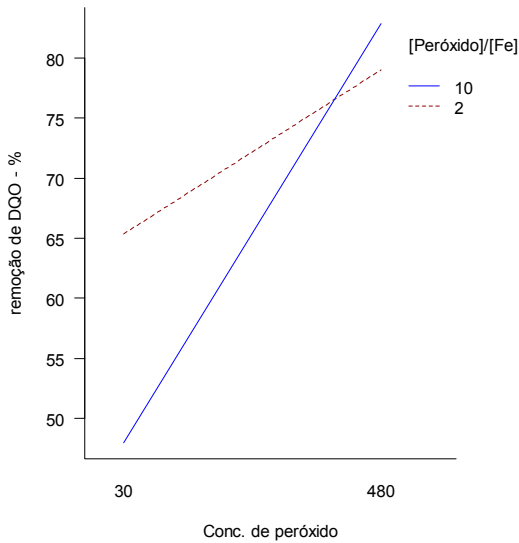
“c” refere-se a x3

“d” refere-se a x4

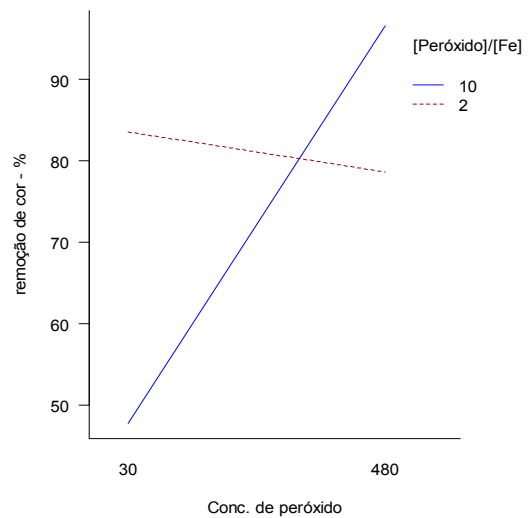
**ANEXO B**

Gráficos de interação entre as variáveis independentes originados do planejamento fatorial fracionário (Etapa II), para as variáveis respostas Y1 e Y2.

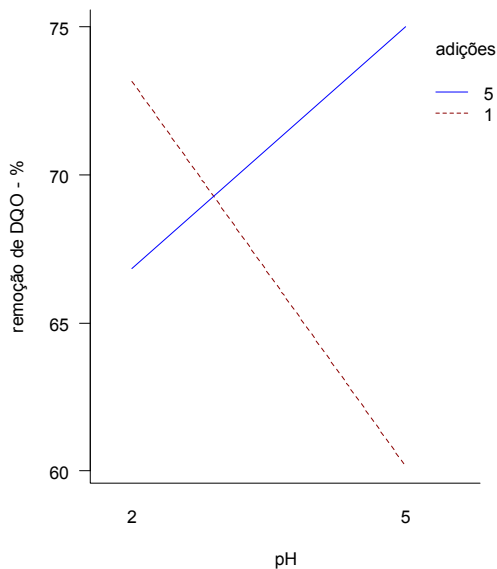
**Figura B1** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x2, em relação a variável resposta Y1 (DQO).



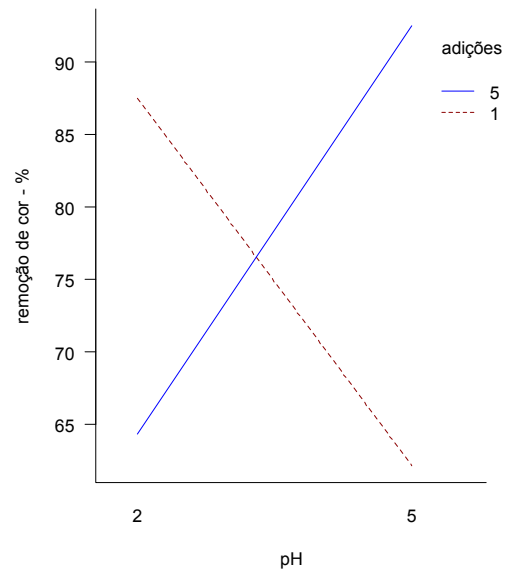
**Figura B2** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x2, em relação a variável resposta Y2 (Cor).



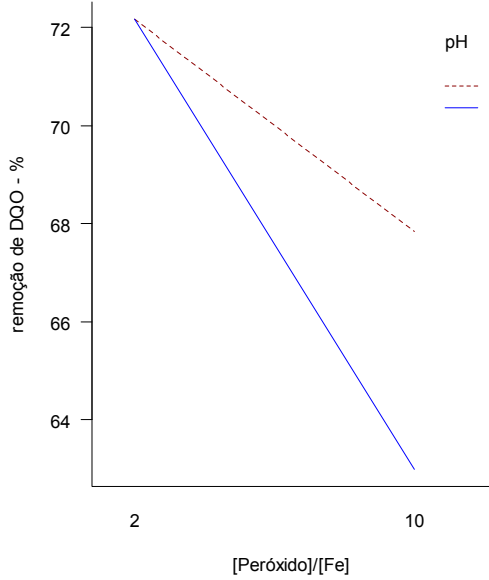
**Figura B3** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x3 e x4, em relação a variável resposta Y1 (DQO).



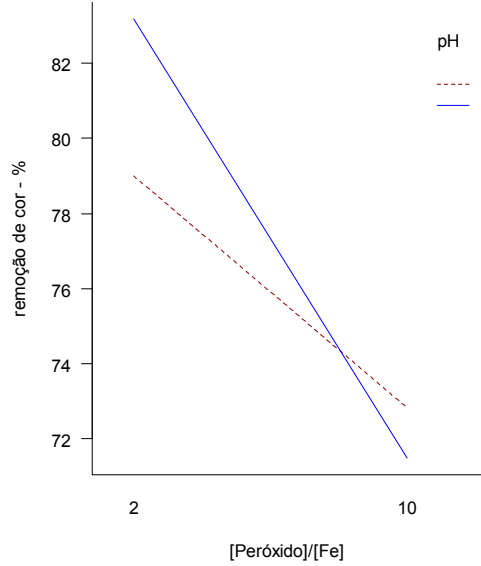
**Figura B4** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x3 e x4, em relação a variável resposta Y2 (Cor).



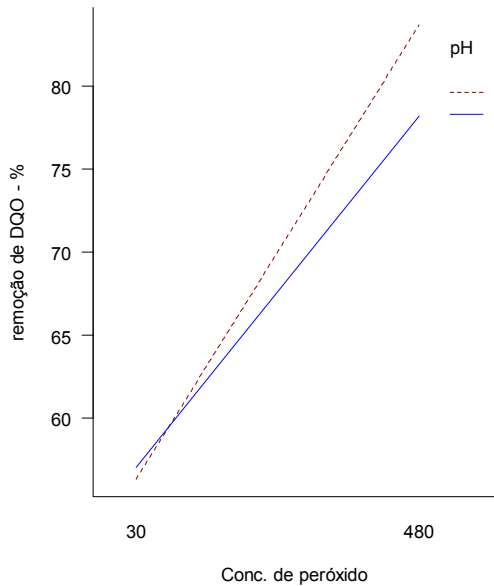
**Figura B5** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x2 e x3, em relação a variável resposta Y1 (DQO).



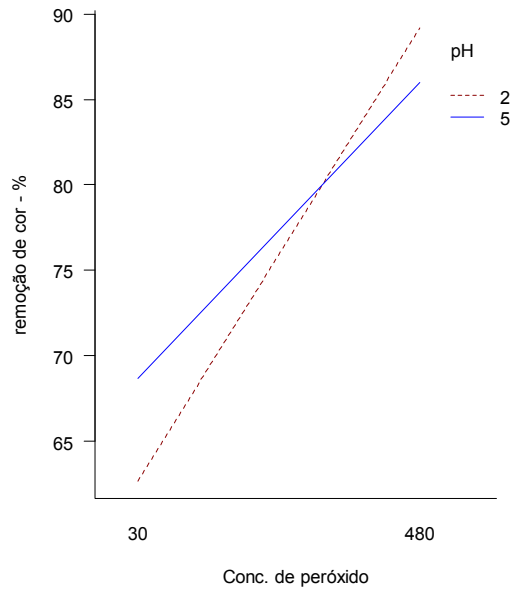
**Figura B6** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x2 e x3, em relação a variável resposta Y2 (Cor).



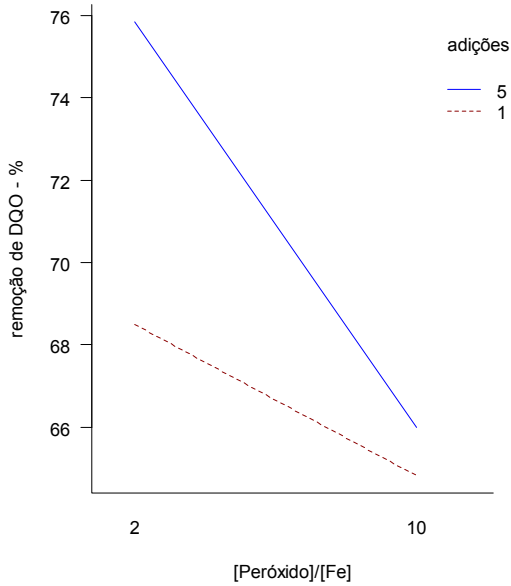
**Figura B7** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x3, em relação a variável resposta Y1.



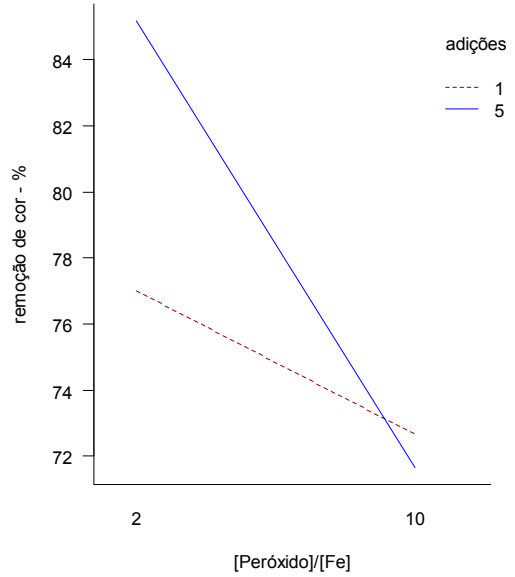
**Figura B8** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x3, em relação a variável resposta Y2 (Cor).



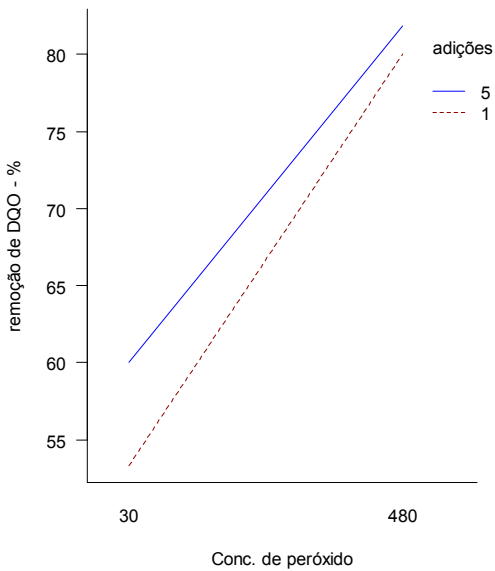
**Figura B9** - Gráfico de para as variáveis independentes x2 e x4, em relação a variável resposta Y1 (DQO).



**Figura B10** - Gráfico de para as variáveis independentes x2 e x4, em relação a variável resposta Y2 (Cor).



**Figura B11** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x4, em relação a variável resposta Y1 (DQO).



**Figura B12** - Gráfico de interação para as variáveis independentes x1 e x4, em relação a variável resposta Y2 (Cor).

