



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAMILA SOUZA AZEVEDO

**PROCESSO COMBINADO BIOLÓGICO/FENTON APLICADO
AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Londrina
2018

CAMILA SOUZA AZEVEDO

**PROCESSO COMBINADO BIOLÓGICO/FENTON APLICADO
AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deize Dias Lopes

Londrina
2018

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

Azevedo, Camila Souza.

Processo combinado biológico/Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário / Camila Souza Azevedo. - Londrina, 2018.

82 f. : il.

Orientador: Deize Dias Lopes.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Lixiviado de aterro sanitário - Tese. 2. Reagente de Fenton - Tese. 3. Processo Oxidativo Avançado - Tese. 4. Matéria Orgânica - Tese. 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.

CAMILA SOUZA AZEVEDO

**PROCESSO COMBINADO BIOLÓGICO/FENTON APLICADO AO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deize Dias Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

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

Londrina, 13 de dezembro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais, Lena e Ademar, e aos meus avós, Ivone e José, algumas das melhores pessoas que eu conheço nesse mundo. É uma honra ser filha e neta de vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, louvo e agradeço a Deus por cuidar da minha vida nos detalhes. Pelas pessoas que conheci e por tudo o que vivi e aprendi ao longo do mestrado.

Sou imensamente grata a minha família, aos meus pais, Lena e Ademar, por todo o amor, suporte e incentivo de toda a vida para que eu realize os meus sonhos. Aos meus irmãos, Caroline, Felipe e Maria Luísa, pela companhia nessa jornada da vida. Em específico, à Caroline por ser “meu google” em assuntos de biologia, química e inglês, ao Felipe pelos socorros em assuntos de informática e a Maria Luísa por “salvar minha matrícula”. E também aos meus avós Ivone e José, por todo amor e apoio incondicionais.

À minha orientadora, prof^a. Deize Dias Lopes, minha gratidão pela confiança, atenção e dedicação ao longo da orientação deste trabalho.

Ao doutorando Caio Rodrigues pela coorientação extra-oficial, muito obrigada pelos conhecimentos compartilhados e por toda a parceria fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos professores Lucio Cesar de Almeida e Ajadir Fazolo pela disponibilidade para avaliar este trabalho e por todas as contribuições já realizadas na banca de qualificação, muito obrigada!

Agradeço a Companhia Municipal de Transito e Urbanização de Londrina que administra a CTR por autorizar a coleta do lixo utilizado neste estudo, como também ao Jorge, funcionário da CTR pelo auxílio prestado em todas as coletas.

Aos alunos de Iniciação Científica, de TCC e estagiários que fizeram parte de alguma etapa deste projeto: Aurélio, João Victor, Victor, Amanda, Fabrício, Danda, Bárbara, Leonardo, Luiz Felipe, Kalita e Jonas, muito obrigada pela parceria nas nossas longas horas de trabalho. Aos demais companheiros de laboratório: Rubieli, Camila e Edgar, pela parceria, por toda a ajuda, pela troca de conhecimentos sobre os nossos trabalhos. A todos minha gratidão por tornarem a rotina de trabalho mais leve.

Ao laboratorista Ivan, muito obrigada por toda a ajuda na realização dos experimentos e montagem do reator biológico.

Aos docentes do programa de Pós graduação em Engenharia Edificacoes e Saneamento por todo o conhecimento compartilhado.

À Universidade Estadual de Londrina, pela oportunidade de cumprir mais uma etapa de formacao academica.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

*“O Senhor deu aos homens a ciência para que
pudessem glorificá-lo por causa das maravilhas
Dele”. (Eclesiástico 38,6)*

AZEVEDO, Camila Souza. **Processo combinado biológico/Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

As características do lixiviado de aterro sanitário variam com o estágio de degradação dos resíduos aterrados. O lixiviado, em geral, apresenta elevada concentração de matéria orgânica em duas formas: facilmente biodegradável e recalcitrante, cuja segunda parcela predomina com o passar do tempo. A matéria orgânica biodegradável e os compostos nitrogenados podem ser removidos por processos biológicos. Já os compostos recalcitrantes podem ser removidos por processos físico-químicos como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se baseiam na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente reativa e pouco seletiva. Dentre os POAs o reagente de Fenton se destaca por apresentar baixo custo e não gerar subprodutos tóxicos. Assim, os objetivos do presente estudo foram: avaliar a remoção de nitrogênio e matéria orgânica em sistema combinado de tratamento composto por processo biológico seguido por processo físico-químico com reagente de Fenton, bem como avaliar a geração de lodo e suas características. O lixiviado foi pré-tratado em um Reator em Bateladas Sequenciais (RBS) aeróbio para remoção de matéria orgânica biodegradável e de nitrogênio amoniacal. Posteriormente, o efluente do RBS foi submetido ao tratamento com reagente de Fenton. Este processo foi realizado em escala de bancada, utilizando equipamento jar-teste, e foi dividido em duas fases operacionais. Na Fase I foi realizado um estudo exploratório inicial para avaliar a remoção de DQO e geração de lodo. A partir destes resultados e da revisão de literatura, foram definidos os principais fatores a serem avaliados. Os fatores considerados no planejamento experimental foram: $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, tempo de reação e pH inicial, cujas variáveis resposta foram: Eficiência de remoção de DQO, Sólidos Totais, Remoção de Matéria Orgânica por Lodo gerado (ReMOL). O processo biológico apresentou eficiência de remoção de NKT de $75,2 \pm 8,9\%$ e de DQO total de apenas $15,6 \pm 28,0\%$, justificando a necessidade de pós-tratamento para a remoção de matéria orgânica. O reagente de Fenton apresentou eficiência de remoção de DQO próxima a 90% em diversas condições operacionais, sendo a concentração de H_2O_2 o fator mais significativo devido à produção de radicais $\cdot\text{OH}$. O índice ReMOL apresentou valores elevados (20 a 28 g.L^{-1}) para $\text{pH} \leq 4,5$, entretanto, valores intermediários (entre 12 e 18 g.L^{-1}) foram observados na faixa de pH entre 5 e 6 . Os resultados apontam para a possibilidade de realização do processo Fenton com valores de pH maior que 5 , com eficiências de remoção de DQO superiores a 60% e ReMOL intermediária (18 a 12 g.L^{-1}), utilizando concentrações de H_2O_2 maiores que 300mM .

Palavras-chave: Lixiviado de aterro sanitário. Reagente de Fenton. Processo Oxidativo Avançado. Matéria Orgânica.

AZEVEDO, Camila Souza. **Biological/Fenton combined process applied to the treatment of landfill leachate**. 2018. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Landfill leachate, in general, presents high concentration of organic matter in the forms easily biodegradable and recalcitrant, being the second one predominant with over time. Biodegradable organic matter and nitrogen can be removed by biological processes. Recalcitrant compounds can be removed by physicochemical processes, such as Advanced Oxidative Processes (AOPs), which are based on the formation of the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), that is highly reactive and non-selective. Among AOPs, the Fenton's reagent stands out because it has low cost and does not generate toxic byproducts. Therefore, the aims of the present study was to evaluate the removal of nitrogen and organic matter in a combined treatment system composed of biological process followed by physicochemical process with Fenton's reagent, as well as to evaluate the generation and the characteristics of the sludge. Landfill leachate was pretreated in an aerobic Sequential Batch Reactor (SBR) to remove of biodegradable organic matter and ammoniacal nitrogen. Subsequently, the SBR effluent was treated with Fenton's reagent. This process was made on bench scale using jar-test equipment, and it was divided into two operational phases. In Phase I, an initial exploratory study was carried out to evaluate COD removal and sludge generation. From these data and the literature review, the factors for statistical planning were defined as: $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, time and initial pH, as well as the response variables COD removal efficiency, total solids, Organic Removal to Sludge Rate (ORSR). The biological process presented $75,2 \pm 8,9\%$ TKN removal and $15,6 \pm 28,0\%$ COD removal. Fenton's reagent presented COD removal in range of 90% on different operating conditions, being $[\text{H}_2\text{O}_2]$ the most significant factor due to $\cdot\text{OH}$ production. The ORSR presented high values (20 to 28 gL^{-1}) for $\text{pH} \leq 4.5$, however, intermediate values (between 12 to 18 gL^{-1}) were observed in the pH range between 5 and 6. Os resultados apontam para a possibilidade de realização do processo Fenton com valores de pH maior que 5, com eficiências de remoção de DQO superiores a 60% e ReMOL intermediária (18 a 12 g.L^{-1}), utilizando concentrações de H_2O_2 maiores que 300mM.

Palavras-chave: Leachate Landfill. Fenton reagent. Advanced Oxidative Process. Organic matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rede metabólica e microrganismos presentes no lixiviado ao longo da degradação dos resíduos sólidos aterrados.....	21
Figura 2 - Visão geral do procedimento experimental	43
Figura 3 - Configurações do reator em bateladas sequenciais	44
Figura 4 - Operação do Reator em Bateladas Sequenciais	46
Figura 5 - Procedimento experimental do tratamento do lixiviado utilizando reagente de Fenton	48
Figura 6 - Gráfico de valores preditos pelo modelo versus valores observados para a variável resposta Y1 em um planejamento fatorial 2 ⁴	61
Figura 7 - Eficiência da remoção de DQO em função dos fatores X1 ([H ₂ O ₂]) e X4 (pH) com os fatores X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) e X3 (tempo) fixados no valor central (13 e 75 minutos, respectivamente)	62
Figura 8 - Eficiência da remoção de DQO em função das variáveis X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) e X4 (pH)) com os fatores X1 ([H ₂ O ₂]) e X3 (tempo) fixados no valor central (260 mmol.L ⁻¹ e 75 minutos, respectivamente).....	63
Figura 9 - Eficiência da remoção de DQO em função dos fatores X3 (Tempo) e X4 (pH) com os fatores X1 ([H ₂ O ₂]) e X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) fixados no valor central (260 mmol.L ⁻¹ e 13, respectivamente)	64
Figura 10 - Valores preditos versus valores observados para a variável Y2 (ST)	68
Figura 11 – Sólidos totais em função dos fatores X1 ([H ₂ O ₂]) e X4 (pH) com os fatores X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) e X3 (tempo) fixados no valor central (13 e 75 minutos, respectivamente).....	68
Figura 12 - Valores preditos versus valores observados para a variável Y3 (ReMOL)	71
Figura 13 – ReMOL em função das variáveis X3 (tempo) e X4 (pH) com as variáveis X1 ([H ₂ O ₂]) e X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]) fixas no nível central (260 mmol.L ⁻¹ e 13, respectivamente).....	72

Figura 14 - Variação do pH ao longo do tempo de reação para as condições 2 (A) e 10 (B)	74
Figura 15 – Variação da DQO ao longo do tempo de reação para as condições 2 (A) e 10 (B)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do lixiviado de aterros brasileiros na fase ácida	24
Tabela 2 - Características do lixiviado de aterros brasileiros na fase metanogênica	25
Tabela 3 - Aparência do lodo	40
Tabela 4 - Classificação da Sedimentabilidade a partir do IVL	48
Tabela 5 - Condições estudadas na Fase I	49
Tabela 6 - Níveis das variáveis independentes da Fase II	49
Tabela 7 – Condições estudadas na Fase II para as variáveis resposta Y1 (Eficiência de remoção de DQO, Y2 (Sólidos totais) e Y3 (Remoção de matéria orgânica por lodo – ReMOL)	50
Tabela 8 - Caracterização do lixiviado bruto em função dos parâmetros: pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGV), NKT, N-amoniaco, DBO e DQO...	52
Tabela 9 - Caracterização do lixiviado coletado - Série de Sólidos	52
Tabela 10 - Dados meteorológicos do dia das coletas e dos períodos de 5 e 15 dias anteriores às coletas	53
Tabela 11 – Caracterização do lixiviado afluente e efluente do processo biológico e eficiências de remoção de nitrogênio e DQO	54
Tabela 12 - Eficiência de remoção de DQO na Fase IA	55
Tabela 13 – Resultados obtidos na Fase IB	56
Tabela 14 - DQO inicial, final e eficiência média de remoção de DQO	59
Tabela 15 - Análise de variância e efeitos para a variável eficiência de remoção de DQO (Y1)	60
Tabela 16 - Sólidos totais após o término do processo Fenton	65
Tabela 17 - Análise de variância e efeitos para a variável sólidos totais gerados (Y2)	66

Tabela 18 - Volume de lodo gerado para cada condição operacional e índice ReMOL.....	69
Tabela 19 - Análise de variância e efeitos para a variável ReMOL (Y3)	70
Tabela 20 - Eficiência de remoção de DQO por oxidação e total para as condições selecionadas para o perfil de pH e DQO	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Aeróbio
AN	Anóxico
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ASBR	Anaerobic Sequential Batch Reactor
BOA	Bactérias Oxidadoras de Amônia
BON	Bactérias Oxidadoras de Nitrito
COT	Carbono Orgânico Total
CTR	Central de Tratamento de Resíduos
Da	Dalton
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
MAP	<i>Magnesium Ammonium Phosphate</i>
N-amoniacal	Nitrogênio Amoniacal
NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
NMP	Número Mais Provável
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PVC	Policloreto de Vinil
PZ	Potencial Zeta
RBS	Reator em Bateladas Sequenciais
ReMOL	Remoção de Matéria Orgânica por Lodo
RLF	Relação Lodo-Ferro
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SBR	<i>Sequential Batch Reactor</i>
SSF	Sólidos em Suspensão Fixos
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis

TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UV	Ultra Violeta
V	Volts

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
•OH	Radical Hidroxila
Al(OH) ₃ (p)	Hidróxido de alumínio precipitado
CH ₄	Metano
CO ₂	Gás Carbônico
Fe ²⁺	íon ferroso
Fe ³⁺	íon férrico
Fe(OH) ₃ (p)	Hidróxido férrico precipitado
H ₂	Hidrogênio gasoso
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
[H ₃ O ₂] ⁺	Oxônio
HCl	Ácido Clorídrico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
HO ₂ ⁻	Hidroperóxido
HO ₂ •	Radical Hidroperoxila
N ₂	Nitrogênio gasoso
N ₂ O	Óxido Nitroso
NH ₃	Amônia
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio amoniacal
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrato
NO	Monóxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio gasoso
O ₂ • ⁻	Superóxido
O ₃	Ozônio
OH ⁻	Hidróxido
TiO ₂	Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	FORMAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO.....	21
3.1.1	Processo de Degradação dos Resíduos Orgânicos em Aterros Sanitários.....	21
3.1.2	Características do Lixiviado.....	24
3.2	PROCESSOS BIOLÓGICOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO.....	26
3.2.1	Processo aeróbio.....	27
3.2.2	Processos anaeróbios	29
3.2.3	Algumas configurações de sistemas de tratamento biológico aplicadas a lixiviados	30
3.3	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO	31
3.3.1	Sistema de Filtração por Membranas	31
3.3.2	<i>Stripping</i> de Amônia	32
3.3.3	Precipitação Química.....	33
3.3.4	Coagulação e Floculação	33
3.3.5	Oxidação Química	35
3.3.6	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	35
3.4	REAGENTE DE FENTON	37
3.4.1	Lodo Gerado Pelo Processo Fenton.....	39
3.4.2	Variáveis Interferentes na Reação de Fenton	40

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	COLETA DO LIXIVIADO	43
4.2	PROCESSO BIOLÓGICO	44
4.2.1	Reator em Bateladas Sequenciais (RBS).....	44
4.3	PÓS-TRATAMENTO COM REAGENTE DE FENTON.....	47
4.3.1	Procedimento Experimental.....	47
4.3.2	Planejamento Experimental.....	48
4.3.3	Perfil de remoção de DQO e pH.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	52
5.2	REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS (RBS).....	53
5.3	REAGENTE DE FENTON	54
5.3.1	Fase I.....	54
5.3.2	Fase II.....	58
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

O lixiviado é o efluente gerado a partir da degradação dos resíduos aterrados somados à água pluvial infiltrada no aterro. Desse modo, a quantidade gerada está diretamente relacionada à pluviosidade do local, bem como do tipo de cobertura da célula do aterro. Além disso, suas características também dependem do estágio de degradação dos resíduos, que é função do tempo de aterramento. De acordo com a literatura consultada, o lixiviado pode ser classificado como jovem (fase ácida), no qual apresenta relação DBO/DQO $\geq 0,5$ e baixo pH; ou então, maduro (fase metanogênica) que possui baixa biodegradabilidade (DBO/DQO $\leq 0,1$) e elevados valores de pH. A duração destas etapas depende das características climáticas e hidrometeorológicas, além dos aspectos operacionais.

A escolha de uma opção de sistema de tratamento adequada para o lixiviado deve levar em conta as características de cada aterro e a variação nas características deste efluente ao longo do tempo. O processo biológico é mais barato por não ser necessária a adição de produtos químicos, além disso, produz menor quantidade de lodo que os processos físico-químicos. Os processos de tratamento biológico podem ser anaeróbios, eficazes na remoção de matéria orgânica biodegradável, ou ainda, aeróbio, que além da remoção dos compostos biodegradáveis ainda favorecem a oxidação do nitrogênio.

Entretanto, devido à presença dos compostos orgânicos recalcitrantes à biodegradação, principalmente no lixiviado metanogênico, o processo biológico sozinho é insuficiente para proceder o tratamento. Neste caso, o sistema de tratamento pode ser composto pela combinação de processos biológicos e físico-químicos.

Entre os processos físico-químicos que podem ser utilizados na remoção de matéria orgânica de difícil biodegradação destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), que são processos de oxidação química baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; LOPEZ et al., 2004; WISZNIOWSKI et al., 2006). Este radical é altamente reativo e pouco seletivo, sendo capaz de oxidar as substâncias húmicas, que, em geral, possuem cadeias longas e com grande quantidade de resíduos aromáticos e alifáticos originados em sua formação (JONES; BRYAN, 1998).

O reagente de Fenton é um POA em que a reação entre peróxido de hidrogênio e íons de ferro, formam o radical $\bullet\text{OH}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; LOPEZ et al., 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003; TORRETTA et al., 2017). No caso do processo de Fenton os reagentes envolvidos não são tóxicos, além de apresentarem baixo custo (AMIRI; SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2016; GHANBARZADEH LAK et al., 2012; LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008; MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013; RODRIGUES, 2013; SANTIN-GUSMAN et al., 2015).

Nesse contexto, este trabalho visa avaliar o tratamento de lixiviado de aterros sanitários em sistema combinado, composto por processo biológico, em reator em bateladas sequenciais (RBS), seguido pelo tratamento físico-químico utilizando reagente de Fenton.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a remoção de nitrogênio e matéria orgânica por sistema combinado de tratamento, composto por processo biológico em RBS aeróbio seguido por processo físico-químico com reagente de Fenton.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção de nitrogênio e matéria orgânica no RBS aeróbio;
- Avaliar a sedimentabilidade do lodo gerado por meio do Índice Volumétrico de Lodo;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica recalcitrante, medida em DQO, pela aplicação do reagente de Fenton;
- Quantificar a geração de lodo a partir da utilização do reagente de Fenton a partir da concentração de sólidos totais ao fim da reação;
- Verificar a relação entre DQO removida e volume de lodo gerado através do índice ReMOL (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo);
- Avaliar o desempenho do processo de Fenton para pH inicial 8,0.

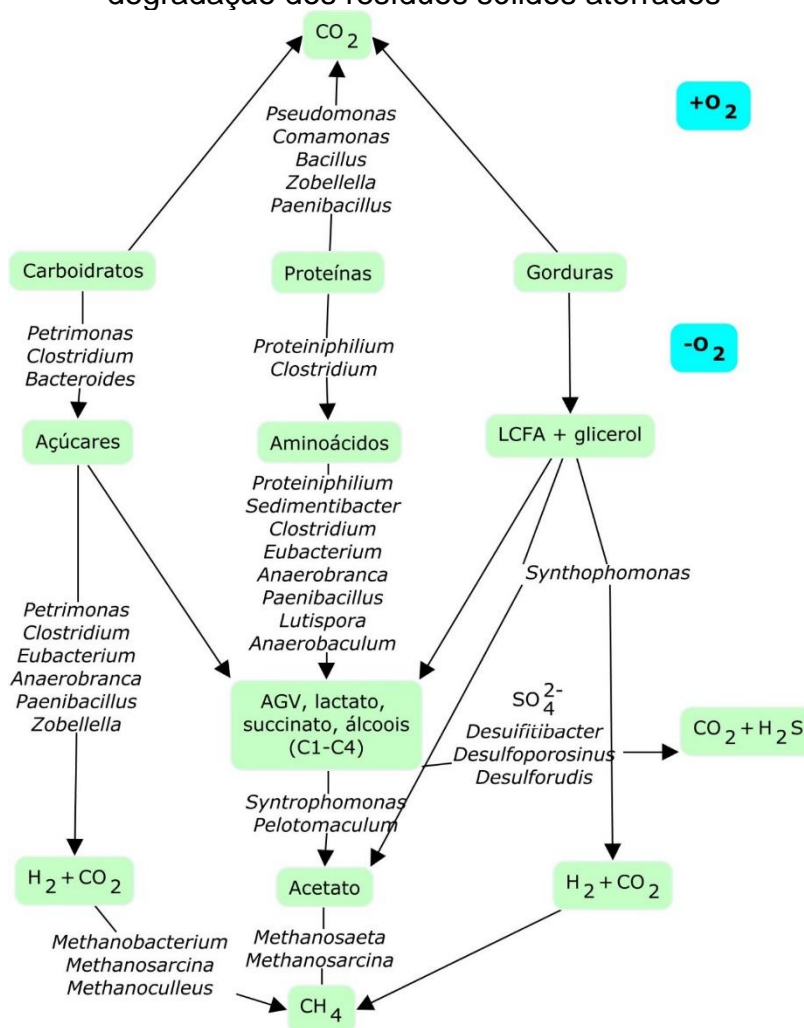
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FORMAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO

3.1.1 Processo de Degradação dos Resíduos Orgânicos em Aterros Sanitários

A degradação dos resíduos orgânicos ocorre em várias etapas: fase aeróbia, fermentação anaeróbia, acidogênese, acetogênese e metanogênese, as quais serão descritas neste tópico. Köchling et al (2015) estudaram os microrganismos presentes em cada etapa do processo de degradação dos resíduos orgânicos aterrados e propuseram a rede metabólica apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Rede metabólica e microrganismos presentes no lixiviado ao longo da degradação dos resíduos sólidos aterrados



Fonte: adaptado de Köchling et al. (2015)

No início da degradação dos resíduos aterrados há uma fase aeróbia, que pode durar alguns dias ou semanas dependendo da quantidade de oxigênio presente nos vazios do aterro. Nesta etapa, ocorre uma rápida quebra de compostos orgânicos complexos em açúcares simples na presença de água e oxigênio. Os resíduos aterrados são inicialmente ricos em doadores de elétrons, que são consumidos rapidamente pelos microrganismos, levando à redução do potencial redox e gerando como produto primário desta etapa a glicose. Além disso, nesta etapa também estão presentes compostos hidrogenados, sulfúricos, organoclorados e íons metálicos, que também são dissolvidos e carreados pelo lixiviado. As reações redox ocorridas nesta etapa são exotérmicas liberando grande quantidade de calor, e a massa de resíduos pode atingir temperaturas de 70 a 90°C. Durante essa etapa há o total consumo de O₂ devido à produção de grandes quantidades de CO₂, sendo este liberado na forma gasosa ou absorvido pelo lixiviado na forma de ácido carbônico e água (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014; KJELDSEN et al., 2002; WILLIAMS, 2002).

Posteriormente iniciam-se as reações de fermentação anaeróbia. Diversos tipos de microrganismos facultativos anaeróbios atuam no meio. Os principais compostos orgânicos presentes são: carboidratos, proteínas e lipídios, que podem ser hidrolizados, transformados em açúcares, CO₂, H₂, álcoois ou ácidos orgânicos, dentre os quais principalmente ácido acético, podendo conter também ácidos propiônico, butírico, láctico e fórmico, além de nitrogênio amoniacal, originado do processo de desaminação das proteínas. Nesta etapa, a temperatura do aterro cai, permanecendo em torno de 30°C a 50°C. Devido à produção de ácidos orgânicos, esta etapa é chamada acidogênese, sendo caracterizada pelo acréscimo na produção de CO₂, bem como pela redução do pH devido aos ácidos dissolvidos presentes (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014; WILLIAMS, 2002).

Na etapa seguinte, chamada acetogênese, os microrganismos convertem os ácidos orgânicos formados na fase anterior em acetatos, também em condições anaeróbias. Além disso, outros microrganismos convertem carboidratos diretamente em ácido acético na presença de dióxido de carbono e hidrogênio. A presença dos ácidos orgânicos gera uma solução ácida, com pH entre 4 e 6. Tal condição favorece a solubilização de íons metálicos, que formam complexos com outros íons presentes em grande quantidade no lixiviado como cloreto, amônio e

fosfatos, aumentando a sua concentração no meio (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014; WILLIAMS, 2002).

Então, inicia-se a metanogênese, a fase mais longa na degradação dos resíduos sólidos. Pode durar de 6 meses até alguns anos após o início da operação do aterro. A produção de gás continua por até 15 a 30 anos após seu encerramento. Existem 2 mecanismos de metabolização do metano, realizados por diferentes grupos de microrganismos. Na reação acetoclástica ocorre a conversão do acetato produzido nas etapas anteriores em metano, através da reação química descrita pela Equação 1 (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014).



O outro mecanismo da metanogênese é a reação hidrogenotrófica, na qual a formação de metano ocorre a partir do hidrogênio e CO_2 presentes no meio (Equações 2 e 3). Esta reação produz mais energia que a anterior, sendo mais favorável termodinamicamente quando há hidrogênio disponível no meio (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014).



Com a estabilização da fase metanogênica, a taxa de produção de metano no aterro é máxima, e a DQO restante é composta em sua maioria pelas substâncias húmicas dissolvidas (ácidos húmicos e fúlvicos). A relação DBO/DQO no meio está em torno de 0,1, pois, nesta fase, os ácidos carboxílicos produzidos são rapidamente consumidos. Também devido à queda na concentração de ácidos o pH se mantém entre 7 e 8 (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014; WILLIAMS, 2002).

No estágio final de degradação dos resíduos há substituição do processo anaeróbio pelo aeróbio, o que resulta no fim das reações anaeróbias. Os microrganismos aeróbios lentamente substituem os anaeróbios, convertendo o metano residual em dióxido de carbono e água. Os resíduos estão estabilizados e os ácidos foram consumidos totalmente na produção de CH_4 e CO_2 (KHALIL; GUPTA; SHARMA, 2014; WILLIAMS, 2002).

3.1.2 Características do Lixiviado

O lixiviado é o líquido produzido a partir da degradação dos resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários somado à umidade presente nos resíduos e da água que percorre pelo aterro originada de fontes externas, tais como: águas pluviais, lençóis freáticos e nascentes (EL-FADEL et al., 2002; HAMADA; SILVA; GIACHETI, 2004; LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; PENG, 2013; SEGATO; SILVA, 2000; ZHANG et al., 2017).

As características do lixiviado, bem como o volume produzido podem variar em função da idade do aterro devido às etapas de estabilização da matéria orgânica, do tipo de resíduos lançados no aterro, das variações climáticas, grau de compactação dos resíduos e condições de operação do aterro (EL-FADEL et al., 2002; FERNANDES et al., 2015; JOHANSEN; CARLSON, 1976; SEGATO; SILVA, 2000; ZHAO et al., 2017).

As Tabelas 1 e 2 apresentam respectivamente as características do lixiviado nas fases ácida e metanogênica de degradação dos resíduos do aterro. Esta tabela foi construída a partir de uma revisão bibliográfica de dados de caracterização de lixiviados de aterros brasileiros, utilizando a metodologia empregada por Souto (2009). Os outliers foram removidos segundo o critério de Chauvenet utilizados por este autor para a construção da tabela.

A biodegradabilidade dos compostos orgânicos presentes no lixiviado depende do estágio de biodegradação dos resíduos sólidos urbanos. O valor da relação DBO/DQO no lixiviado pode ser um indicativo do nível de estabilização da matéria orgânica aterrada, sendo que no início de sua operação, apresenta relação DBO/DQO > 0,5. Com o passar do tempo, esta relação decresce devido à oxidação dos compostos facilmente biodegradáveis. Em um aterro estabilizado, a relação DBO/DQO é inferior à 0,1 (EL-FADEL et al., 2002; LO, 1996).

Tabela 1 - Características do lixiviado de aterros brasileiros na fase ácida

Parâmetro	Mínimo	Médio	Máximo
pH	7,7	8,1	8,7
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	4771	6957	10820
DBO (mg.L ⁻¹)	798	3555	7439
DQO (mg.L ⁻¹)	1860	8518	21733
DBO/DQO	0,34	0,50	0,74
COT (mg.L ⁻¹)	617	653	674
NKT (mg.L ⁻¹)	1791	2386	2756
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	1125	1938	2550

Cloreto (mg.L ⁻¹)	1125	1525	1708
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	1811	15162	23179

Fonte: a própria autora

Tabela 2 - Características do lixiviado de aterros brasileiros na fase metanogênica

Parâmetro	Mínimo	Médio	Máximo
pH	6,90	8,08	8,80
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	820	7395	13500
DBO (mg.L ⁻¹)	36	227	801
DQO (mg.L ⁻¹)	550	2902	5429
DBO/DQO	0,02	0,03	0,15
COT (mg.L ⁻¹)	154	950	3475
NKT (mg.L ⁻¹)	920	1129	2610
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	431	1095	2414
Cloreto (mg.L ⁻¹)	1906	2582	2800
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	7580	12032	17441
Fósforo (mg.L ⁻¹)	1,21	14	50
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,071	0,213	0,740
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,000	0,175	0,749
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0,005	0,115	0,670
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,000	1,894	1,240
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,000	0,107	0,300
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,020	0,152	0,501
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,000	3,047	2,480
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,000	8,000	14,283

Fonte: a própria autora

Dentre os compostos orgânicos de difícil biodegradação presentes no lixiviado, as substâncias húmicas correspondem a um importante grupo. Além disso, também estão presentes no lixiviado outros compostos, como: nitrogênio amoniacal, organoclorados e sais inorgânicos (RENOU et al., 2008).

As substâncias húmicas são macromoléculas estruturalmente complexas, de coloração amarelada à marrom escura. São derivadas de materiais de origem orgânica, tais como: detritos de plantas e animais, microrganismos, bioresíduos e pesticidas. Em geral, são compostas por moléculas de carbono, oxigênio, hidrogênio e pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre. São heterogêneas quanto a sua composição, funcionalidade química e distribuição de tamanho molecular (JONES; BRYAN, 1998; KANG; SHIN; PARK, 2002).

A classificação das substâncias húmicas pode ser realizada em função da sua solubilidade: ácidos fúlvicos, solúveis em água em qualquer pH, ácidos húmicos, que são solúveis em pH > 2 e humina, que são insolúveis em qualquer pH (JONES; BRYAN, 1998).

A presença de substâncias húmicas pode afetar o comportamento de diversos poluentes no ambiente, por exemplo: a especiação de metais traço,

devido à formação de complexos com íons metálicos, solubilização ou adsorção de compostos hidrofóbicos, além de dificultar a ocorrência de reações fotoquímicas devido à sua cor escura (KANG; SHIN; PARK, 2002).

Os compostos nitrogenados também são encontrados em grande quantidade no lixiviado, principalmente devido aos resíduos de alimentos. As formas predominantes são o nitrogênio orgânico, devido às proteínas e substâncias húmicas, e o nitrogênio amoniacal produzido a partir da hidrólise das proteínas, formando peptídeos e aminoácidos que, posteriormente, são amonificados (ZHAO et al., 2017). LO, (1996) observou em seu estudo que no início da operação do aterro, a concentração de nitrogênio amoniacal se eleva significativamente devido à decomposição dos compostos proteicos.

Existem muitas alternativas para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário, cuja a escolha da opção mais adequada deve considerar as características do efluente. Os tratamentos podem ser realizados por operações físicas, processos biológicos, químicos, ou ainda por uma combinação destes (HAMADA; SILVA; GIACHETI, 2004; RENOUE et al., 2008). Nos próximos dois tópicos serão abordados os processos biológicos e físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviado.

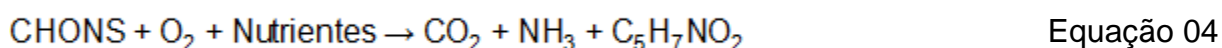
3.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Os processos biológicos apresentam menor custo, por serem realizados pela ação de microrganismos, e podem ser aeróbios ou anaeróbios. Usualmente não é necessária a adição de produtos químicos. Entretanto, os baixos valores de DBO, altas concentrações de nitrogênio e sais podem prejudicar a eficiência do mesmo por serem fatores inibidores dos microrganismos (YONG et al., 2018). No caso do lixiviado, este processo é utilizado principalmente para a remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e nitrogênio (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Devido à variabilidade já discutida na sua composição e concentração de poluentes, recomenda-se que o tratamento biológico seja aplicado em conjunto com outros processos de pré-tratamento ou pós-tratamento (BOVE et al., 2015; PENG, 2013).

3.2.1 Processo aeróbio

Em reatores aeróbios, os microrganismos consomem a matéria orgânica e a transformam a partir do processo de respiração aeróbia. Parte dos compostos são transformados em produtos finais (CO_2 , H_2O e minerais), e outra parcela é convertida em novas células bacterianas, conforme mostrado na Equação 04 (WISZNIOWSKI et al., 2006).



Além da remoção de matéria orgânica, no tratamento aeróbio também ocorre a nitrificação do nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+). A remoção biológica de nitrogênio convencional é intermediada por bactérias em dois processos sequenciais: nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação a amônia é oxidada para nitrato, por intermédio de bactérias aeróbias, em duas fases: a nitritação, que é a oxidação da amônia a nitrito, realizada pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA), pertencentes aos gêneros *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosorobrio* (METCALF & EDDY INC, 2003; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016), descrita pela Equação 05:



A segunda fase da nitrificação é a nitratação, que é a oxidação do nitrito a nitrato, realizada pela ação bioquímica das bactérias oxidadoras de nitrito (BON), que são dos gêneros *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* e *Nitroeystis* (METCALF & EDDY INC, 2003), sendo descrita pela Equação 07:



A Equação global da nitrificação (Equação 07) é dada pela soma das Equações 05 e 06 de nitritação e da nitratação:



No processo de nitrificação são consumidos $8,64 \text{ mgHCO}_3^-$ devido à produção de íons H^+ . Também são consumidos $4,3 \text{ mgO}_2/\text{mgN-NH}_4^+$ oxidada a nitrato (WISZNIOWSKI et al., 2006).

A desnitrificação é o processo de conversão biológica do nitrito ou nitrato às formas: N_2 , N_2O e NO , sendo este processo realizado por bactérias

facultativas heterotróficas, que em ausência de oxigênio utilizam nitrato como receptor de elétrons e matéria orgânica como doador. As equações 08 e 09 mostram a desnitrificação via nitrito e via nitrato, respectivamente (EPA, 1993; SEDLAK, 1991; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).



Existe uma grande variedade de bactérias desnitrificantes, heterotróficas e autotróficas. Os organismos heterotróficos incluem os seguintes gêneros: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* e *Vibrio* (METCALF & EDDY INC, 2003).

Em geral, os microrganismos desnitrificantes estão presentes nas condições aeróbias e anóxicas por usarem oxigênio, nitrato, nitrito ou sulfato como acceptor de elétrons. Esta reação é inibida em concentrações de oxigênio dissolvido no meio superiores à 0,5 mg.L⁻¹. Na presença de OD, o oxigênio será utilizado preferencialmente, mas em sua ausência, os compostos nitrogenados são os mais utilizados (EPA, 1993; WISZNIOWSKI *et al.*, 2006).

No processo de desnitrificação há produção de alcalinidade e o pH tende a aumentar, para valores entre 7,0 e 8,0 (METCALF & EDDY INC, 2003). Também há o consumo de 3,7g de DQO/gN-NO₃⁻ reduzido, produzindo 0,45g de novas células (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006).

Os reatores aeróbios para o tratamento de lixiviado podem apresentar as seguintes configurações: com biomassa de crescimento aderido, ou biomassa em suspensão (PAYANDEH; MEHRDADI; DADGAR, 2017). Os reatores com biomassa de crescimento aderido podem ser:

- MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*) no qual são utilizados materiais inertes em suspensão, que são mantidos em movimento contínuo no interior do tanque. Favorecem o crescimento da biomassa e apresentam baixa sensibilidade às substâncias tóxicas, além de possibilitarem a remoção de matéria orgânica e nitrogênio no mesmo tanque.

- Biorreator de membrana: neste ocorre o processo biológico de oxidação da matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, como também o processo físico de separação líquido-sólido. Assim como o MBBR, o biorreator de membrana também apresenta elevada concentração de microrganismos, devido ao elevado tempo de retenção celular.

Os sistemas com biomassa em suspensão podem ser:

- Lodos ativados: reator no qual forma-se uma comunidade de microrganismos constantemente suprida por matéria orgânica e oxigênio, mantidas em suspensão no meio. O efluente resultante passa por um decantador, onde, parte da biomassa presente no sistema é descartada e parte é recirculada para o reator novamente, possibilitando assim, que haja menor tempo de detenção hidráulica e um elevado tempo de retenção celular (BOVE et al., 2015; WISZNIOWSKI et al., 2006).
- Lagoa aerada: com profundidade usual de 1 a 2 m. Um dos fatores limitantes para este método é a temperatura que deve atingir ao menos 15 °C para favorecer os microrganismos de crescimento lento, uma vez que, diferente dos lodos ativado, não há recirculação da biomassa para o reator (BOVE et al., 2015; PAYANDEH; MEHRDADI; DADGAR, 2017).

3.2.2 Processos anaeróbios

Nos reatores anaeróbios a degradação da matéria orgânica é realizada na ausência de oxigênio. De modo geral, pode ser dividida em 2 fases: a fase ácida, na qual a matéria orgânica degradada é convertida em ácidos orgânicos e a fase metanogênica, em que os ácidos orgânicos, de menor cadeia carbônica formados são convertidos em CO₂ e CH₄. Os mecanismos de conversão são similares aos da degradação dos resíduos orgânicos no aterro discutidos no item 3.1.1.

As principais vantagens dos sistemas anaeróbios são: a baixa concentração de fósforo requerida para o crescimento dos microrganismos, menor produção de lodo, se comparada aos processos aeróbios, capacidade de suportar elevadas cargas orgânicas, e baixo consumo de energia. Entretanto, as

desvantagens desse sistema são a sensibilidade às mudanças de condições no meio, como temperatura e pH, bem como a maior sensibilidade a substâncias tóxicas (como por exemplo: amônia e metais pesados), e necessidade de um elevado período de adaptação.

Os principais tipos de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de lixiviado são (PAYANDEH; MEHRDADI; DADGAR, 2017):

- Reatores em bateladas sequenciais: neste sistema, a biomassa cresce em suspensão no meio. Sua operação inclui 4 etapas: alimentação, reação, sedimentação e descarga do efluente.
- *UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)*: este sistema possui alta eficiência de remoção de DBO e necessita de baixo tempo de detenção hidráulica (TDH). É eficiente para $DBO/DQO \geq 0,3$.

3.2.3 Algumas configurações de sistemas de tratamento biológico aplicadas a lixiviados

Ao operar um sistema de lodos ativados composto por reatores anóxico e aeróbio em série, Maringonda Jr. (2008) obteve, com um TDH de 20 dias, uma eficiência média de remoção de N-amoniaco de 99%, e de DQO de 40%, para valores afluentes, respectivamente, de 373 a 912 mg N-NH₄.L⁻¹ e 2213 a 2806 mg DQO.L⁻¹ de DQO filtrada.

Oliveira et al. (2013) operou um sistema de lodos ativados composto por um reator anóxico e um aeróbio, com tempo de detenção hidráulica de 3 dias (anóxico) e 10 dias (aeróbio), no tratamento de lixiviado do aterro controlado de Londrina, PR. O trabalho foi realizado em duas fases: I, sem adição de fonte de carbono, e II, com adição de etanol, como fonte de carbono. Os autores obtiveram uma eficiência de nitrificação de 70%, nas duas fases com NKT afluente de 1551 a 660 mg N-NH₄.L⁻¹. Também foi observado neste trabalho, maior eficiência de desnitrificação na Fase II, o que foi comprovado pelo aumento do NMP das bactérias desnitrificantes de $3,5 \times 10^8$ NMP/100mL a $2,4 \times 10^{10}$ NMP/100mL após a adição de etanol.

Sivic et al. (2017) comparou o desempenho de dois SBR com biomassa em suspensão e biomassa de crescimento aderido (MBBR) na remoção de N-NH₄⁺. O MBBR necessitou de um período maior para estabilização. Entretanto,

após a adaptação do MBBR, a eficiência de ambos os sistemas foi similar. Apesar de diversos estudos apontarem a maior estabilidade de sistemas com biomassa aderida, quando comparado com os sistemas com crescimento em suspensão, os resultados desse estudo apontaram que o sistema com biomassa aderida estudado apresentou menor estabilidade quanto às mudanças nas condições operacionais.

Yong et al. (2018) avaliaram a interferência da vazão de ar na eficiência de remoção de DQO, N-NH_4^+ , SST e cor. Foram operados 3 SBR com biomassa aderida sob aeração contínua e vazão de ar de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a remoção de DQO houve uma ligeira queda na eficiência com o aumento da vazão de ar. Os autores atribuíram esta queda à inibição do processo de desnitrificação. Já a remoção de N-NH_3 foi favorecida pelo aumento da vazão de ar, pois nesta reação, como observado na Equação 07, para oxidar 1 mol de N-NH_3 são consumidos 2 moles de O_2 .

3.3 PROCESSOS FÍSICOS E QUÍMICOS

Os processos físicos e químicos podem ser utilizados para remoção dos compostos refratários, além de melhorar a qualidade do efluente de processos biológicos. (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; MÜLLER et al., 2015; TORRETTA et al., 2017).

Alguns dos processos físico-químicos que podem ser utilizados serão apresentados nos itens 3.3.1 a 3.3.5.

3.3.1 Sistema de Filtração por Membranas

Esses sistemas realizam a separação de duas soluções com diferentes concentrações através de uma membrana semi-permeável. Nesse processo o fluido é pressurizado para passar do lado mais concentrado para o menos concentrado (WISZNIOWSKI et al., 2006).

A Microfiltração é efetiva na eliminação de colóides e material em suspensão. Em geral é utilizado como pré-tratamento para outro sistema de membranas (ultrafiltração, nanofiltração ou osmose reversa) (PENG, 2013).

O processo de Ultrafiltração é eficaz na eliminação das macromoléculas e partículas. Porém, sua eficácia depende do material constituinte da membrana (PENG, 2013).

A Nanofiltração é um processo versátil, possível de ser aplicado a contaminantes orgânicos e inorgânicos. Usualmente as membranas são compostas por filmes poliméricos com faixa de corte molecular entre 200 Da e 2000 Da (PENG, 2013).

O processo de Osmose Reversa consiste em uma tecnologia que envolve um fluxo de pressão inverso (TORRETTA et al., 2017). Peng (2013) aponta que este é o mais promissor dentre os processos de membranas, por apresentar elevados valores de separação de poluentes, com eficiências de remoção atingindo 98% para DQO e 99% de para metais pesados.

Entretanto, a aplicação destes processos na prática é dificultada pois seu custo ainda é muito elevado. Um dos fatores que pode onerar a aplicação deste tipo de tratamento é a colmatção, induzida pela deposição de compostos orgânicos, inorgânicos ou microbiológicos na superfície da membrana ou no interior dos seus flocos (PENG, 2013; TORRETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

3.3.2 *Stripping* de Amônia

Neste processo, o lixiviado contendo nitrogênio amoniacal interage com um fluxo de ar contracorrente, sendo liberado na fase gasosa. Antes do tratamento, o pH do lixiviado deve ser corrigido (pH 11 - 12) para aumentar a eficiência de remoção de N-amoniacal (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; WILLIAMS, 2002).

A maior desvantagem deste processo é o impacto ambiental gerado, devido ao lançamento de NH_3 na atmosfera. Porém, tal impacto pode ser minimizado com a captura deste utilizando HCl ou H_2SO_4 . Além disso, este processo não é eficiente para concentrações de $\text{NH}_3 \leq 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; TORRETTA et al., 2017).

3.3.3 Precipitação Química

Processo utilizado para a remoção de compostos inorgânicos. Através de uma reação química com um precipitante, íons dissolvidos são transformados em uma fase sólida insolúvel, que pode ser separada por sedimentação ou filtração (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; TORRETTA et al., 2017).

O nitrogênio amoniacal pode ser removido a partir da precipitação de estruvita, também conhecida como MAP (*Magnesium Ammonium Phospate*) e os metais pesados podem ser removidos a partir da precipitação com hidróxido ou sulfato (TORRETTA et al., 2017).

Entretanto, este método possui algumas desvantagens (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006):

- Elevada dosagem de precipitante necessária;
- Sensibilidade às variações de pH;
- Geração de lodo químico.

3.3.4 Coagulação e Floculação

A coagulação consiste na adição de coagulantes ao meio a fim de causar a desestabilização das partículas menores. Esta desestabilização se deve a redução do potencial Zeta ($PZ \approx 0$). Para aumentar o tamanho das partículas, a coagulação é seguida pelo processo de floculação, em que as partículas instáveis se unem, formando flocos para posterior sedimentação. Esta união ocorre devido ao fornecimento de energia suficiente ao meio a fim de que ocorra o maior número de choque possível entre partículas (CAMPOS; POVINELLI, 1987; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Existem quatro mecanismos de coagulação, e para cada um deles, são necessárias condições específicas de mistura rápida e floculação (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002):

- Compressão da camada difusa: concentrações elevadas de íons positivos e negativos devido à introdução de um eletrólito indiferente ao meio levam ao aumento do número de íons na camada difusa.

Para que esta camada se mantenha neutra, seu volume diminui, eliminando assim a estabilização eletrostática.

- Adsorção e neutralização de cargas: são adicionadas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Se suas cargas forem contrárias às cargas do colóide, este se desestabilizará. Este mecanismo de coagulação consome menos reagente que o anterior, e a relação entre a concentração dos colóides e a quantidade de desestabilizantes segue uma relação estequiométrica.
- Varredura: as partículas coloidais se comportam como núcleos de condensação, formando precipitados que são removidos por sedimentação. Os flocos, formados a partir deste mecanismo, são maiores e possuem elevada velocidade de sedimentação se comparados ao mecanismo anterior. Sais de ferro e alumínio formam respectivamente os precipitados $\text{Al(OH)}_3(\text{p})$ e $\text{Fe(OH)}_3(\text{p})$.
- Adsorção e formação de pontes: os polieletrólitos são compostos naturais ou sintéticos que possuem grande cadeia molecular que apresentam grupos com carga ao longo da cadeia. Podem ser: catiônicos, aniônicos, anfótericos e não iônicos, dependendo da sua carga. A coagulação ocorre devido à sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida, ou não, pela redução da carga ou “entrelaçamento” das partículas do polímero.

Alguns dos principais coagulantes utilizados são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Kurniawan, *et al.* (2006) apontam as seguintes desvantagens deste processo:

- Alto custo operacional devido ao consumo de reagentes;
- Sensibilidade às variações de pH;
- Geração de lodo químico.

3.3.5 Oxidação Química

O processo de oxidação química é uma reação de oxi-redução que visa à mineralização dos compostos orgânicos ou inorgânicos existentes no meio. Tais reações envolvem a transferência de elétrons entre os reagentes presentes em uma solução. Apresenta como vantagens: variedade de oxidantes disponíveis, não seletividade dos oxidantes e remoção de compostos como nitrogênio amoniacal e matéria orgânica (TORRETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

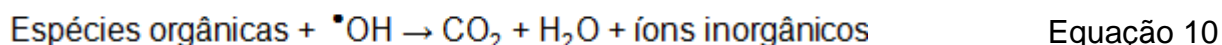
A oxidação química pode se basear na reação direta dos oxidantes utilizados com o meio. Nesse caso, os principais oxidantes utilizados são: cloro, ozônio, permanganato de potássio, e cloridrato de cálcio (TORRETTA et al., 2017).

Ou ainda, a oxidação pode ser realizada a partir da geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este processo é conhecido como Processo Oxidativo Avançado (POA), que será discutido no tópico 3.3.6. O radical hidroxila possui alto poder de oxidação e baixa seletividade, sendo eficiente na remoção de compostos recalcitrantes do lixiviado (LOPEZ et al., 2004; TORRETTA et al., 2017; WISZNIOWSKI et al., 2006).

3.3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre os diversos oxidantes existentes, a oxidação promovida pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é muito mais eficiente, devido a sua elevadíssima reatividade e baixa seletividade. O radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial oxidante (E° 2,8 V *versus* ENH), ficando apenas atrás do flúor (LOPEZ et al., 2004; RODRIGUES, 2013; WISZNIOWSKI et al., 2006).

A reação do radical hidroxila com compostos orgânicos mais complexos tem como produto compostos com cadeias simples e curtas, como descrito pela Equação 10 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



Os POAs são operados em pH ácido, pois o seu potencial oxidante possui relação inversa com o pH, aumentando com a queda do pH. Além disso, em meios com presença de alcalinidade média, o H_2O_2 reage com o íon OH^- produzindo o íon peroxila, menos reativo, conforme apresentado na Equação 11. Os íons

carbonato e bicarbonato podem ainda competir pelos radicais hidroxila produzidos (Equação 12) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



Existem diversas vias de produção do radical hidroxila, produzidas por variadas combinações de oxidantes, que podem ser classificadas por sua fase reativa ou métodos de geração do $\cdot\text{OH}$. O Quadro 1 apresenta alguns exemplos de POAs, classificando-os quanto ao método de geração do radical $\cdot\text{OH}$.

Quadro 1 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos não fotoquímicos	Processos fotoquímicos
Ozonização com elevado pH	Ozônio + UV
Ozônio + H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + UV
Ozônio + catalisador	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Processo de Fenton	Foto-Fenton
	Fotocatálise (UV/TiO ₂)

Fonte: adaptado de Wiszniowski *et al.* (2006)

Além disso, também podem ser classificadas segundo a fase reativa como apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação dos POAs segundo a fase reativa

Tipo de processo	Exemplo	
Homogêneo	<i>Baseados na reação de Fenton</i>	<i>Baseados na reação com O₃</i>
	Fenton: H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	O ₃
	Fenton-like: H ₂ O ₂ + Fe ³⁺	O ₃ +UV
	Sono-Fenton: US/H ₂ O ₂ +Fe ²⁺	O ₃ + H ₂ O ₂
	Foto-Fenton: UV/H ₂ O ₂ +Fe ²⁺	O ₃ + UV + H ₂ O ₂
	Eletro-Fenton	
	Sono-Eletro-Fenton	
	Foto-Eletro-Fenton	
	Sono-Foto-Fenton	
Heterogêneo	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ /Fe ³⁺ /m ⁿ⁺ -sólido	
	TiO ₂ /ZnO/CdS + UV	
	H ₂ O ₂ +Fe ⁰ / Fe (ferro nano-zero-valente)	
	H ₂ O ₂ + ferro nano-zero valente imobilizado	

Fonte: adaptado de Babuponnusami e Muthukumar (2014)

3.4 REAGENTE DE FENTON

Fenton (1894) estudando a reação de oxidação do ácido tartárico por H_2O_2 na presença de íons ferrosos, descobriu que esta reação é catalisada por Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo necessária uma pequena quantidade destes para oxidar uma grande quantidade de ácido tartárico. A composição de Fe^{2+} e H_2O_2 recebeu seu nome, e, nas últimas décadas, este reagente tem sido estudado para a mineralização dos compostos orgânicos de águas residuárias (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A reação redox entre os sais ferrosos e o peróxido de hidrogênio, na qual os sais ferrosos reduzem o H_2O_2 formando o $\bullet\text{OH}$ em condições ácidas (LOPEZ et al., 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003; TORRETTA et al., 2017). Esta reação provoca uma cadeia de reações, conforme pode ser observado nas Equações 14 a 18 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A Equação 14 é conhecida como Equação de Fenton e nela ocorrem: a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) para férrico (Fe^{3+}) e a redução do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila, sendo considerada a principal equação que representa o processo de Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



Os íons férricos gerados na Equação 14 podem ser reduzidos, como mostrado nas Equações 16 e 18. Essas reações cíclicas de redução e regeneração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (Equações 16 a 18) mostram que uma pequena quantidade de íons de ferro é capaz de oxidar grandes quantidades de peróxido de hidrogênio (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A Equação 16 é conhecida também como Fenton modificado ou Fenton-*like* e é mais lenta que a reação de Fenton. Nesta reação há a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a formação do radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) que também ataca a matéria orgânica, sendo porém mais sensível e com menor poder oxidante que o radical hidroxila ($E^\circ = 1,4\text{V}$ versus ENH) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007; TORRETTA et al., 2017).

As equações 19 a 22 são reações radical-radical ou reação peróxido-radical e, nestas, ocorre a destruição dos radicais, realizada pelo próprio peróxido de hidrogênio (Equação 19), pelo radical hidroperoxila (Equação 21), pelo próprio radical (Equação 19), ou ainda pelos íons ferrosos (Equação 15) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DENG, 2007).



Além disso, quando em excesso, o próprio peróxido pode se decompor, como na Equação 22.



Vantagens de utilização deste reagente (LOPEZ et al., 2004):

- Reagentes baratos e não-tóxicos;
- Não há limitação à transferência de massa, devido a sua natureza catalítica homogênea;
- Não há nenhuma forma de energia envolvida na catálise;
- O processo envolve uma tecnologia simples.

Entretanto, o uso deste reagente também possui as seguintes desvantagens (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014):

- Desperdício de oxidantes devido à reação com o peróxido de hidrogênio (Equação 15) ou o radical hidroperoxila (Equação 18), ou ainda, seu autoconsumo (Equação 16);

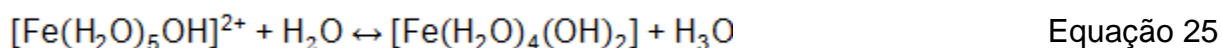
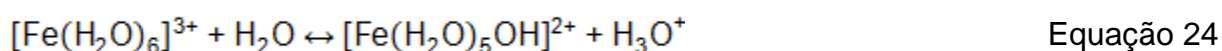
- Perda de íons de ferro durante o período de reação, levando a geração de lodo.

Nesse sentido, se fazem necessários estudos a fim de otimizar as condições de utilização deste reagente minimizando, assim, as desvantagens apresentadas.

3.4.1 Lodo Gerado Pelo Processo Fenton

No processo de Fenton, além da reação de oxidação também ocorrem a coagulação e sedimentação produzindo uma grande quantidade de lodo. A taxa de degradação da matéria orgânica aumenta diretamente com a concentração de íons ferrosos, devido à geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Entretanto, além da reação de oxidação, coagulação e sedimentação, também fazem parte do processo de Fenton devido à ação coagulante dos íons de ferro, levando à formação de lodo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; JULIO et al., 2006; NEYENS; BAEYENS, 2003).

A redução de Fe^{3+} oxidado na formação do $\bullet\text{OH}$ para Fe^{2+} (Equação 16) é mais lenta que a conversão do Fe^{2+} em Fe^{3+} . Tal fenômeno leva à geração de lodo por coagulação química, durante a etapa de neutralização do pH ao término do período de reação devido à formação de complexos hidróxido-férricos (Equações 24 e 25) (NEYENS; BAEYENS, 2003; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



A matéria orgânica presente no meio pode ser removida por coagulação a partir da formação de complexos solúveis a partir das reações dos cátions metálicos com as moléculas orgânicas de alto peso molecular, pela formação de colóides precipitáveis de íons metálicos-matéria orgânica, ou ainda por adsorção da matéria orgânica e/ou dos complexos matéria orgânica-íons metálicos em precipitados de hidróxidos metálicos. A predominância das reações de oxidação ou coagulação são dadas em função da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DENG, 2007; JULIO et al., 2006; LETTERMAN; YACOUMI, 2011; MARAÑÓN et al., 2010; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

O lodo proveniente de coagulantes férricos é um líquido não-newtoniano, gelatinoso, com fração sólida constituída por hidróxido de ferro, partículas inorgânicas, colóides de cor e outros resíduos orgânicos. Sua aparência depende da concentração de sólidos, conforme apresentado na Tabela 3 (RICHTER, 2001).

Tabela 3 - Aparência do lodo

Concentração de sólidos (%)	Aparência do lodo
0 – 5	Líquido
8 – 12	Esponjoso, semi-sólido
18 – 25	Argila ou barro suave

Fonte: Richter (2001).

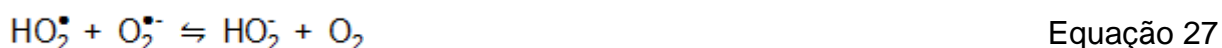
3.4.2 Variáveis Interferentes na Reação de Fenton

Diversos trabalhos apontam uma faixa de pH ótima entre 2,0 e 4,5 (TORRETTA et al., 2017). Em pH elevado, a atividade do reagente de Fenton diminui devido à presença de óxido-hidróxidos de ferro e formação de precipitados de hidróxido de ferro, tornando a oxidação menos eficiente devido à menor presença de íons ferro livre. Já em condições com $\text{pH} < 3$ a eficiência é reduzida devido à existência de espécies de ferro complexadas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogênio que outras espécies. Também pode ocorrer em pH baixo a dissolução do H_2O_2 , formando o íon estável oxônio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, menos reativo com íons ferrosos. Além disso, em pH básico, os radicais hidroxila formados podem reagir com os íons OH^- , bicarbonatos e carbonatos (Equações 11, 12 e 13, respectivamente) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DENG, 2007).

Ghanbarzadeh Lak et al., (2012) observaram que o pH de coagulação também pode interferir na eficiência de remoção de matéria orgânica devido à geração de íons Fe^{3+} cuja solubilidade diminui em pH 8, levando à maior precipitação na forma de oxidróxidos de ferro.

A concentração de H_2O_2 está diretamente relacionada à eficiência de remoção de matéria orgânica. Lipczynska-Kochany; Kochany (2008) observaram que a aplicação de H_2O_2 em excesso pode aumentar a eficiência, pois, além da geração de $\bullet\text{OH}$, podem ser formados agentes redutores como os ânions superóxido

($O_2^{\bullet-}$) (Equação 26) e hidropéroxido (HO_2^{\bullet}) (Equação 27). Entretanto, a superdosagem deste reagente pode tornar este processo oneroso, devido aos mecanismos de destruição dos radicais formados discutidos anteriormente (Equações 15, 17, e 19) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



A reação de Fenton pode iniciar-se lentamente, em baixas temperaturas, devido à elevada energia de ativação necessária. Entretanto, após o aquecimento inicial devido à reação ser exotérmica, rapidamente ocorre a mineralização dos compostos recalcitrantes presentes no lixiviado (ARIMI, 2017; BIGDA, 1995). Zhang, et al (2005) observaram em seu estudo que o aumento de temperatura inicial é benéfico para a remoção de DQO do lixiviado para todos os valores de DQO inicial testados.

No entanto, elevadas temperaturas são prejudiciais durante a coagulação do lodo formado pelo processo de Fenton, devido à formação de flocos pequenos. Este fenômeno dificulta a sedimentação do lodo em temperaturas altas (ARIMI, 2017).

A relação molar H_2O_2/Fe^{2+} tem relação direta com a predominância das reações de coagulação ou sedimentação. Para elevada concentração de ferro presente na reação, predomina o processo de coagulação química (Equações 24 e 25), porém, para maiores valores deste quociente, que indica elevada concentração de peróxido de hidrogênio, as reações de oxidação são favorecidas (AMIRI; SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2016; GHANBARZADEH LAK et al., 2012; LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008; NEYENS; BAEYENS, 2003).

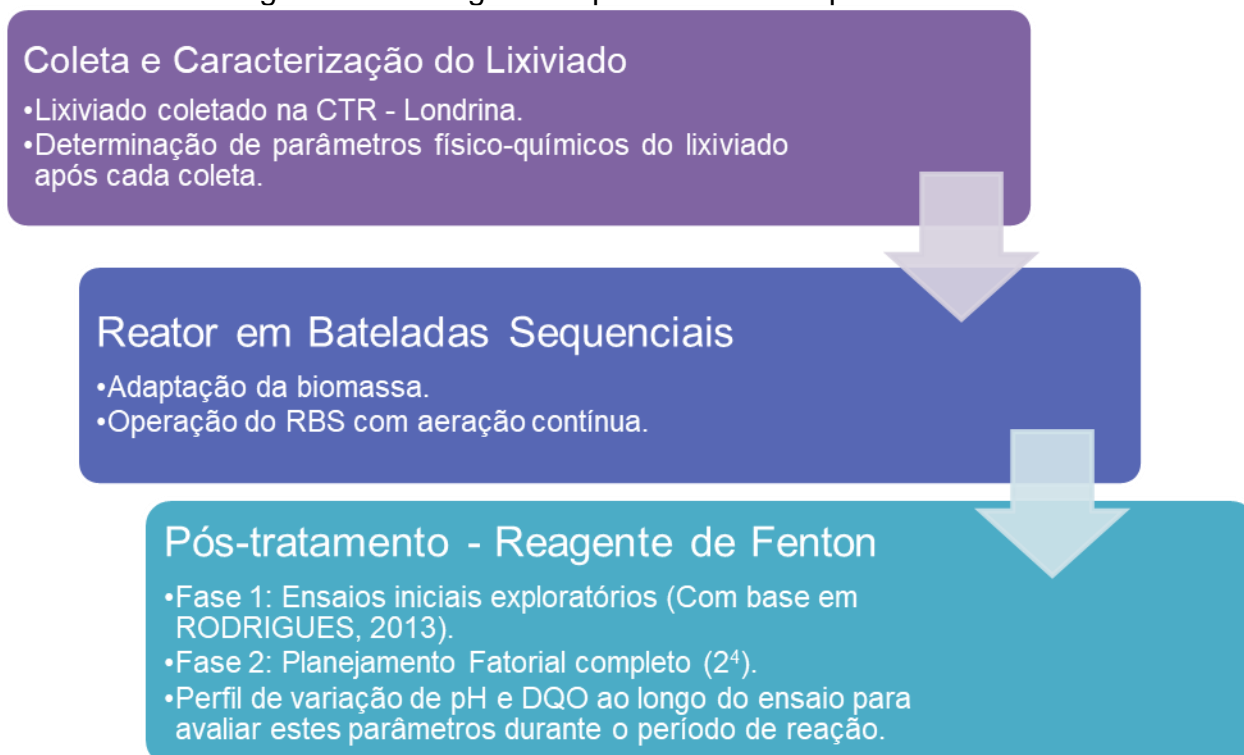
Além disso, a relação molar H_2O_2/Fe^{2+} também pode interferir na sedimentabilidade do lodo. Zhang, et al. (2005) observaram em seu estudo que as características de sedimentabilidade foram excelentes para $H_2O_2/Fe^{2+}=1,5$, piorando para $H_2O_2/Fe^{2+}=2,0$. Isto se deve, possivelmente ao excesso de peróxido de hidrogênio, que, ao decompor-se produz bolhas de oxigênio que dificultam a sedimentação do lodo. Moravia, Lange e Amaral (2011) utilizando uma relação

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=6,0$ confirmaram a péssima sedimentabilidade do lodo gerado, com $\text{IVL} > 300 \text{ mL.g}^{-1}$.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 2 apresenta uma visualização geral de todo o procedimento experimental empregado neste estudo. Cada etapa do processo será detalhada nos itens 4.1 a 4.3.

Figura 2 - Visão geral do procedimento experimental



Fonte: a própria autora

4.1 COLETA DO LIXIVIADO

O lixiviado utilizado nessa pesquisa foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos (CTR) de Londrina, em operação desde 2010. O lixiviado foi coletado no dreno de saída do aterro para as lagoas de armazenamento. Nestas lagoas, o lixiviado é armazenado para posterior transporte e tratamento realizados por empresa terceirizada. Foram realizadas 5 coletas ao longo deste trabalho.

Após cada coleta, foi realizada a caracterização do lixiviado pelos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, ácidos graxos voláteis, nitrogênio amoniacal, Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Série de sólidos. Os procedimentos experimentais utilizados foram retirados do Standard Methods for the Examination of Water &

Wastewater (APHA, 2005). O lixiviado coletado foi armazenado em galões e mantido a temperatura ambiente, no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina.

4.2 PROCESSO BIOLÓGICO

4.2.1 Reator em Bateladas Sequenciais (RBS)

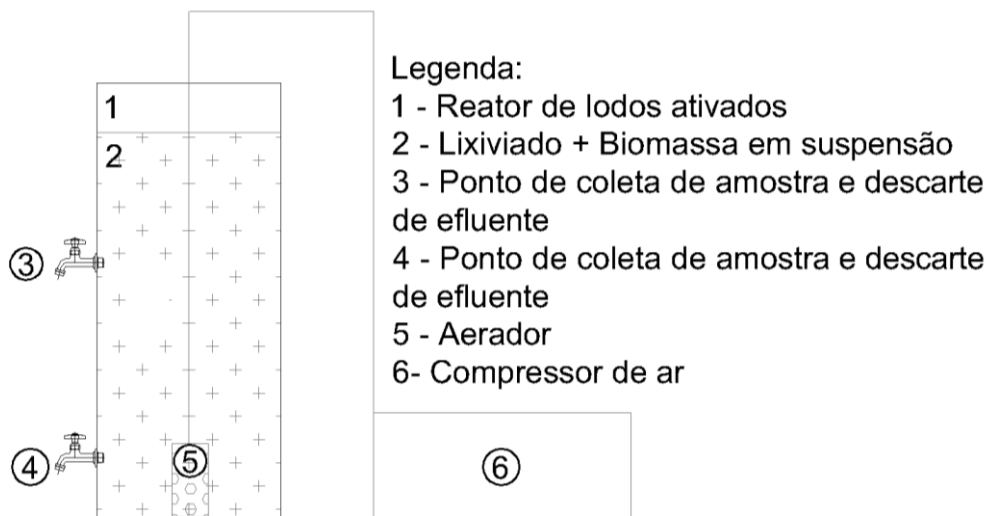
Neste estudo, a primeira etapa do tratamento foi o processo biológico realizado no RBS (

Figura 3) a fim de remover o nitrogênio amoniacal presente em grande quantidade no lixiviado. O RBS foi construído em PVC, com volume de 30 L. Foram adicionados pontos de coleta e descarte de efluente nas alturas correspondentes aos volumes de 20 L.

Na

Figura 3 observa-se a configuração do reator operado com aeração contínua. Nesta fase, a aeração do sistema foi fornecida por um compressor de ar da marca Schulz, modelo MSV 5,2 VL/130. Na extremidade da mangueira do compressor foi adicionado um recipiente em PVC preenchido com brita a fim de manter a mesma posicionada ao fundo além de realizar a difusão das bolhas de ar no interior do reator, além de garantir a mistura da biomassa ao lixiviado devido ao seu posicionamento no fundo do reator.

Figura 3 - Configurações do reator em bateladas sequenciais



Fonte: A própria autora

4.2.2 Adaptação da biomassa

O inóculo utilizado para dar partida ao sistema foi o lodo da lagoa de armazenamento do CTR, sob aeração contínua juntamente com o lixiviado na proporção de 5 L de lodo e 15 L de lixiviado, a fim de proporcionar a adaptação do lodo ao efluente e às condições de operação. Durante o período de adaptação foi monitorada a alcalinidade da mistura lodo mais lixiviado até sua concentração decrescesse, indicando a ocorrência do processo de nitrificação.

Depois de 20 dias de adaptação, observou-se que o processo de nitrificação ocorreu em pequena intensidade. Também foi observado por microscopia ótica a presença de poucos microrganismos ativos. Então, foram retirados 5 L de lixiviado do reator e adicionados 5 L de efluente de um reator de leito estruturado com aeração intermitente utilizado no tratamento de efluente de ração animal, no qual havia sido observada a presença de organismos indicadores de nitrificação. Para evitar a perda de sólidos o compressor de ar foi desligado por 1 hora para que os sólidos sedimentassem e fosse retirado apenas lixiviado sobrenadante do reator.

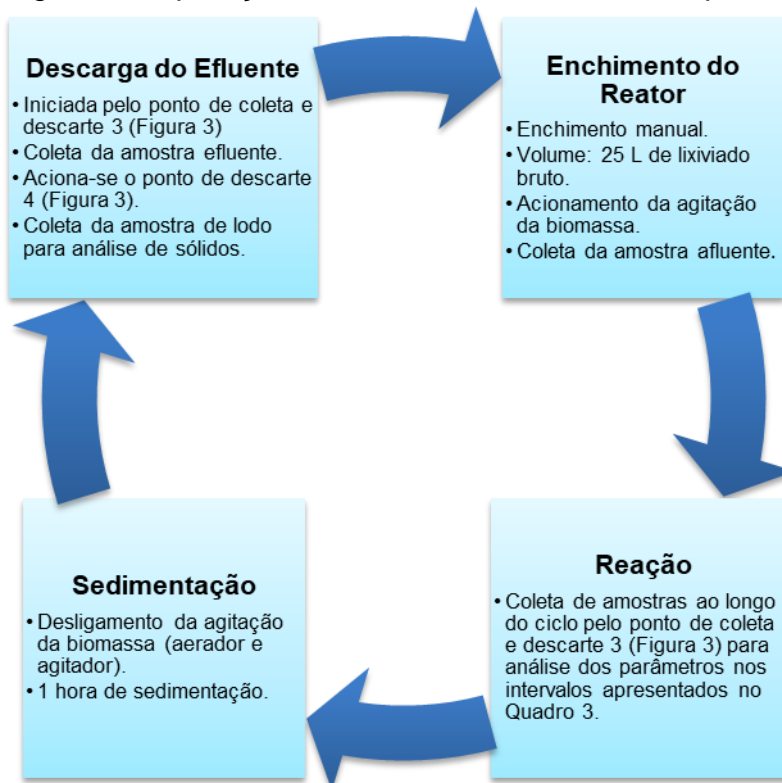
Após 56 dias de adaptação observou-se a estabilização da DQO e o aumento da eficiência de nitrificação, indicando o desenvolvimento da biomassa, que foi confirmado pela observação do lodo em microscopia ótica. Também foi

observada a existência de grande quantidade de sólidos inertes no reator devido ao lodo inicial. Então, da mesma forma que foi descrita anteriormente, foram retirados 5 L de líquido sobrenadante e adicionados 5 L de líquido bruto.

Depois de 77 dias, tendo sido observada a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal deu-se início à operação do reator. O compressor foi desligado por 1 hora para sedimentação do lodo. Foi retirado todo o material granular inerte do reator que havia se acumulado ao fundo do reator. Foram mantidos 5 L de lodo e adicionados 25 L de líquido para dar início a primeira batelada, que serviu como teste para definir o tempo de duração das bateladas (baseado na remoção de nitrogênio amoniacal) bem como a frequência de monitoramento dos parâmetros físico-químicos (Quadro 3) ao longo da operação do reator. O TDH da primeira batelada foi de 14 dias, já para as demais bateladas foi de 7 dias.

4.2.3 Operação do reator

Figura 4 - Operação do Reator em Bateladas Sequenciais



Fonte: a própria autora

A coleta das amostras afluentes e efluentes, bem como das amostras intermediárias ao longo de cada batelada foram realizadas através do ponto de coleta 3 (Figura 3). Abria-se a torneira, então descartava-se a amostra inicial, e, só então, coletava-se a amostra a ser analisada. O procedimento de operação do RBS em cada ciclo está descrito no fluxograma apresentado na Figura 4. O lixiviado descartado do RBS foi armazenado em tanques de 150 L, em temperatura ambiente, para passar pelo tratamento Físico-Químico. Os parâmetros monitorados ao longo dos ciclos, bem como a frequência de monitoramento estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros físico-químicos utilizados para monitoramento do reator em bateladas sequenciais

Parâmetro	Método (APHA, 2005)	Frequência de Monitoramento
pH	4500-H-B	3x por semana
Alcalinidade	2320 B	3x por semana
Ácidos Graxos Voláteis	5560 C	Início e fim da batelada
Nitrogênio Amoniacal	4500-NH ₃ B/C	3x por semana
Nitrogênio Kjeldahl Total	4500 – Norg/ 4500-NH ₃ C Kjeldahl	Início e fim da batelada
DQO	5220 D	3x por semana
Série de Sólidos	2540 B	Início e fim da batelada

Fonte: a própria autora.

4.3 PÓS-TRATAMENTO COM REAGENTE DE FENTON

4.3.1 Procedimento Experimental

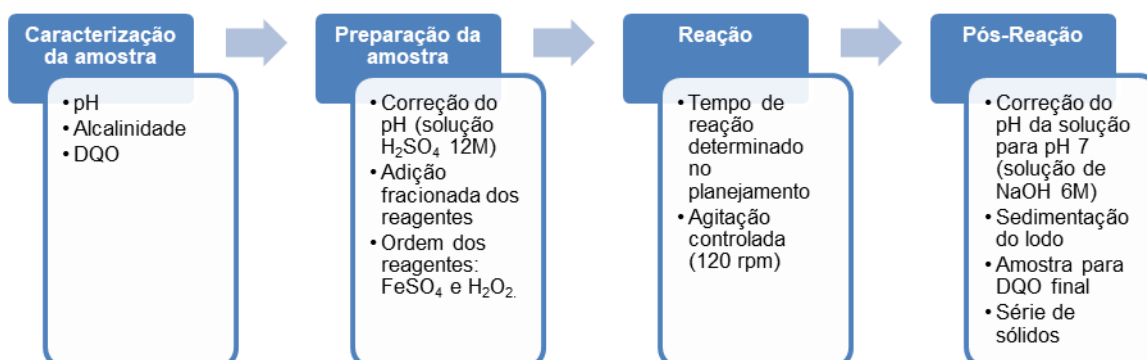
O tratamento com o Reagente de Fenton foi realizado em escala de bancada, utilizando um equipamento Jar-teste da marca Nova Ética. Em todos os

ensaios foram utilizados 1L de lixiviado. Além disso, todos os testes foram realizados em duplicata. O procedimento experimental seguido está apresentado na Figura 5.

Conforme apresentado na Figura 5, a adição dos reagentes H_2O_2 e $Fe(SO_4).7H_2O$ foi fracionada em 3 partes. Este fracionamento foi realizado a fim de minimizar a formação de espuma provocada pela liberação de O_2 e CO_2 na reação entre a matéria orgânica presente no meio e os reagentes, bem como promover uma melhor distribuição da dosagem dos reagentes (RODRIGUES, 2013).

A ordem dos reagentes também é considerada um fator importante, sendo adicionado inicialmente o sulfato ferroso, e logo após o peróxido de hidrogênio, a fim de diminuir a intensidade das reações iniciais, bem como a formação de espuma. A reação foi realizada com agitação controlada, em média 120 rpm em todas as etapas.

Figura 5 - Procedimento experimental do tratamento do lixiviado utilizando reagente de Fenton



Fonte: a própria autora.

Ao fim do período de reação e neutralização das amostras, o conteúdo do jarro foi homogeneizado e cuidadosamente vertido em provetas de 1L para verificação do volume final de lodo a partir da interface sólido-líquido.

Após o término da sedimentação foram coletadas amostras do sobrenadante para realização do ensaio de DQO final. Por fim, lodo e sobrenadante foram homogeneizados e foram coletadas amostras para sólidos totais e sólidos em suspensão.

Foi realizado o cálculo do IVL (Índice Volumétrico de Lodo) seguido pela classificação a partir da sedimentabilidade conforme valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da Sedimentabilidade a partir do IVL

Sedimentabilidade	IVL (mL.g ⁻¹)
Ótima	0 – 50
Boa	50 – 100
Média	100 – 150
Ruim	200 – 300
Péssima	> 300

Fonte: Von Sperling (1997)

4.3.2 Planejamento Experimental

A aplicação do reagente de Fenton no lixiviado efluente ao tratamento biológico foi dividida nas Fases I e II. A Fase I consistiu em um estudo exploratório no qual foram avaliados os melhores resultados de remoção de DQO obtidos por Rodrigues (2013). Na Fase IA, a geração de lodo foi quantificada apenas pelo volume restante ao fim do ensaio de sedimentação. A partir da Fase IB foram avaliados também o Índice Volumétrico de Lodo (IVL) e a concentração de sólidos gerada em cada ensaio. Nesta etapa, o tempo de reação foi mantido constante em 120 minutos. A Tabela 5 apresenta as condições dos ensaios na Fase IA e IB.

Tabela 5 - Condições estudadas na Fase I

Fase	Condição operacional	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mmol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	pH inicial	Número de dosagens
IA	1	480	80,00	6,0	3,5	3
	2	255	25,50	10,0	3,5	3
	4	143	35,75	4,0	2,8	4
	5	143	17,87	8,0	2,8	2
	6	255	25,5	10,0	Natural	3
IB	7	255	10,00	25,5	Natural	3
	8	143	17,88	8,0	2,8	2
	9	480	19,20	25,0	3,5	3
	10	480	38,40	12,5	3,5	3

Fonte: A própria autora

Tabela 6 - Níveis das variáveis independentes da Fase II

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
X1 = [H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	40	260	480
X2 = [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	6	13	20
X3 = Tempo (min)	30	75	120
X4 = pH	2	5	8

Fonte: a própria autora

A partir dos resultados Fase I e da revisão de literatura foram definidas as variáveis independentes bem como as variáveis resposta para o planejamento estatístico. Na Fase II foi realizado um planejamento fatorial completo 2⁴. Os níveis das variáveis independentes (fatores) estão apresentados na Tabela 6, resultando nas condições operacionais apresentadas na Tabela 7. As variáveis resposta Y1, Y2 e Y3 avaliadas, respectivamente foram: Eficiência de remoção de DQO (%), Concentração de sólidos totais (mg.L⁻¹), e ReMOL (g.L⁻¹) (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo), sendo este índice proposto por Amiri e Sabour (2014) e dado pela Equação 28.

$$\text{ReMOL} = \frac{\text{DQO removida (g)}}{\text{volume de lodo produzido (L)}} \quad \text{Equação 28}$$

Tabela 7 – Condições estudadas na Fase II para as variáveis resposta Y1 (Eficiência de remoção de DQO, Y2 (Sólidos totais) e Y3 (Remoção de matéria orgânica por lodo – ReMOL)

Ponto	Parâmetros codificados				Valores de cada parâmetro			
	X1	X2	X3	X4	X1	X2	X3	X4
	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	pH	Tempo	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Tempo (min)	pH
1	-	-	-	-	40	6	30	2
2	+	-	-	-	480	6	30	2
3	-	+	-	-	40	20	30	2
4	+	+	-	-	480	20	30	2
5	-	-	+	-	40	6	120	2

6	+	-	+	-	480	6	120	2
7	-	+	+	-	40	20	120	2
8	+	+	+	-	480	20	120	2
9	-	-	-	+	40	6	30	8
10	+	-	-	+	480	6	30	8
11	-	+	-	+	40	20	30	8
12	+	+	-	+	480	20	30	8
13	-	-	+	+	40	6	120	8
14	+	-	+	+	480	6	120	8
15	-	+	+	+	40	20	120	8
16	+	+	+	+	480	20	120	8
17	0	0	0	0	260	13	75	5
18	0	0	0	0	260	13	75	5
19	0	0	0	0	260	13	75	5

Fonte: a própria autora

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental definido no item 4.3.2 foram analisados no software Statística 7, através do qual será realizada a ANOVA (*Analysis Of Variance*). Este teste visa avaliar as hipóteses a partir da decomposição da variabilidade total dos dados em partes componentes, comparando os vários elementos desta decomposição (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). O teste de hipóteses foi utilizado para verificar quais fatores e interações eram significativos para as variáveis respostas conforme as Tabelas 15, 17 e 19. A variável ou interação é significativa quando o p-valor obtido é inferior ao nível de significância α estabelecido, neste trabalho $\alpha = 0,05$, e também quando F -calculado é maior que o $F(v_1, v_2, \alpha)$.

Além disso, será obtido o modelo de regressão para cada uma das três variáveis resposta estudadas, bem como a significância deste modelo. Barros Neto; Scarminio; Bruns (2001) indicam como critério de avaliação do modelo se F -calculado $\geq 10 F(v_1, v_2, \alpha)$.

4.3.3 Perfil de remoção de DQO e pH

Após a realização dos ensaios do planejamento experimental (Fase II), foram selecionadas duas condições operacionais nas quais o reagente de Fenton apresentou maior remoção de DQO, em pH 2 e 8, para avaliar o perfil de remoção de DQO e o pH durante o período do ensaio.

Este ensaio foi realizado conforme o procedimento descrito na Figura 5. Para as duas condições operacionais selecionadas o ensaio foi realizado em

duplicata. Foram coletadas amostras inicial e final de DQO, além de três amostras durante o tempo de reação, sempre na metade dos intervalos entre as adições dos reagentes. A partir dos dados obtidos nestas coletas foram plotados gráficos com os dados de pH e DQO total ao longo do tempo de reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Foram realizadas 05 coletas de lixiviado ao longo deste estudo. A caracterização do lixiviado coletado está apresentada nas Tabelas 8 e 9. Comparando os dados das Tabelas 8 e 9 com os das Tabelas 1 e 2, observa-se que os parâmetros se enquadram nas características de lixiviado na fase metanogênica de biodegradação dos resíduos no aterro, em que se destacam, principalmente, sua elevada alcalinidade, concentração de N-amoniacoal, baixa relação DBO₅/DQO. Nas coletas realizadas entre junho de 2016 e outubro de 2017 observa-se que o lixiviado coletado apresentou pH entre 7,72 e 9,03, tais valores são próximos aos observados na

Tabela 2 (6,9 a 8,8). A alcalinidade e o NKT também atingiram valores superiores ao máximo observado para estes parâmetros na

Tabela 2 (13500 mg.L⁻¹).

Tabela 8 - Caracterização do lixiviado bruto em função dos parâmetros: pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGV), NKT, N-amoniacoal, DBO e DQO

Coleta	Data	pH	Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	AGV (mg.L ⁻¹)	N-NKT (mg.L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO/DQO
1	08/06/2016	7,72	6620	2150	1843	1633	197	8624	0,02
2	25/10/2016	8,15	11261	1187	1185	968	218	8483	0,03
3	11/03/2017	7,99	14459	4279	2395	2184	411	15100	0,03
4	22/05/2017	9,03	13766	2285	**	**	**	7475	**
5	16/10/2017	8,02	14223	2991	3238	2388	733	5100	0,14

** Parâmetros não determinados para esta coleta

Fonte: a própria autora (2018)

Tabela 9 - Caracterização do lixiviado coletado - Série de Sólidos

Coleta	Data	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSF (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
1	08/06/2016	11287	7745	3542	**	**	**
2	25/10/2016	6566	4221	2345	423	113	310
3	11/03/2017	33715	11153	22562	1345	140	1205
4	22/05/2017	13702	8647	5055	635	153	482

5 16/10/2017 18558 11397 7161 1615 805 810

** Testes não realizados para esta coleta

Fonte: a própria autora (2018)

Tabela 10 - Dados meteorológicos do dia das coletas e dos períodos de 5 e 15 dias anteriores às coletas

Data da coleta	No dia da coleta				5 dias anteriores		Média 15 dias anteriores	
	Temperatura (°C)			Precipitação (mm)	Temperatura média (°C)	Precipitação acumulada (mm)	Temperatura (°C)	Precipitação (mm)
	Máx	Mín	Méd					
08/06/2016	18,8	6,4	11,5	0,0	16,0	92,0	16,9	204,2
25/10/2016	23,6	19,0	21,4	33,5	24,5	95,0	24,5	154,9
11/03/2017	33,2	20,4	26,5	2,4	26,3	2,4	18,1	56,3
22/05/2017	24,6	15,0	19,3	31,6	17,8	165,4	19,4	172,2
16/10/2017	30,2	15,6	22,6	0,0	24,9	3,2	22,8	99,4

Fonte: Instituto Agrônômico do Paraná (2018)

Na Coleta 1 foi observado o menor valor de pH e a menor concentração de alcalinidade, bem como a menor concentração de sólidos. Observando a Tabela 10 nota-se que nesta coleta também não houve precipitação no dia da coleta, porém, nos 15 dias anteriores houve a maior precipitação, o que auxiliou na diluição do lixiviado gerado. Nas coletas 3 e 5 foram observadas as maiores concentrações dos parâmetros avaliados e também de sólidos. Observa-se que estas coletas foram realizadas em um período seco e quente.

5.2 REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS (RBS)

Foram realizadas 10 bateladas, nas quais o sistema foi operado com aeração contínua. O TDH da primeira batelada foi de 14 dias e das demais foram de 7 dias. Os dados da Tabela 11 mostram os resultados médios obtidos ao longo da operação do sistema.

A faixa de valores de pH observada para o afluente e efluente no RBS (Tabela 11) compreende a faixa indicada por Metcalf & Eddy (2003) para que os processos de remoção de nitrogênio ocorram. Em duas bateladas, o pH efluente aumentou em relação ao afluente, possivelmente devido à perda de CO₂ como consequência da aeração. Por outro lado, de acordo com os dados da Tabela 11, a alcalinidade do efluente diminuiu em relação ao afluente, indicando que houve consumo da mesma. Esta redução se deve, principalmente ao consumo de 8,64

mgHCO₃⁻/mgNH₄⁺ oxidado (WISZNIOWSKI et al., 2006). Entretanto, o decréscimo na alcalinidade observado foi inferior ao consumo requerido pelo processo de nitrificação, o que pode ser justificado pelo consumo dos ácidos graxos voláteis presentes no meio. A eficiência de remoção de NKT foi inferior à obtida em outros estudos. Yabroudi; Morita; Alem (2013) obtiveram em seu estudo eficiência de 99% de remoção de N-amoniacoal mantendo o pH de reação em 7,5. Os demais processos presentes no ciclo do nitrogênio não puderam ser avaliados devido a problemas na realização dos testes de nitrito e nitrato.

A eficiência média de remoção de DQO foi inferior a 20% como apresentado na Tabela 11, o que já era esperado devido à baixa biodegradabilidade do lixiviado, justificando assim a necessidade de um pós-tratamento (BUTKOVSKYI; JÖNSSON, 2010; WISZNIOWSKI et al., 2006).

Tabela 11 – Caracterização do lixiviado afluente e efluente do processo biológico e eficiências de remoção de nitrogênio e DQO

Parâmetro	Afluente	Efluente	Eficiência de remoção (%)
pH	7,8 – 8,7	6,5 – 9,1	
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	7737 ± 2324	1435 ± 1675	
NKT (mg.L ⁻¹)	1397 ± 333	330 ± 107	75,2 ± 8,9
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	1109 ± 428	439 ± 550	67,5 ± 36,1
AGV (mg.L ⁻¹)	380 ± 183	165 ± 59	
DQO _T (mg.L ⁻¹)	4241 ± 874	3431 ± 929	15,6 ± 28,0
DQO _F (mg.L ⁻¹)	2685 ± 621	2256 ± 488	17,2 ± 15,2
ST (mg.L ⁻¹)	12312 ± 2096	10642 ± 4184	
STV (mg.L ⁻¹)	3728 ± 1427	3585 ± 851	
STF (mg.L ⁻¹)	8631 ± 2862	8494 ± 1532	
SST (mg.L ⁻¹)	4399 ± 2200	933 ± 800	
SSV (mg.L ⁻¹)	2075 ± 1069	505 ± 406	
SSF (mg.L ⁻¹)	2337 ± 1292	384 ± 197	

Fonte: a própria autora

5.3 REAGENTE DE FENTON

5.3.1 Fase I

A Fase I deste estudo está subdividida em Fase IA e Fase IB, como descrito no item 4.3.2. Nesta Fase foi realizado um estudo exploratório das combinações de parâmetros interferentes na reação de Fenton. Na Fase IA, a única resposta avaliada foi a eficiência de remoção de DQO. Na Fase IB, além da eficiência de remoção de DQO, também foram avaliadas algumas características do

lodo gerado, como o IVL e a concentração de sólidos totais. A partir dos resultados obtidos, foi calculado o índice ReMOL (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo).

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da eficiência de remoção de DQO obtidos na Fase IA, bem como as condições operacionais de cada ensaio. Os Ensaio 1 e 2 foram realizadas em triplicata. A análise de variância dos resultados de eficiência de remoção de DQO, com nível de significância de 5% não apontou diferença significativa entre os Ensaio.

Na Fase IA não foi avaliada a sedimentabilidade do lodo, porém foi observado, ao término do Ensaio 5, no qual foi utilizada menor dosagem de ferro e relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$, que o lixiviado apresentava elevada turbidez e que os flocos formados eram muito pequenos e leves, dificultando assim a sua sedimentação. Em seus estudos, Moravia, Lange e Amaral (2011) e Zhang, et al. (2005) observaram que, quanto maior a relação molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, pior é a sedimentabilidade do lodo, como confirmado neste estudo.

Tabela 12 - Eficiência de remoção de DQO na Fase IA

Ensaio	pH inicial	$[H_2O_2]$ (mmol.L ⁻¹)	$[Fe^{2+}]$ (mmol.L ⁻¹)	$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	DQO inicial (mgO ₂ /L)	DQO final (mgO ₂ /L)	Eficiência (%)	Eficiência média (%)
1	3,5	480,0	80,0	6	2238	283	87,4	
1	3,5	480,0	80,0	6	2238	305	86,4	89,8
1	3,5	480,0	80,0	6	1113	48	95,7	
2	3,5	255,0	25,5	10	2238	566	74,7	
2	3,5	255,0	25,5	10	2238	610	72,7	80,3
2	3,5	255,0	25,5	10	1113	73	93,4	
4	3,5	143,0	35,8	4	6206	948	84,7	
4	3,5	143,0	35,8	4	6206	1266	79,6	82,2
5	3,5	143,0	17,9	8	3488	854	75,5	
5	3,5	143,0	17,9	8	3488	623	82,1	78,8

Fonte: a própria autora

Os resultados da Fase IA serviram como base para definir as condições experimentais da Fase IB. Nesta Fase, foram avaliados não apenas a eficiência de remoção de DQO, como também, alguns parâmetros do lodo gerado (volume de lodo gerado, IVL e ReMOL). Os resultados da Fase IB estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados obtidos na Fase IB

Ensaio	pH inicial	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mmol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	DQO inicial (mg.L ⁻¹)	DQO final (mg.L ⁻¹)	Ef. Rem. DQO (%)	IVL (mL.g ⁻¹)	Vol. lodo (mL)	ReMOL (g.L ⁻¹)
6	8,0	255	25,5	10,0	3644	173	95,3	186	180	19,3
6	8,0	255	25,5	10,0	3644	360	90,1	128	170	19,3
7	8,0	255	10,0	25,5	2863	1154	59,7	ND	ND	ND
7	8,0	255	10,0	25,5	2863	1085	62,1	ND	ND	ND
8	2,8	143	17,9	8,0	3425	648	81,1	269	315	9,10
8	2,8	143	17,9	8,0	3425	635	81,5	ND	290	9,96
9	3,5	480	19,2	25,0	3425	473	86,2	276	295	15,1
9	3,5	480	19,2	25,0	3425	435	87,3	303	230	13,0
10	3,5	480	38,4	12,5	3238	366	88,7	115	335	8,57
10	3,5	480	38,4	12,5	3238	360	88,9	135	365	7,88

Fonte: a própria autora

Como observado na Tabela 13, a maior eficiência de remoção de DQO foi obtida no Ensaio 6, com relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 10. Além disso, também foi obtido o menor volume de lodo. Biglarijoo et al. (2016) e Amiri e Sabour, (2014) apontam que a remoção de matéria orgânica pelo reagente de Fenton nestas condições ocorre predominantemente a partir de sua oxidação realizada pelos radicais hidroxila. Isto pode ser confirmado a partir da análise da ReMOL (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo). Elevados valores desta variável indicam menor geração de lodo por massa de DQO removida. Nesta fase (IB) o maior valor obtido para ReMOL ocorreu justamente no Ensaio 6 (ReMOL média = 19,30 g.L⁻¹). O lodo gerado neste ensaio apresentou sedimentabilidade média (Tabela 4) (VON SPERLING, 1997). Entretanto, deve-se observar que a classificação da sedimentabilidade apresentada por Von Sperling (1997) é para lodo de origem biológica, não de origem química.

No Ensaio 7 observou-se a formação de flocos muito pequenos e leves que permaneceram em suspensão por um período superior a 60 minutos, não formando interface lodo/sobrenadante que possibilitasse a determinação do volume ocupado pelo lodo, também impedindo o cálculo dos índices IVL e ReMOL. As condições operacionais deste ensaio foram as mesmas do Ensaio 6, exceto pela concentração de Fe²⁺ e, conseqüentemente, a relação [H₂O₂]/[Fe²⁺]. Comparando a

eficiência dos Ensaios 6 e 7 apresentadas na Tabela 13, observa-se que a baixa dosagem de ferro afetou a remoção de DQO, o que pode ter ocorrido por dois motivos: a elevada relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ou o pH elevado. No primeiro caso, a elevada relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ fez com que predominassem as reações de oxidação sobre a coagulação, entretanto a concentração dos íons de ferro presentes pode não ter sido suficiente para a geração de $\bullet OH$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010). No segundo, em elevado pH os íons carbonato e bicarbonato também competem pelos $\bullet OH$ gerados, diminuindo a eficiência da oxidação (Equações 12 e 13) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

A eficiência de remoção de DQO do Ensaio 8 foi em torno de 81%. Em $pH < 3$ a taxa de reação diminui devido a formação de complexos de ferro como $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ que reagem lentamente com o H_2O_2 diminuindo assim a formação de radical $\bullet OH$. Além disso, o pH mais baixo também pode favorecer a formação do íon estável oxônio a partir do H_2O_2 , reduzindo a quantidade de peróxido de hidrogênio disponível para a formação do radical $\bullet OH$ (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; DENG, 2007). A maior proporção de ferro em relação ao peróxido ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$), bem como a formação de complexos de ferro podem ter favorecido a coagulação em detrimento da oxidação, como pode ser observado pelos valores de volume de lodo gerado e do ReMOL. A ReMOL obtida (Tabela 13) foi a segunda menor desta Fase. Amiri e Sabour (2014) e Biglarijoo et al. (2016) também observaram em seus estudos que valores elevados de pH favorecem maior geração de lodo, bem como maior índice ReMOL. A sedimentabilidade do lodo gerado no Ensaio 8 (Tabela 13) se enquadra na classificação ruim (Tabela 4) (VON SPERLING, 1997).

Nos Ensaios 9 e 10 foram utilizados valores de pH inicial de 3,5 e concentração de H_2O_2 iguais ($480,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). Nestes ensaios foram avaliadas duas relações molares $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$: 25,0 e 12,5 respectivamente, nos quais foram obtidos valores próximos de eficiência de remoção de DQO (média de 86,8% para o Ensaio 9 e 88,8% para o ensaio 10). Também foi observado maior volume gerado de lodo no Ensaio 10, em que foi utilizada menor relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (12,5), isto é, a maior quantidade de Fe^{2+} em relação ao H_2O_2 , do que no Ensaio 9, cuja relação era maior (25,0). Além disso, apesar do maior volume de lodo no Ensaio 10, este apresentou sedimentabilidade média (IVL médio 125 mL.g^{-1}) (Tabela 4), enquanto o Ensaio 9 apresentou sedimentabilidade ruim (IVL médio 290 mL.g^{-1}).

5.3.2 Fase II

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental definido no item 4.3.2 foram analisados no software Statistica 7, os quais serão discutidos nos itens 5.3.2.1 a 5.3.2.3 para cada uma das 3 variáveis resposta avaliadas: Eficiência de remoção de DQO, sólidos totais ao fim da reação e o índice ReMOL (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo).

A ANOVA (*Analysis Of Variance*) testa as hipóteses a partir da decomposição da variabilidade total dos dados em partes componentes, comparando os elementos desta decomposição (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). O teste de hipóteses foi utilizado para verificar quais fatores e interações eram significativos para as variáveis respostas conforme as Tabelas 15, 17 e 19.

A variável ou interação é significativa quando o p-valor obtido é inferior ao nível de significância α estabelecido, neste trabalho $\alpha = 0,05$, e também quando F-calculado é maior que o $F(v_1, v_2, \alpha)$.

5.3.2.1 Eficiência de remoção de DQO (Y1)

A eficiência de remoção de DQO obtida em cada condição operacional está apresentada na Tabela 14. A partir da eficiência média de remoção de DQO, observa-se que o tratamento com reagente de Fenton apresentou eficiência satisfatória, com destaque para as Condições 2, 8 e 14 as quais obtiveram eficiências próximas a 90%. A Condição 14 atingiu 85% de eficiência de remoção de DQO com pH inicial básico antes da adição da fonte de Fe^{2+} e H_2O_2 , enquanto condição 11 não apresentou remoção de DQO. A relação entre os fatores X1, X2, X3 e X4 sobre a eficiência de remoção de DQO serão discutidos a seguir.

Tabela 14 - DQO inicial, final e eficiência média de remoção de DQO

Condição operacional	X1	X2	X3	X4	DQO inicial	DQO final (mg.L ⁻¹)		Eficiência média de remoção de DQO (%)
	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Tempo	pH	(mg.L ⁻¹)	J1	J2	
1	40	6	30	2,0	5944	1833	1501	72%
2	480	6	30	2,0	5944	414	858	89%
3	40	20	30	2,0	5944	1883	1745	69%
4	480	20	30	2,0	2045	658	683	67%
5	40	6	120	2,0	2506	1339	995	53%
6	480	6	120	2,0	2506	501	514	80%
7	40	20	120	2,0	2506	1320	1126	51%
8	480	20	120	2,0	3601	489	464	87%
9	40	6	30	8,0	2045	1620	1664	20%
10	480	6	30	8,0	2045	551	476	75%
11	40	20	30	8,0	2103	2095	2220	0%
12	480	20	30	8,0	2103	889	920	57%
13	40	6	120	8,0	3601	1626	1614	55%
14	480	6	120	8,0	2595	439	320	85%
15	40	20	120	8,0	2595	1908	2133	22%
16	480	20	120	8,0	2595	883	639	71%
17	260	13	75	5,0	3608	783	764	79%
18	260	13	75	5,0	3608	701	751	80%
19	260	13	75	5,0	3608	789	858	77%
							Média	63%
							Desvio Padrão	25%

Fonte: a própria autora.

Na Tabela 15 observa-se que as variáveis independentes que foram significativas para a remoção de DQO foram: X1, X2 e X4 e, também, observa-se o efeito destas variáveis sobre a eficiência de remoção de DQO. Os valores em negrito indicam as variáveis e interações significativas ($F_{\text{calculado}} > F(v_1, v_2, \alpha)$ e $p\text{-valor} \leq 0,05$). O modelo de regressão ajustado para a variável resposta Eficiência de remoção de DQO é dado pela Equação 29.

$$Y1 = 62,62 + 16,74 X1 - 6,55 X2 + 3,42 X3 - 11,51 X4 + 7,12 X1X4 - 4,08 X2X4 +$$

$$6,77 X3X4 + 2,84 X1X2X3 + 1,88 X1X2X4 - 4,99 X1X3X4 - 2,47 X2X3X4 \text{ Equação 29}$$

O coeficiente de determinação (R^2) indica a relação entre os valores previstos pelo modelo e os resultados experimentais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O valor de R^2 obtido para a variável Y1 foi de 0,9047, ou seja, 90,47% dos valores observados são explicados pelo modelo. A Figura 6 apresenta a relação entre os resultados experimentais de eficiência de remoção de DQO,

representado pelos pontos azuis e o modelo ajustado, representado pela linha vermelha e observa-se a convergência dos valores observados em relação ao modelo.

Tabela 15 - Análise de variância e efeitos para a variável eficiência de remoção de DQO (Y1)

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	F-calculado	F(v ₁ , v ₂ , α)	p-valor	Efeitos
X1 ([H ₂ O ₂])	8968,51	1	8968,513	663,93		0,000000	33,4823
X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺])	1371,18	1	1371,183	101,51		0,000000	-13,0919
X3 (Tempo)	373,59	1	373,589	27,66		0,000033	6,8336
X4 (pH)	4238,93	1	4238,933	313,81		0,000000	-23,0188
X1:X2	11,23	1	11,233	0,83		0,372167	1,1850
X1:X3	23,49	1	23,490	1,74		0,201472	1,7136
X1:X4	1621,02	1	1621,023	120,00	4,32	0,000000	14,2347
X2:X3	46,07	1	46,067	3,41		0,078930	2,3997
X2:X4	531,64	1	531,644	39,36		0,000003	-8,1520
X3:X4	1466,32	1	1466,320	108,55		0,000000	13,5385
X1:X2:X3	257,54	1	257,537	19,06		0,000271	5,6738
X1:X2:X4	113,53	1	113,528	8,40		0,008583	3,7671
X1:X3:X4	797,24	1	797,237	59,02		0,000000	-9,9827
X2:X3:X4	194,47	1	194,472	14,40		0,001061	-4,9304
Falta de ajuste	1825,04	2	912,518	67,55	3,47	0,000000	
Erro puro	283,67	21	13,508				
Soma dos Quadrados Totais	22123,48	37					

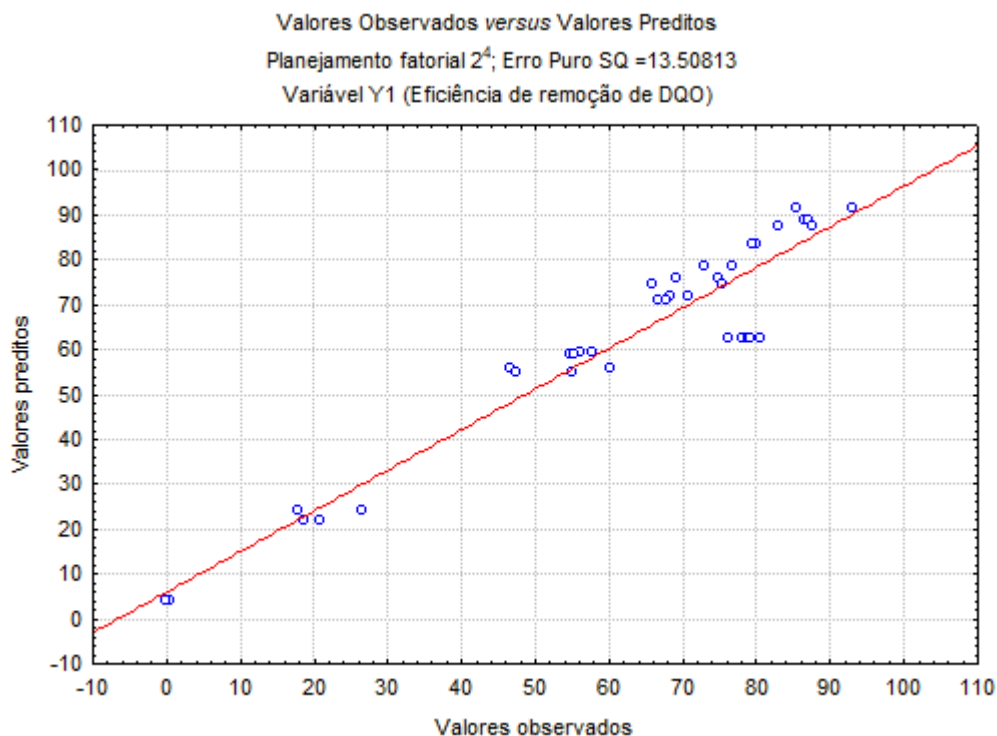
Fonte: a própria autora

Do menor nível (40 mmol.L⁻¹) para o maior (480 mmol.L⁻¹) do fator X1, a eficiência aumentou aproximadamente 34%. Conforme apresentado na Tabela 15, este foi o fator que apresentou maior impacto sobre a eficiência de remoção de DQO dentre os fatores analisados. A concentração de H₂O₂ está diretamente ligada a quantidade de •OH gerada para oxidação da matéria orgânica (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NEYENS; BAEYENS, 2003).

O fator X2 (relação molar: [H₂O₂]/[Fe²⁺]) apresentou efeito negativo, ou seja, do menor nível (6) para o maior (20) a eficiência de remoção de DQO caiu cerca de 13%. Este resultado indica a importância da concentração de Fe²⁺ não apenas na redução do H₂O₂ (Equação 14), como também nas reações de coagulação química descritas pelas Equações 24 e 25. Biglarijoo et al. (2016) estudando uma faixa de variação um pouco mais ampla para a relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] (4 a 20) observaram que a eficiência de remoção de DQO aumentou da menor para a maior relação molar dos reagentes. Esta diferença nos resultados pode ser explicada pela faixa de dosagens de [Fe²⁺] estudadas: os autores do estudo citado

utilizaram 80 mmol.L⁻¹ a 240 mmol.L⁻¹ de Fe²⁺, enquanto neste estudo foram utilizados de 2 mmol.L⁻¹ a 80 mmol.L⁻¹, isso mostra que, além da relação molar entre os reagentes, as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ individualmente podem afetar o desempenho no sistema (GEORGI et al., 2007).

Figura 6 - Gráfico de valores preditos pelo modelo versus valores observados para a variável resposta Y1 em um planejamento fatorial 2⁴.



Fonte: a própria autora

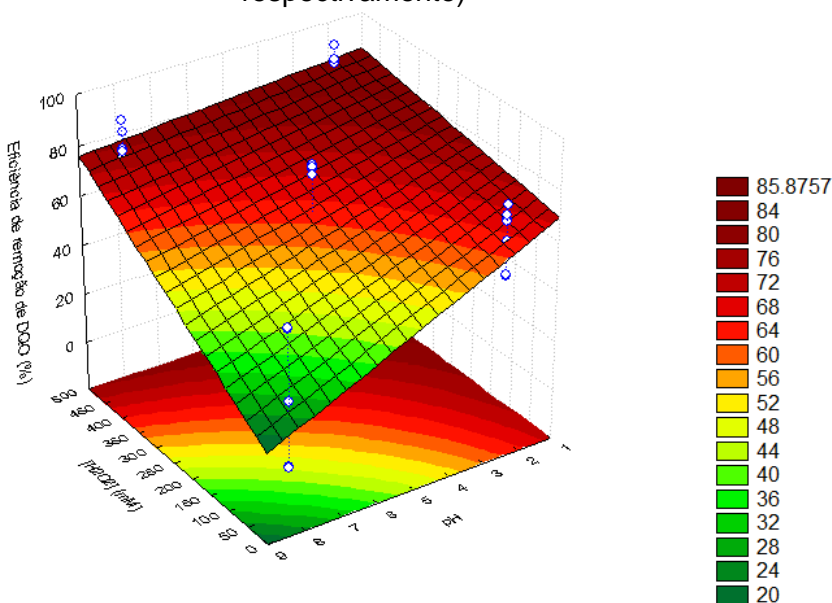
Do menor (2) para o maior nível (8) do fator X4 (pH), a eficiência de remoção de DQO caiu 23%, o que pode ter acontecido por duas razões: a taxa de reação do H₂O₂ para formar \bullet OH diminuiu, além disso, as moléculas de H₂O₂ podem reagir com os íons OH⁻ presentes em meio básico, gerando o íon peroxila, menos reativo, ou ainda, os radicais hidroxila gerados podem reagir com os íons carbonato e bicarbonato presentes (Equações 12 e 13) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; CLARIZIA et al., 2017). O fator X3 (tempo) apresentou o menor efeito dentre os 4 fatores estudados sobre a remoção de DQO (6,83%).

As interações significativas de segunda ordem foram: X1:X4; X2:X4 e X3:X4, conforme apresentado na Tabela 15. Destas interações, X1:X4 e X3:X4 são positivas (14,23% e 13,53%, respectivamente) ou seja, são favoráveis para a remoção de DQO. A interação entre os parâmetros X2 e X4 foi negativa para a

remoção de DQO, (-8,15%). Todas as interações de 3ª ordem apresentaram efeito significativo, porém estes efeitos foram todos inferiores a 10% de remoção.

Na Figura 7 é mostrada a superfície de resposta para os fatores X1 ($[H_2O_2]$) e X4 (pH), onde nota-se que é possível obter eficiência de remoção de DQO acima de 60% em $pH \leq 3,0$ em toda a faixa estudada de concentrações de peróxido de hidrogênio. Entretanto para valores de pH maiores, a eficiência de remoção de DQO diminui para baixa $[H_2O_2]$ e aumenta para elevados valores deste fator. Lipczynska-Kochany e Kochany (2008) apontam que, em pH elevado, a aplicação de H_2O_2 em excesso leva a formação dos íons redutores: superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 26) e hidroperóxido (HO_2^-) (Equação 27). A formação de tais íons favorece a remoção dos compostos orgânicos, reagindo com aqueles compostos não reativos ao radical $\bullet OH$ e levando ao acréscimo da eficiência de remoção de DQO.

Figura 7 - Eficiência da remoção de DQO em função dos fatores X1 ($[H_2O_2]$) e X4 (pH) com os fatores X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) e X3 (tempo) fixados no valor central (13 e 75 minutos, respectivamente)

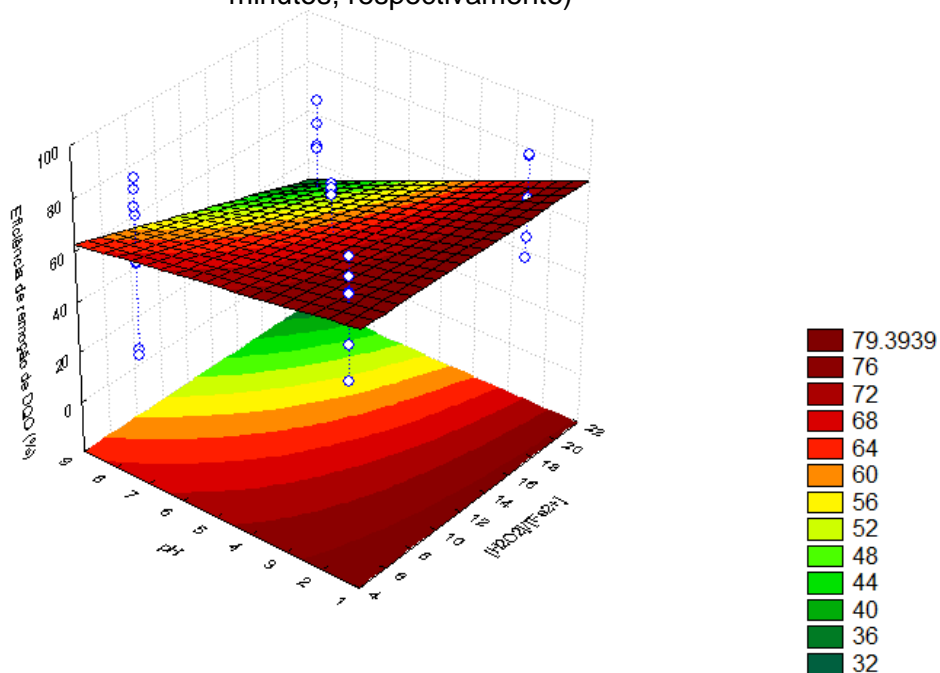


Fonte: a própria autora

A Figura 8 apresenta a relação entre os (fatores) X2:X4. Observa-se a elevada eficiência de remoção de DQO para toda a faixa avaliada da relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, porém, para baixa relação (maior concentração de Fe^{2+}) é possível obter elevada eficiência até mesmo para $pH > 5$, pois, neste caso, além da remoção de matéria orgânica por oxidação, também ocorre remoção por coagulação química, devido à formação de precipitados de Fe^{3+} (GEORGI et al., 2007; UMAR; AZIZ;

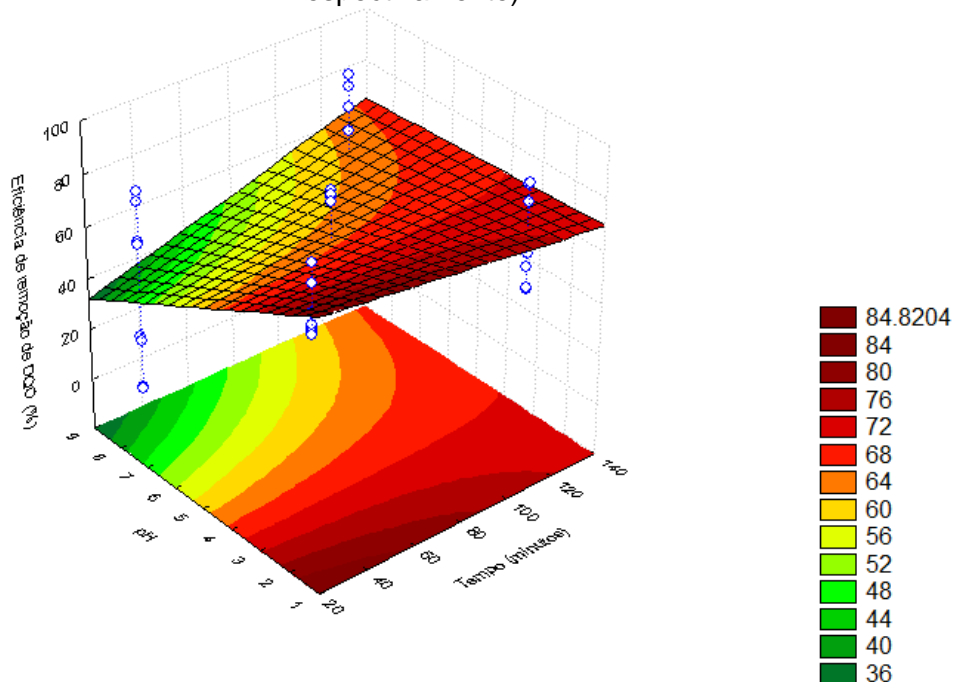
YUSOFF, 2010). No entanto, relações maiores que 8, nas quais predomina o mecanismo de oxidação, apresentam melhor eficiência para $\text{pH} < 4$, pois em meio ácido o Fe^{3+} formado pela Reação de Fenton (Equação 14) encontra-se na fase solúvel, participando, assim, das reações de oxidação descritas pelas Equações 16 e 18) (AMIRI; SABOUR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2016; GHANBARZADEH LAK et al., 2012; NEYENS; BAEYENS, 2003).

Figura 8 - Eficiência da remoção de DQO em função das variáveis X2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) e X4 (pH) com os fatores X1 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e X3 (tempo) fixados no valor central (260 mmol.L^{-1} e 75 minutos, respectivamente)



Fonte: a própria autora

Figura 9 - Eficiência da remoção de DQO em função dos fatores X3 (Tempo) e X4 (pH) com os fatores X1 ($[H_2O_2]$) e X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) fixados no valor central (260 $mmol.L^{-1}$ e 13, respectivamente)



Fonte: a própria autora

A Figura 9 apresenta a relação entre os fatores X3 e X4. Para $pH < 4$ toda a faixa de tempo estudada proporciona elevada eficiência de remoção de DQO ($> 68\%$), enquanto para $pH > 4$ verifica-se a necessidade de um tempo de reação maior para atingir eficiências de remoção de DQO satisfatórias (68% em aproximadamente 120 minutos). Este resultado deve-se a baixa reatividade do H_2O_2 em pH neutro a básico (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

5.3.2.2 Sólidos Totais (ST) (Y2)

A concentração de sólidos totais ao término da reação em cada condição operacional estão apresentados na Tabela 16. Foi obtida maior produção de sólidos totais nas condições 10 e 14 (acima de $30000 mg.L^{-1}$) e menor concentração de sólidos gerados na condição 4. A relação entre os fatores X1, X2, X3 e X4 sobre a produção de sólidos totais serão discutidos a seguir.

Tabela 16 - Sólidos totais após o término do processo Fenton

Condição operacional	X1	X2	X3	X4	ST (mg.L ⁻¹)	
	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Tempo	pH	J1	J2
1	40	6	30	2,0	20478	20572
2	480	6	30	2,0	19656	22701
3	40	20	30	2,0	40742	23863
4	480	20	30	2,0	13627	13785
5	40	6	120	2,0	27427	56316
6	480	6	120	2,0	22355	35816
7	40	20	120	2,0	20501	11294
8	480	20	120	2,0	23897	23559
9	40	6	30	8,0	18443	18315
10	480	6	30	8,0	33117	36211
11	40	20	30	8,0	17718	17421
12	480	20	30	8,0	21232	20703
13	40	6	120	8,0	18443	18315
14	480	6	120	8,0	43040	32262
15	40	20	120	8,0	16952	17463
16	480	20	120	8,0	20517	15053
17	260	13	75	5,0	27658	28131
18	260	13	75	5,0	13735	13538
19	260	13	75	5,0	12663	12663
Média					22747	23052
Desvio Padrão					8432	10955

Fonte: a própria autora

Constata-se na Tabela 17 que o único fator significativo para a produção de ST foi X2 ([H₂O₂]/[Fe²⁺]), que apresentou efeito negativo, ou seja, quanto maior a proporção de íons ferrosos, maior a produção de sólidos a partir desta reação. Com a variação da relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6 a 20, a concentração de sólidos no meio decresceu cerca 8000 mg.L⁻¹. Isto ocorreu porque a produção de lodo está diretamente relacionada com a ocorrência do processo de coagulação. Este processo predomina em condições com maior concentração de os íons de ferro, pois, com a ocorrência da reação de Fenton (Equação 14) são formados os íons de Fe³⁺, que tendem a precipitar. Contudo, quando os íons de Fe²⁺ estão presentes em baixa proporção, a matéria orgânica é removida predominantemente por oxidação (AMIRI; SABOUR, 2014; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BIGLARIJOO et al., 2016; DENG, 2007; JULIO et al., 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Tabela 17 - Análise de variância e efeitos para a variável sólidos totais gerados (Y2)

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	F-calculado	$F(v_1, v_2, \alpha)$	p-valor	Efeitos
X1 ([H ₂ O ₂])	2.845597E+07	1	28455968	0.41		0.529104	1886.00
X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺])	5.138577E+08	1	513857682	7.37		0.012333	-8014.50
X3 (Tempo)	5.390854E+07	1	53908536	0.77		0.388184	2595.87
X4 (pH)	2.501366E+07	1	25013665	0.36		0.554929	1768.25
X1:X2	1.027389E+08	1	102738945	1.47		0.236966	3583.62
X1:X3	2.701125E+07	1	27011250	0.39		0.539662	1837.50
X1:X4	4.633729E+08	1	463372903	6.65		0.016788	7610.63
X2:X3	2.062684E+08	1	206268360	2.96	4,32	0.098763	5077.75
X2:X4	1.265800E+07	1	12657996	0.18		0.673913	-257.87
X3:X4	7.796258E+07	1	77962584	1.12		0.301144	3121.75
X1:X2:X3	1.321369E+08	1	132136896	1.90		0.181743	4064.13
X1:X2:X4	1.232607E+08	1	123260700	1.77		0.196549	3925.25
X1:X3:X4	1.589070E+07	1	15890703	0.23		0.637477	1409.38
X2:X3:X4	1.174355E+08	1	117435475	1.69		0.207080	3831.37
Falta de ajuste	3.009412E+08	2	150470580	2.43	3,47	0.112609	
Erro puro	1.301686E+09	21	61985046				
Soma dos Quadrados Totais	3.502599E+09	37					

Fonte: a própria autora

O modelo de regressão ajustado para a variável Sólidos Totais é dado pela Equação 30 cujo coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,5425 ou seja, 54,25% dos valores obtidos são explicados por este modelo. A Figura 6

confirma o baixo valor do coeficiente de correlação, pois nota-se a dispersão entre o modelo e os resultados experimentais.

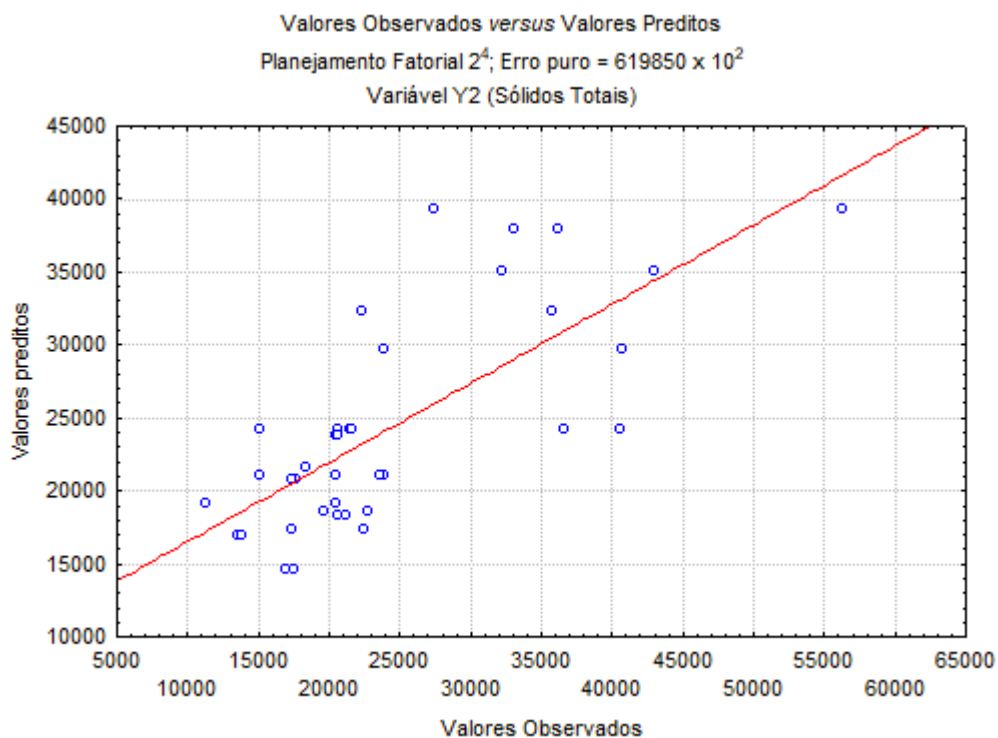
$$Y_2 = 24234 - 4007 X_2 + 3805 X_1 X_4 \quad \text{Equação 30}$$

A única interação significativa para a variável resposta sólidos totais, conforme a Tabela 15, foi a interação entre os parâmetros X_1 e X_4 . O efeito desta sobre a produção de sólidos foi positivo, 7611 mg.L^{-1} , ou seja, esta interação é favorável para a produção de sólidos, o que é desfavorável para o processo em geral devido a maior produção de lodo. Em pH mais elevado a remoção de DQO por coagulação é favorecida em detrimento do mecanismo de oxidação devido à formação de hidróxidos de ferro, conforme as Equações 24 e 25 (CLARIZIA et al., 2017; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

A Figura 11 apresenta a variação dos sólidos totais em relação às variáveis X_1 e X_4 . As menores concentrações de ST (cerca de 17500 mg.L^{-1}) foram obtidas para $[\text{H}_2\text{O}_2] < 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $8 \leq \text{pH} \leq 9$. As maiores concentrações (cerca de 30000 mg.L^{-1}) foram observadas para duas condições distintas: $\text{pH} \leq 2,5$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 150 \text{ mmol.L}^{-1}$, como também para $\text{pH} \geq 7,0$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] > 400 \text{ mmol.L}^{-1}$. Entretanto, também observa-se concentração intermediária (25000 mg.L^{-1}) de ST para valores de $\text{pH} \geq 5,0$ e concentração de H_2O_2 entre $300 \text{ mmol.L}^{-1} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 400 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Em baixo pH, a baixa produção de sólidos ocorre devido a predominância do mecanismo de oxidação para remoção de matéria orgânica (CLARIZIA et al., 2017; WU et al., 2010a). Por outro lado em pH elevado, o mecanismo de oxidação também pode ser favorecido pois os hidróxidos de ferro formam complexos, com as substâncias húmicas, que são mais reativos, aumentando a taxa de formação de $\bullet\text{OH}$ e favorecendo também a predominância do processo de oxidação (LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008).

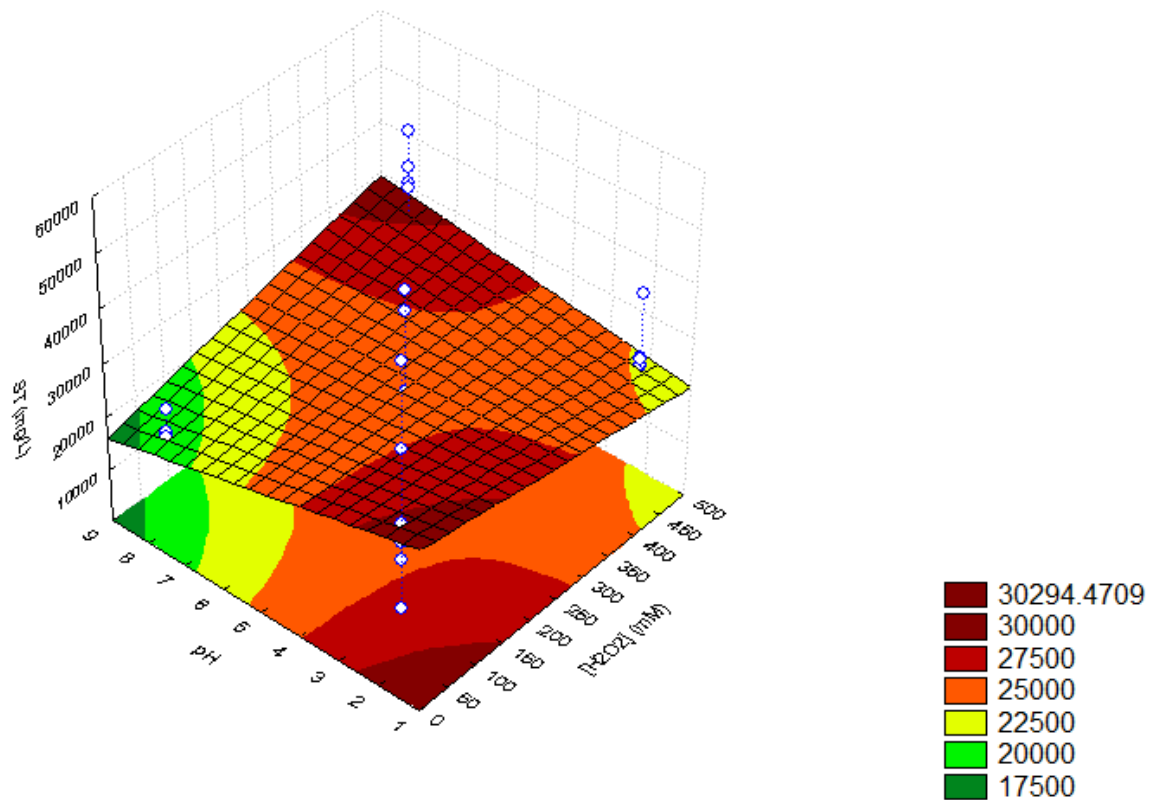
Figura 10 - Valores preditos versus valores observados para a variável Y2



(ST)

Fonte: a própria autora

Figura 11 – Sólidos totais em função dos fatores X1 ($[H_2O_2]$) e X4 (pH) com os fatores X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) e X3 (tempo) fixados no valor central (13 e 75 minutos, respectivamente)



onte: a própria autora

F

5.3.2.3 Remoção de Matéria Orgânica por Lodo (ReMOL) (Y3)

O índice ReMOL (Remoção de Matéria Orgânica por Lodo) é utilizado a fim de considerar simultaneamente a remoção de matéria orgânica e menor geração de lodo (AMIRI; SABOUR, 2014). Para este índice, a condição 1 foi a que apresentou melhor resultado, como pode ser observado na Tabela 18, com volume de lodo gerado inferior à média, porém apresentando elevada eficiência de remoção de DQO.

Tabela 18 - Volume de lodo gerado para cada condição operacional e índice ReMOL

Condição operacional	X1	X2	X3	X4	Volume de lodo gerado (L)		ReMOL (g.L ⁻¹)	
	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Tempo	pH	J1	J2	J1	J2
1	40	6	30	2	0.13	0.14	31.63	31.73
2	480	6	30	2	0.34	0.35	16.26	14.53
3	40	20	30	2	0.00	0.05	4.06	83.98
4	480	20	30	2	0.19	0.22	7.30	5.92
5	40	6	120	2	0.10	0.14	8.98	8.89
6	480	6	120	2	0.27	0.34	6.80	5.24
7	40	20	120	2	0.07	0.07	16.95	19.71
8	480	20	120	2	0.29	0.28	10.92	11.41
9	40	6	30	8	0.10	0.10	4.25	3.81
10	480	6	30	8	0.33	0.35	4.53	4.30
11	40	20	30	8	0.01	0.00	0.01	0.00
12	480	20	30	8	0.14	0.15	8.67	7.88
13	40	6	120	8	0.10	0.10	19.75	19.88
14	480	6	120	8	0.34	0.43	6.44	5.35
15	40	20	120	8	0.00	0.00	0.69	0.46
16	480	20	120	8	0.16	0.15	11.05	13.04
17	260	13	75	5	0.17	0.17	14.87	14.97
18	260	13	75	5	0.18	0.19	13.21	11.43
19	260	13	75	5	0.19	0.19	12.25	11.46
				Média	0.16	0,18	2,15	2,17
				Desvio Padrão	0,11	0,12	1,40	1,38

Fonte: a própria autora

Como pode ser observado na Tabela 19, a análise de variância indica que o único fator significativo para este índice foi o pH (X4). O modelo gerado para este parâmetro é dado na Equação 31, e apresentou coeficiente de correlação $R^2 = 0,5595$. Isto indica que 55,95% dos dados de ReMOL são explicados pelo modelo. Apesar do valor baixo, os resíduos devido à falta de ajuste não foram significativos, o que se deve à relação entre os valores preditos e observados exibidos na Figura 12, a maior parte dos valores obtidos está próxima aos valores

estimados pelo modelo, apresentando ajuste linear, porém alguns pontos estão muito distantes.

$$Y3 = 12,44 - 5,44 X4 + 4,68 X3X4$$

Equação 31

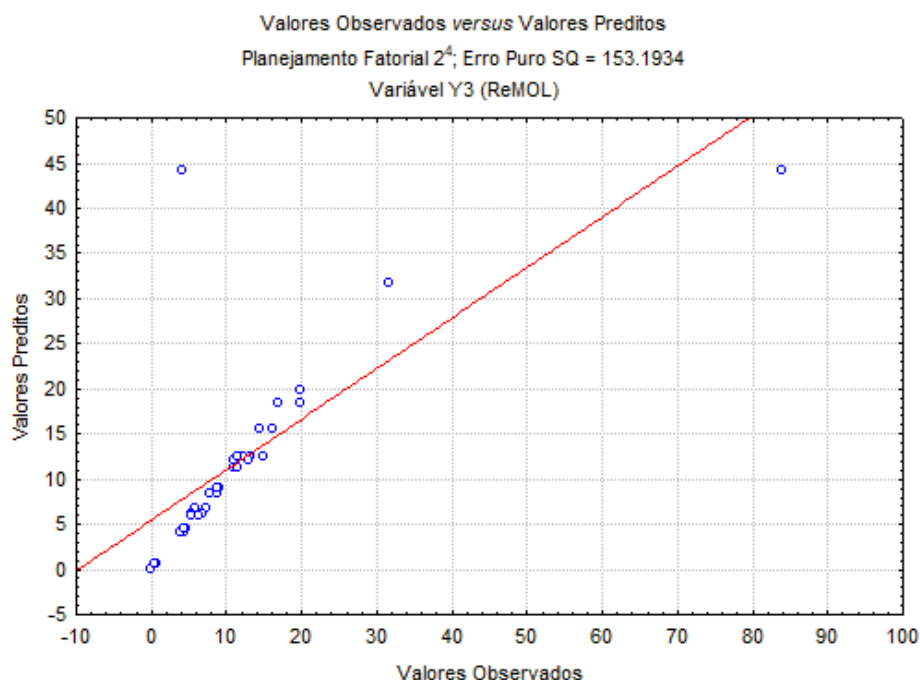
Tabela 19 - Análise de variância e efeitos para a variável ReMOL (Y3)

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médios	F-calculado	$F(v_1, v_2, \alpha)$	p-valor	Efeitos
X1 ([H ₂ O ₂])	414.288	1	414.2881	2.704347		0.114963	-7.1962
X2 ([H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺])	2.928	1	2.9282	0.019114		0.891356	0.6050
X3 (Tempo)	125.215	1	125.2153	0.817367		0.376206	-3.9563
X4 (pH)	948.301	1	948.3013	6.190222		0.021323	10.8875
X1:X2	7.801	1	7.8012	0.050924		0.823645	0.9875
X1:X3	132.113	1	132.1125	0.862390		0.363623	4.0637
X1:X4	612.150	1	612.1501	3.995929		0.058718	8.7475
X2:X3	0.470	1	0.4705	0.003071	4,32	0.956331	-0.2425
X2:X4	122.853	1	122.8528	0.801946		0.380663	-3.9187
X3:X4	700.502	1	700.5025	4.572667		0.044398	9.3575
X1:X2:X3	147.748	1	147.7480	0.964454		0.337247	4.2975
X1:X2:X4	429.978	1	429.9778	2.806764		0.108695	7.3312
X1:X3:X4	374.285	1	374.2848	2.443217		0.132979	-6.8400
X2:X3:X4	71.461	1	71.4610	0.466476		0.502079	-2.9887
Falta de ajuste	3217.062	2	1,2809	0.008361	3,47		
Erro puro	3217,062	21	153,1934				
Soma dos Quadrados Totais	7309.718	37					

Fonte: a própria autora

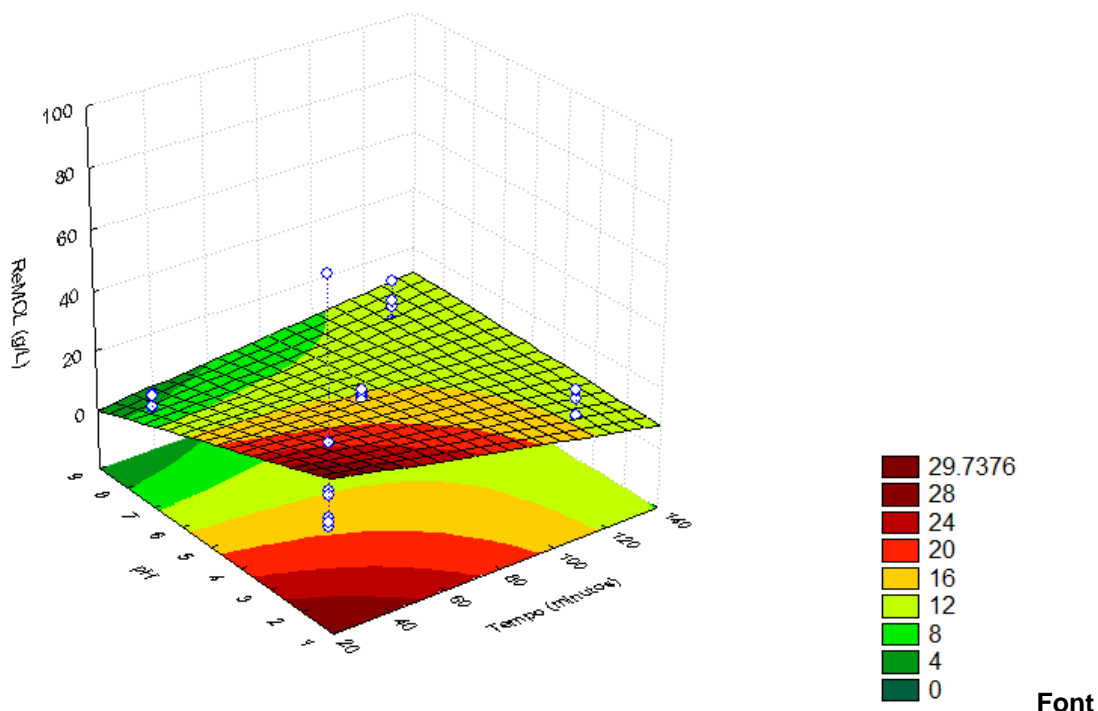
O pH apresenta efeito negativo, ou seja, ao aumentar o pH de 2 para 8, a ReMOL sofre decréscimo de $10,9 \text{ g.L}^{-1}$. Isto se deve a dois fatores: como já discutido para a variável Y1 (eficiência de remoção de DQO), em pH elevado as reações de oxidação se tornam mais lentas devido à menor reatividade do H_2O_2 , bem como à concorrência pelo peróxido de hidrogênio ou pelo radical $\bullet\text{OH}$ gerado com os íons hidróxido, carbonato e bicarbonato (Equações 11, 12 e 13) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; CLARIZIA et al., 2017). Outro mecanismo que leva à redução da ReMOL é o aumento da produção de lodo devido a formação de hidróxidos férricos (Equações 24 e 25) (CLARIZIA et al., 2017; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Figura 12 - Valores preditos versus valores observados para a variável Y3 (ReMOL)



Fonte: a própria autora.

Figura 13 – ReMOL em função das variáveis X3 (tempo) e X4 (pH) com as variáveis X1 ($[H_2O_2]$) e X2 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) fixas no nível central (260 $mmol.L^{-1}$ e 13, respectivamente).



e: a própria autora

A Figura 13 apresenta a relação ReMOL em função dos fatores X3 (tempo) e X4 (pH). Os menores valores de ReMOL foram obtidos para elevado pH e pouco tempo de reação. Por outro lado, os melhores valores de ReMOL (20 a 28 $g.L^{-1}$) foram obtidos para tempo de reação < 90 minutos e pH < 4. Em pH 5 a 6 foram obtidos valores de ReMOL de 18 a 12 $g.L^{-1}$, próximo aos valores obtidos por Amiri e Sabour (2014) (16,09 $g.L^{-1}$) em pH 5,7.

5.3.2.4 Perfil de Remoção de DQO e pH

Foram selecionadas, para este ensaio, as condições 2 e 10 da Fase II. Na Tabela 20 estão apresentadas as eficiências de remoção de DQO por oxidação e total, em que, a primeira é medida logo após o término da reação e a segunda é medida após o término da sedimentação.

Nota-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 20 que a única característica diferente entre as duas condições foi o pH inicial, que para a condição 2 foi de 2,0 e para a 10 foi de 8,0. Apesar de ambas as condições

apresentarem elevada eficiência de remoção de DQO total, na Condição 2 foi removida elevada parcela da DQO total por oxidação, já na Condição 10 predominou a remoção por coagulação, possivelmente devido à mudança no pH.

Tabela 20 - Eficiência de remoção de DQO por oxidação e total para as condições selecionadas para o perfil de pH e DQO

Condição operacional	X1	X2	X3	X4	Ef. remoção DQO por oxidação (%)		Ef. remoção DQO total (%)	
	[H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Tempo (minutos)	pH	J1	J2	J1	J2
2	480	6	30	2,0	80,32	83,46	93,03	93,03
10	480	6	30	8,0	20,45	23,52	73,06	76,72

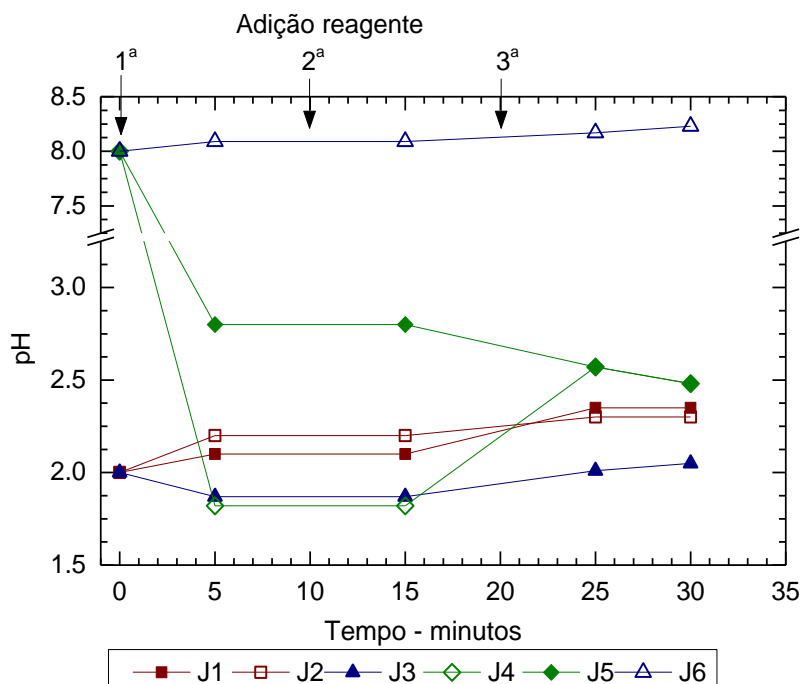
Fonte: a própria autora

A Figura 14 apresenta a variação do pH ao longo do tempo de reação para cada condição operacional. O carbono inorgânico pode ser removido através da redução do pH e aeração da amostra, promovida por sua agitação, na forma de CO₂ (BADAWY et al., 2013). Para verificar o efeito da redução do pH sobre a remoção de DQO não foram adicionados reagentes nas amostras J3 e J6 para as duas condições porém estes foram mantidos sob agitação de mesma intensidade dos demais jarros durante o período de ensaio.

Apesar do pH inicial das amostras na Condição 2, observa-se na Figura 14 que, após 5 minutos do início da reação o pH do meio decresce, sendo inferior a 3. Isto se deve a dois fenômenos: primeiro, a hidrólise do sulfato ferroso, que ao reagir com a alcalinidade do meio leva à redução do pH. Em segundo lugar, ácidos orgânicos de baixo peso molecular produzidos a partir da quebra de outros compostos de cadeia maiores também contribuem para tal flutuação no valor de pH (WU et al., 2010b).

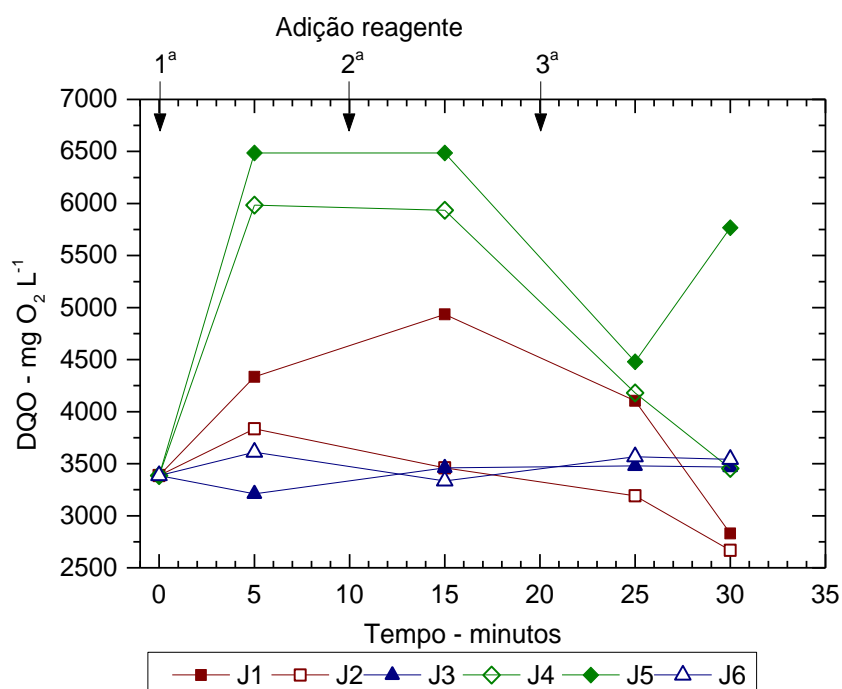
Na Figura 15 estão apresentadas as variações na DQO ao longo do período de ensaio para as Condições operacionais 2 e 10. Nos dois casos observou-se aumento da DQO em relação a DQO inicial ocorrido devido as adições de H₂O₂ ao meio, realizadas nos tempos 0, 10 e 20 minutos, apresentando redução após 15 minutos de reação, quando parte do H₂O₂ foi consumido.

Figura 14 - Variação do pH ao longo do tempo de reação para as condições 2 (J4, J5 e J6) e 10 (J1, J2 e J3)



Fonte: a própria autora

Figura 15 – Variação da DQO ao longo do tempo de reação para as condições 2 (J4, J5 e J6) e 10 (J1, J2 e J3)



Fonte: a própria autora

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados, constatou-se que o sistema de tratamento combinado biológico, composto por RBS aeróbio, seguido pelo processo físico-químico, reagente de Fenton, foi eficaz na remoção de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário.

No RBS, a eficiência de remoção de NKT foi de $75,2 \pm 8,9\%$. A eficiência média de remoção de DQO total foi de $15,6 \pm 28,0\%$, devido à sua baixa biodegradabilidade do lixiviado. O consumo de alcalinidade no processo biológico ($7737 \pm 2324 \text{ mg.L}^{-1}$ para $1435 \pm 1675 \text{ mg.L}^{-1}$) durante a nitrificação favorece o decréscimo dos íons presentes no lixiviado e, por isso, contribui no desempenho do pós-tratamento por reagente de Fenton.

O reagente de Fenton apresentou eficiência de remoção de DQO próxima a 90% nas diversas condições operacionais. A concentração de H_2O_2 foi o fator mais significativo por estar ligado à produção dos radicais hidroxila, seguido pelo pH inicial. A eficiência de remoção de DQO foi superior a 60% para a faixa de pH estudada (2,0 a 8,0). Entretanto para valores de $\text{pH} > 5,0$, a eficiência de remoção de DQO diminuiu para concentrações de H_2O_2 menores que 300mM. No entanto, para $\text{pH} > 3,0$ houveram eficiências de remoção de DQO superiores a 60% em concentrações de H_2O_2 acima de 300 mM.

Para o índice ReMOL (remoção de DQO por volume de lodo gerado) observou-se que o pH foi a única variável significativa, apresentando seus maiores valores (20 a 28 g.L^{-1}) para pH menor que 4,5. Entretanto, valores intermediários (18 a 12 g.L^{-1}) foram observados na faixa de pH entre 5 e 6.

Os resultados apontam para a possibilidade de realização do processo Fenton com valores de pH maior que 5, com eficiências de remoção de DQO superiores a 60% e ReMOL intermediária (18 a 12 g.L^{-1}), utilizando concentrações de H_2O_2 maiores que 300mM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRI, A.; SABOUR, M. R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, 2014.

APHA. **Standard Methods for the Examination of water & Wastewater**. 21st. ed. Baltimore, Maryland: [s.n.].

ARIMI, M. M. Integration of Fenton with biological and physical–chemical methods in the treatment of complex effluents: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 6, n. 1, p. 156–173, 2017.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BADAWY, M. I. et al. Treatment of landfill leachate by Fenton process: parametric and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 37–39, p. 7323–7330, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, n. December, p. 62–66, 1995.

BIGLARIJOO, N. et al. Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 150–160, 2016.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOVE, D. et al. A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 12, p. 2115–2126, 2015.

BUTKOVSKYI, A.; JÖNSSON, K. Nitrogen Removal from Landfill Leachate by Chemical and Biological Treatment: Process Comparison. **Linnaeus ECO-TECH'10**, p. 655–664, 2010.

CAMPOS, J. R.; POVINELLI, J. Coagulação e Floculação. In: AZEVEDO NETTO, J. M.; ROSSIN, A. C. (Eds.). . **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. 3ª ed. São Paulo: Convênio CETESB ASCETESB, 1987. p. 92–119.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 334–340, 2007.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. Processos, Operações e Tecnologias de Tratamento de Água. In: RIMA (Ed.). . **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento**. São Carlos: [s.n.]. p. 83–91.

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, n. 3, p. 269–282, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Manual: Nitrogen Control**, 1993.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERNANDES, A. et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

GEORGI, A. et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 1–2, p. 26–36, 2007.

GHANBARZADEH LAK, M. et al. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1895–1902, 2012.

HAMADA, J.; SILVA, C. L. DA; GIACHETI, H. L. **Análise crítica de sistemas para tratamento de chorume de aterros para resíduos sólidos urbanos**. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em resíduos e desenvolvimento Sustentável. **Anais...** Florianópolis: ICTR - Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos Sólidos e Desenvolvimento Sustentável, 2004

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Agrometeorologia - Dados diários de Londrina**. Disponível em: <<http://www.iapar.br/pagina-1828.html>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

JOHANSEN, O. .; CARLSON, D. A. Characterization of sanitary landfill leachates. **Water Res.**, v. 10, p. 1129–1134., 1976.

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

JULIO, M. DE et al. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante de substâncias húmicas de água por meio de flotação por ar dissolvido e filtração. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 260–268, 2006.

KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4023–4032, 2002.

KHALIL, M. J.; GUPTA, R.; SHARMA, K. Microbiological Degradation of Municipal Solid Waste in Landfills for LFG Generation. **National Conference on Synergetic Trends in engineering and Technology (STET-2014)**, p. 10–14, 2014.

KJELDSEN, P. et al. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KÖCHLING, T. et al. Analysis of microbial community structure and composition in leachates from a young landfill by 454 pyrosequencing. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 13, p. 5657–5668, 2015.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006.

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.

LETTERMAN, R. D.; YACOUMI, S. Coagulation and Flocculation. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). . **Water Quality & Treatment: a handbook of drinking water**. 6 th ed. [s.l.] Mc Graw-Hill Education, 2011. p. 8.1-8.81.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCHANY, J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. **Chemosphere**, v. 73, n. 5, p. 745–750, 2008.

LO, I. M. C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**, v. 22, n. 4, p. 433–442, 1996.

LOPEZ, A. et al. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1005–1010, 2004.

MARAÑÓN, E. et al. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. **Waste Management and Research**, v. 28, n. 8, p. 731–737, 2010.

MARINGONDA JR, A. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos embregando sistema de lodos ativados, composto**

por reator anóxico e aeróbio em série. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2008.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse.** 4th. ed. New York: Mc Graw-Hill Education, 2003.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 89–101, 2013.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Eng. sanit. ambient.**, v. 16, n. 4, p. 379–386, 2011.

MÜLLER, G. T. et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. **Waste Management**, v. 36, p. 177–183, 2015.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OLIVEIRA, A. D. G. et al. NMP de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e sua relação com os parâmetros físico-químicos em lodo ativado para remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário. **Revista DAE**, n. 192, p. 60–69, 2013.

PAYANDEH, P. E.; MEHRDADI, N.; DADGAR, P. Study of Biological Methods in Landfill Leachate Treatment. **Open Journal of Ecology**, v. 07, n. 09, p. 568–580, 2017.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, 2013.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. 1ª Edição ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2001.

RODRIGUES, C. V. L. **Aplicação do reagente de Fenton em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante e cor**. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2013.

SANTIN-GUSMAN, M. et al. Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 12, p. 920–924, 2015.

SEDLAK, R. **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: Principles and Practice**. 2 nd ed. [s.l: s.n.].

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. DA. Caracterização Do Chorume Do Aterro Sanitário de Bauru. **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–9, 2000.

SIVIC, A. et al. Ammonium removal in landfill leachate using SBR technology: dispersed versus attached biomass. **Water Science and Technology**, p. 1–12, 2017.

SOUTO, G. D. DE B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). p. 371, 2009.

TORRETTA, V. et al. Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 1, p. 1–39, 2017.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

VON SPERLING, M. Princípios da Remoção Biológica de Nutrientes. In: **Lodos Ativados**. Departamen ed. Belo Horizonte: [s.n.]. p. 253–300.

WILLIAMS, P. T. Emissions from Solid Waste Management Activities. n. 18, p. 141–170, 2002.

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51–61, 2006.

WU, Y. et al. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, n. 4, p. 276–284, 2010a.

WU, Y. et al. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 533–539, 2010b.

YABROUDI, S. C.; MORITA, D. M.; ALEM, P. Landfill Leachate Treatment Over Nitritation/Denitritation in an Activated Sludge Sequencing Batch Reactor. **APCBEE Procedia**, v. 5, n. L, p. 163–168, 2013.

YONG, Z. J. et al. A sequential treatment of intermediate tropical landfill leachate using a sequencing batch reactor (SBR) and coagulation. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 244–252, 2018.

ZHANG, F. Z. et al. A novel simultaneous partial nitrification Anammox and denitrification (SNAD) with intermittent aeration for cost-effective nitrogen removal from mature landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 619–628, 2017.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of hazardous materials**, v. 125, n. 1–3, p. 166–174, 2005.

ZHAO, R. et al. Evolution of nitrogen species in landfill leachates under various stabilization states. **Waste Management**, v. 69, p. 225–231, 2017.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, A. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 29–42, 2016.