



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

MIRELLA DE ANDRADE LOUREIRO LEITE

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS URBANOS
UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON COMBINADO
À COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

RECIFE
2016

MIRELLA DE ANDRADE LOUREIRO LEITE

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS URBANOS
UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON COMBINADO
À COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

RECIFE
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

L533t Leite, Mirella de Andrade Loureiro.
Tratamento de lixiviado de aterros urbanos utilizando o processo foto-fenton combinado à coagulação/floculação / Mirella de Andrade Loureiro Leite. - 2016.
132 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Tratamento de lixiviado. 3. coagulação/floculação. 4. Processo foto-fenton. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-319

MIRELLA DE ANDRADE LOUREIRO LEITE

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS URBANOS UTILIZANDO O
PROCESSO FOTO-FENTON COMBINADO À COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 09 de setembro de 2016 pela banca constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/ DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/ DEQ-UFPE
(Co-orientador)

Prof. Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias/ UAG-UFRPE
(Examinador Externo)

Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá/ DEC-UFPE
(Examinador Externo)

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/ DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Mohand Benachour/ DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^a. Dr^a. Yana Batista Brandão/ DE-UACSA
(Examinadora Externa)

Dedico esta tese a minha filha, Julia, que me apresentou o amor em sua forma mais pura; ao meu esposo, Mikael, que me motivou e me acalmou com suas palavras de motivação e carinho; aos meus pais, Gilvan e Márcia, pelo amor, educação e por me mostrar que nada é impossível se existir a verdadeira fé em Deus. E, finalmente, ao meu irmão Breno, pessoa que tanto admiro por sua inteligência.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

A Deus pelos momentos bons, em que pude desfrutar da paz e da felicidade, como também pelos momentos ruins, que me fizeram amadurecer e saber que por meio da fé se consegue superar tudo.

A minha filha, Julia, que somente em abrir um sorriso me traz uma alegria imensa, me ilumina e me dá forças para enfrentar as situações mais difíceis.

Ao meu esposo, Mikael, pelo amor, incentivo e compreensão que me ajudou a atingir mais uma meta em minha vida.

Aos meus pais, Gilvan e Márcia, que sempre primaram por minha educação, e meu irmão, Breno, pelo carinho e motivação para que eu completasse mais essa etapa.

Ao meu orientador, Professor Maurício Motta, por acreditar em mim e por compartilhar seus conhecimentos de forma generosa, o que foi de grande importância para a conclusão deste trabalho.

Ao meu amigo e orientador, Professor Jorge Cavalcanti que, desde o início, foi essencial para o desenvolvimento e término desta pesquisa. Obrigada por toda atenção e ajuda dedicada a este trabalho.

À Professora Maria do Carmo, por todo apoio e por se empenhar na tarefa de encontrar e disponibilizar dois de seus alunos para me auxiliar na finalização dos experimentos laboratoriais.

Aos alunos de iniciação científica, Ícaro Lima, Rafaella Calheiros, Rafael Santos e Kayahn Sales que muito contribuíram neste trabalho, estando sempre motivados e dispostos a ajudar. Sem vocês não seria possível a conclusão desta tese.

Aos velhos e novos amigos do Departamento de Engenharia Química - UFPE e todos que formam o GPTA – Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (DEQ – UFPE), pela ajuda mútua, troca de conhecimentos e palavras de tranquilidade e incentivo, tornando o trabalho no laboratório mais leve.

Aos amigos da Superintendência de Controle Ambiental da SEMAG da Prefeitura Municipal do Jaboatão dos Guararapes, especialmente aqueles que fazem parte da GAL – Gerência de

Análise e Licenciamento Ambiental, pela amizade verdadeira, honestidade, compreensão, motivação e pelos momentos de descontração que me faziam relaxar e esquecer por alguns instantes das pressões do dia-a-dia.

Aos integrantes do GRS – Grupo de Resíduos Sólidos (CTG – UFPE), pela disponibilidade de, muitas vezes, terem coletado as amostras de lixiviado no Aterro da Muribeca e de Altinho e pelo compartilhamento de conhecimentos.

Ao professor Romero Sales (UAG – UFPE) que atenciosamente orientou e ajudou na realização da análise estatística de correlação entre pares de variáveis dos dados do planejamento fatorial 3^3 , sendo de grande importância para esta pesquisa.

Aos Professores José Geraldo (DEQ - UFPE), Fernando Fernandes (UEL – PR) e Célia Tavares (UEM – SP), que gentilmente aceitaram participar da banca de qualificação e fizeram correções e contribuições valiosíssimas para este trabalho.

Aos Professores José Geraldo (DEQ - UFPE) e Mohand Benachour (DEQ – UFPE), que participaram da banca de leitura desta tese, contribuindo com correções e sugestões muito importantes.

Aos meus sogros, tias, tios, sobrinhos, cunhadas, avós, concunhados e amigos, pela torcida e energias positivas.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta tenham contribuído para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

A presente pesquisa foi motivada pelo desafio em propor um tratamento, em escala laboratorial, para degradar eficientemente os poluentes dos lixiviados provenientes do Aterro Sanitário de Altinho – PE, localizado no Agreste do Estado e em funcionamento e Aterro Controlado da Muribeca – PE, localizado na Região Metropolitana do Recife e fechado desde 2009. Assim, baseado na característica de alta carga orgânica, porém baixa biodegradabilidade dos lixiviados, foi realizado um tratamento físico-químico com aplicação dos processos de coagulação/floculação (CF) e oxidativos avançados do tipo foto-Fenton. Inicialmente, foi feito um tratamento preliminar dos lixiviados por meio de um planejamento fatorial 2^4 , tendo como variáveis independentes: massa do coagulante hidróxido de cálcio, tempo e velocidade de rotação de floculação e tempo de sedimentação. Em seguida, foi aplicado o processo de foto-Fenton, sob as mesmas condições, ao sobrenadante proveniente das amostras pré-tratadas por CF e diretamente às amostras brutas. Os resultados mostraram remoções de 89,6% e 83,4% de DQO para a amostra pré-tratada por CF e bruta de Altinho, respectivamente; e remoções de 91,5% e 85,2% de DQO para a amostra pré-tratada por CF e amostra bruta da Muribeca, respectivamente. Comparando esses resultados, decidiu-se pela não realização de um tratamento preliminar visto que o percentual de remoção entre as amostras pré-tratadas e brutas foram relativamente próximos, evitando assim o gasto extra de energia, materiais e tempo. Um planejamento fatorial 3^3 foi realizado para o tratamento por foto-Fenton para cada amostra de lixiviado dos aterros, variando-se concentração de H_2O_2 , proporção de $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$ e pH, em um tempo reacional de 240 minutos sob radiação solar. Foram obtidos resultados de percentuais de remoções nas faixas de 52,5% a 87% de DQO, 43,5 a 77% de carbono orgânico total (COT) e 39 a 74% de substâncias húmicas (SH) para o lixiviado de Altinho; e 53 a 91% de DQO, 38,5 a 77% de COT e 30 a 64% de SH para o lixiviado da Muribeca. O estudo estatístico de correlação entre pares dessas variáveis mostrou que essas possuem correlação de moderada a altamente forte. Os dados experimentais se ajustaram a um modelo cinético de primeira ordem, alcançando-se 70% de degradação do COT dos dois lixiviados em 30 minutos de reação. Obteve-se a constante cinética (k) igual a $0,0408 \text{ min}^{-1}$ e coeficiente de regressão linear (R^2) igual a 0,9862 para o lixiviado de Altinho e $k = 0,0373 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,9727$ para Muribeca. A caracterização do lixiviado de Altinho e da Muribeca tratados, em suas condições ótimas, indicou um aumento da biodegradabilidade e uma remoção eficiente da carga orgânica, cor e turbidez. Os lixiviados tratados com diluição 1:10 não apresentaram toxicidade.

Palavras-Chave: Tratamento de lixiviado. Coagulação/Floculação. Processo foto-Fenton.

ABSTRACT

This research was motivated by the challenge to propose a treatment in laboratory scale to efficiently degrade pollutants of leachate from the landfill of Altinho - PE, located in the arid zone of the state and in operation, and landfill of Muribeca - PE, located in Metropolitan Region of Recife and closed since 2009. Thus, based on the high organic loading characteristic but low biodegradability of the leachates, a physical-chemical treatment with application of coagulation/flocculation (CF) and advanced oxidative (photo-Fenton) processes were made. Initially, a preliminary treatment of the leachate was done by an experimental design 2^4 using as independent variables: mass of the calcium hydroxide coagulant, flocculation time, flocculation rotation speed and settling time. Then, the photo-Fenton process was applied, under the same conditions, to the supernatant from the pretreated samples and directly to the raw samples. The results showed 89.6% and 83.4% COD removal for the pretreated sample by CF and raw sample from Altinho, respectively; and 91.5% and 85.2% COD removal for the pretreated sample by CF and raw sample from Muribeca, respectively. Comparing these results, it was decided not to do a pretreatment since the removal percentage between pretreated and raw samples were relatively close, avoiding the extra expense of energy, materials and time. A 3^3 factorial design was done for the photo-Fenton treatment to each landfill's leachate sample, ranging the concentration of H_2O_2 , the proportion of $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$ and pH, at a reaction time of 240 minutes under solar radiation. Percentages of removal results were obtained in the ranges of 52.5% to 87% of COD, 43.5 to 77% of TOC and 39 to 74% of humic substances (HS) to the Altinho's leachate; and 53 to 91% of COD, 38.5 to 77% of TOC and 30 to 64% of HS to the Muribeca's leachate. The statistical correlation study between pairs of these variables showed that it has a moderate to highly strong correlation. The experimental data fitted to a first order kinetic model, achieving 70% of TOC degradation for the leachate samples at 30 minutes of reaction. The rate constant (k) was 0.0408 min^{-1} and the linear regression coefficient (R^2) was 0.9862 for Altinho's leachate and $k = 0.0373 \text{ min}^{-1}$ and $R^2 = 0.9727$ for Muribeca's leachate. The characterization of Altinho and Muribeca treated leachate in its optimal condition, indicated an increase in biodegradability and efficient removal of organic matter, color and turbidity. The both treated leachate samples with dilution 1:10 showed no toxicity.

Keywords: Landfill leachate treatment. Coagulation/flocculation. Photo-Fenton process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Proposta da estrutura hipotética bidimensional para ácidos fúlvicos (SCHULTEN e SCHNITZER, 1997 apud MORAVIA, 2010).....	23
Figura 2.2: Proposta da estrutura hipotética bidimensional para ácidos húmicos (SCHULTEN e SCHNITZER, 1997 apud MORAVIA, 2010).....	23
Figura 3.1: Vista aérea da célula de resíduos e da Estação de Tratamento de Lixiviado do Aterro da Muribeca em 2007 (LINS, 2008).....	50
Figura 3.2: Coleta do lixiviado bruto da caixa de medição de vazão da ETL Muribeca.....	52
Figura 3.3: Coleta do lixiviado bruto na entrada do reservatório do evaporador de Altinho.....	52
Figura 3.4: Equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado nos ensaios de CF	55
Figura 3.5: Ilustração do procedimento experimental para aplicação do processo CF	56
Figura 3.6: Amostras em ambiente externo sob a radiação solar para o tratamento por foto-Fenton	59
Figura 3.7: <i>Kits</i> de COT para teste em cubeta, na faixa de 50 – 800 mg.L ⁻¹ da MERK para ser lido no <i>spectroquant</i> modelo Nova 60	60
Figura 3.8: Procedimento experimental para aplicação do processo foto-Fenton	61
Figura 4.1: Diagrama de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de remoção de cor para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	70
Figura 4.2: Diagrama de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de remoção de cor para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	70
Figura 4.3: Superfície de resposta em função da remoção de cor para o lixiviado do Aterro de Altinho considerando as variáveis massa do coagulante e tempo de floculação	72
Figura 4.4: Superfície de resposta em função da remoção de cor para o lixiviado do Aterro da Muribeca considerando as variáveis massa do coagulante e tempo de floculação	72
Figura 4.5: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da DQO para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	78
Figura 4.6: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.3, para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	79

Figura 4.7: Superfície de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	79
Figura 4.8: Superfície de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	80
Figura 4.9: Superfície de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	80
Figura 4.10: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução do COT para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	82
Figura 4.11: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.4 para o lixiviado do Aterro de Altinho	83
Figura 4.12: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho	83
Figura 4.13: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho	84
Figura 4.14: Superfície de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho	84
Figura 4.15: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da SH para o lixiviado do Aterro de Altinho.....	86
Figura 4.16: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.5 para o lixiviado do Aterro de Altinho	87
Figura 4.17: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho	87
Figura 4.18: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho	88
Figura 4.19: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho	88
Figura 4.20: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da DQO para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	91
Figura 4.21: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.6 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	92
Figura 4.22: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	93
Figura 4.23: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	93

Figura 4.24: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	94
Figura 4.25: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução do COT para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	96
Figura 4.26: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.7 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	97
Figura 4.27: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	97
Figura 4.28: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	98
Figura 4.29: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	98
Figura 4.30: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da SH para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	100
Figura 4.31: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.8 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.....	101
Figura 4.32: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	101
Figura 4.33: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	102
Figura 4.34: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da SH (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca	102
Figura 4.35: Cinética de degradação do COT (♦) e modelo cinético de primeira ordem para o lixiviado de Altinho	108
Figura 4.36: Curva do modelo cinético (linha vermelha) e valores experimentais (♦) para o lixiviado de Altinho	109
Figura 4.37: Cinética de degradação do COT (♦) e modelo cinético de primeira ordem para o lixiviado da Muribeca	110
Figura 4.38: Curva do modelo cinético (linha vermelha) e valores experimentais (♦) para o lixiviado da Muribeca	111
Figura 4.39: Percentual de inibição em relação aos ensaios realizados para o teste de toxicidade utilizando as sementes de alface.....	112
Figura 4.40: Crescimento das raízes das sementes de alface nos ensaios utilizando os lixiviados tratados sem diluição e com diluições 1:10 e 1:100.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiros (SOUTO & POVINELLI, 2007)	24
Tabela 2.2: Processos e tipos de tratamentos de lixiviados (JUCÁ, 2002).....	27
Tabela 2.3: Tipos de Tratamentos de Lixiviados realizados nos maiores Aterros de Resíduos Sólidos no Brasil (JUCÁ, 2002).....	27
Tabela 2.4: Resultados de algumas pesquisas que utilizaram o processo de CF para o tratamento de lixiviado.....	32
Tabela 2.5: Potencial de oxidação para alguns oxidantes (PERA-TITUS <i>et al.</i> , 2004)	33
Tabela 2.6: Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas (Fares <i>et al.</i> , 2003)	34
Tabela 2.7: Processo oxidativos homogêneos e heterogêneos	34
Tabela 2.8: Vantagens e desvantagens em alguns tipos de tratamentos oxidativos (CAVALCANTI, 2012)	35
Tabela 2.9: Mecanismos de reação do radical hidroxila na oxidação dos componentes orgânicos (CAVALCANTI, 2012)	36
Tabela 2.10: Resultados de algumas pesquisas que utilizaram os processos Fenton e foto-Fenton, associados e não a outros tipos de tratamentos de efluentes..	41
Tabela 2.11: Relação entre as respectivas somas quadráticas e seus números de graus de liberdade (NGL)	46
Tabela 2.12: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo empírico	48
Tabela 3.1: Parâmetros referentes à caracterização das amostras de lixiviado	53
Tabela 3.2: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 2^4 do tratamento por CF para os dois lixiviados	54
Tabela 3.3: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 3^3 para o tratamento por foto-Fenton do lixiviado do Aterro de Altinho.....	57
Tabela 3.4: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 3^3 para o tratamento por foto-Fenton do lixiviado do Aterro da Muribeca	58
Tabela 4.1: Caracterização dos lixiviado brutos dos Aterros de Altinho e da Muribeca	64
Tabela 4.2: Resultados do percentual de redução da cor após realização da coagulação/floculação para o lixiviado de Altinho e Muribeca	67

Tabela 4.3: Resultados da ANOVA para a variável do percentual de redução da cor após a realização do tratamento por coagulação/floculação para o lixiviado de Altinho	68
Tabela 4.4: Resultados da ANOVA para a variável do percentual de redução da cor após a realização do tratamento por coagulação/floculação para o lixiviado da Muribeca	68
Tabela 4.5: Resultados da caracterização simplificada das amostras brutas e tratadas por CF.....	73
Tabela 4.6: Resultados das amostras brutas e tratadas por CF pós-tratamento de foto-Fenton	74
Tabela 4.7: Resultados do percentual de redução de DQO, COT e SH para o lixiviado de Altinho após tratamento por foto-Fenton	75
Tabela 4.8: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de DQO do lixiviado do Aterro de Altinho...	77
Tabela 4.9: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção do COT do lixiviado do Aterro de Altinho...	81
Tabela 4.10: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de SH do lixiviado do Aterro de Altinho	85
Tabela 4.11: Resultados do percentual de redução de DQO, COT e SH para o lixiviado da Muribeca após tratamento por foto-Fenton	89
Tabela 4.12: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de DQO do lixiviado do Aterro da Muribeca	90
Tabela 4.13: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção do COT do lixiviado do Aterro da Muribeca	95
Tabela 4.14: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de SH do lixiviado do Aterro da Muribeca	99
Tabela 4.15: Teste de Kolmogorov-Smirnov das variáveis dos dois lixiviados	103
Tabela 4.16: Coeficientes de correlação de Spearman calculados para as variáveis do lixiviado de Altinho	104
Tabela 4.17: Coeficientes de correlação de Spearman calculados para as variáveis do lixiviado da Muribeca	104
Tabela 4.18: Caracterização dos dois lixiviados após tratamento por foto-Fenton...	106

Tabela 4.19: Valores do COT obtidos experimentalmente a partir da cinética de oxidação do lixiviado de Altinho	107
Tabela 4.20: Valores da ordem de reação para o lixiviado de Altinho.....	108
Tabela 4.21: Valores do COT obtidos experimentalmente a partir da cinética de oxidação do lixiviado da Muribeca	109
Tabela 4.22: Valores da ordem de reação para o lixiviado da Muribeca.....	110
Tabela 4.23: Ensaio de toxicidade para sementes de alface (<i>Lactuca Sativa L.</i>)	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
APHA	American Public Health Association
CF	Coagulação/Floculação
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CTR	Central de Tratamento de Resíduos
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMLURB	Empresa de Manutenção e Limpeza Urbana da Prefeitura do Recife
ETL	Estação de Tratamento de Lixiviado
GPTA	Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais
MO	Matéria Orgânica
NGL	Número de Grau de Liberdade
PE	Pernambuco
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
RMR	Região Metropolitana do Recife
SH	Substâncias Húmicas
UV	Ultravioleta
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

- a variável de resposta do modelo matemático da ANOVA
- a_{ij} valores experimentais;
- \hat{a}_i valores preditos pelo modelo;
- \bar{a} média global dos resultados experimentais;
- \bar{a}_i média experimental no i ésimo nível;
- b_0 a b_{18} coeficientes do modelo matemático obtido pela ANOVA;
- e_i resíduo estatístico (valor experimental subtraído do valor predito)
- COT_{lix} concentração do carbono orgânico total no lixivado (mg C. L⁻¹)
- D diferença entre as ordenações do teste de Spearman
- d_i diferença entre as ordenações do teste de Spearman
- F_0 distribuição teórica acumulada do teste de Spearman
- k constante cinética de primeira ordem (min⁻¹)
- $L_{amostra}$ comprimento das raízes da semente no teste de toxicidade (cm)
- $L_{controle}$ comprimento das raízes da semente no teste de toxicidade feito com água (cm)
- m número de variações da variável resposta do modelo estatístico
- MQ_R média Quadrática devido à regressão da ANOVA
- MQ_r média Quadrática devido aos resíduos da ANOVA
- MQ_{faj} média Quadrática devido à falta de ajuste da ANOVA
- MQ_{ep} média Quadrática devido ao erro puro da ANOVA
- n número de repetições totais no i ésimo nível
- n' número de pares de ordenação do teste de Spearman
- p número de parâmetros do modelo
- S_n distribuição das frequências dos valores da amostragem
- SQ_R soma Quadrática devido à regressão da ANOVA
- SQ_r soma Quadrática devido aos resíduos da ANOVA
- SQ_{faj} soma Quadrática devido à falta de ajuste da ANOVA
- SQ_{ep} soma Quadrática devido ao erro puro da ANOVA

Letras Gregas

- v coeficiente estequiométrico
- ρ_S coeficiente Spearman

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADO DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	22
2.2	SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS.....	26
2.3	TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	30
2.3.1	Processos de coagulação/floculação	30
<i>2.3.1.1</i>	<i>Utilização da cal hidratada como agente coagulante</i>	<i>31</i>
2.3.2	Processos oxidativos avançados (POA).....	33
<i>2.3.2.1</i>	<i>Processos oxidativos avançados envolvendo H₂O₂.....</i>	<i>37</i>
2.4	MODELO CINÉTICO OXIDATIVO.....	44
2.5	ESTUDO ESTATÍSTICO PARA O TRATAMENTO FOTO-FENTON - PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE VARIÂNCIA E DE CORRELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS	45
2.5.1	Planejamento fatorial e análise de variância.....	45
2.5.2	Análise da correlação entre pares de variáveis.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	ATERRO CONTROLADO DA MURIBECA – PE.....	51
3.2	ATERRO SANITÁRIO DE ALTINHO – PE.....	52
3.3	PONTOS DE AMOSTRAGEM	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO	53
3.5	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO DOS ATERROS DE ALTINHO E DA MURIBECA	54
3.5.1	Tratamento preliminar por coagulação/floculação (CF)	54
<i>3.5.1.1</i>	<i>Caracterização simplificada do lixiviado bruto e pré-tratado por CF em sua condição ótima para a análise da contribuição desse no resultado da degradação final da MO</i>	<i>57</i>
3.5.2	Tratamento do lixiviado por processo foto-Fenton (POA)	58
3.6	ESTUDO CINÉTICO DA DEGRAÇÃO DO COT.....	62
3.6.1	Determinação experimental da ordem da reação (valores de <i>n</i> e <i>m</i>)	63
3.7	TESTE DE TOXICIDADE.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO	65
4.1.1	Caracterização do lixiviado bruto do aterro de Altinho e da Muribeca	65

4.2	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO.....	67
4.2.1	Tratamento preliminar por CF	67
4.2.1.1	<i>Caracterização simplificada do lixiviado bruto e pré-tratado por CF em sua condição ótima do planejamento fatorial 2⁴</i>	<i>74</i>
4.2.2	Tratamento por processo foto-Fenton aplicado diretamente nos lixiviados brutos	75
4.2.2.1	<i>Avaliação estatística para os resultados do planejamento experimental para o lixiviado de Altinho.....</i>	<i>76</i>
4.2.2.2	<i>Avaliação estatística para os resultados do planejamento experimental para o lixiviado de Muribeca</i>	<i>90</i>
4.2.2.3	<i>Análise da correlação entre pares de variáveis dependentes do processo de tratamento.....</i>	<i>104</i>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVADOS TRATADOS POR FOTO-FENTON	106
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DO LIXIVIADO.....	108
4.4.1	Estudo cinético de oxidação para o lixiviado do Aterro de Altinho	108
4.4.2	Estudo cinético de oxidação para o lixiviado do Aterro da Muribeca	110
4.5	TESTE DE TOXICIDADE.....	112
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	115
5.1	CONCLUSÕES.....	115
5.2	PERSPECTIVAS.....	116
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados ao descarte do lixo gerado nas grandes cidades é um dos mais contundentes problemas de saúde pública. Muitos aterros estão chegando em sua capacidade limite e esgotando seu tempo de vida útil mais rapidamente devido à geração cada vez maior da quantidade de resíduos sólidos.

A deposição de resíduos sólidos em aterros ainda é uma das soluções mais viáveis economicamente, seguindo as normas e legislação existente sobre esse tipo de empreendimento e tratamento adequado de seus passivos, possíveis poluições são minimizadas (RENOU *et al.* 2008). Esses passivos são gerados a partir da decomposição lixo, e os resultados desse processo químico são gases emitidos e um líquido escuro de odor fortemente desagradável, com alta carga orgânica, chamado chorume (CALACE *et al.*, 2001). Esse líquido juntamente com a precipitação natural, torna-se um lixiviado que, se não for tratado corretamente, contamina solos e águas superficiais e subterrâneas (PASTOR e HERNANDEZ, 2012; GOMES, 2009).

De acordo com a NBR 13896/1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), mesmo com a desativação ou encerramento do aterro, deve ser realizado o seu total monitoramento, inclusive continuar a tratar adequadamente e efetivamente o lixiviado que continua a ser gerado até que essa geração cesse.

Muitos procedimentos para o tratamento de lixiviados foram desenvolvidos e ainda se pesquisa processos mais efetivos, porém de baixo custo. A complexidade da composição desse efluente e de sua variação sazonal e cronológica dificulta ainda mais a escolha de um tratamento eficaz, e que consiga se adequar continuamente, de acordo com a modificação da composição do lixiviado. Devido a esse fato, a caracterização do lixiviado em seu estado bruto é essencial para a definição do processo de tratamento a ser utilizado (CLEMENT *et al.*, 1997; RENOU *et al.*, 2007, BAUN *et al.*, 2004).

Os tratamentos propostos para esse tipo de efluente são físico-químicos e biológicos, sendo esses últimos os mais utilizados nos aterros por ser de fácil implantação e operação e mais econômicos (TATSI *et al.*, 2003). Entretanto, o tratamento posposto nesta pesquisa é inteiramente físico-químico, composto por tratamento preliminar utilizando o processo de coagulação/floculação seguido por processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton, já que os lixiviados coletados possuem biodegradabilidade de moderada a baixa e substâncias recalcitrantes.

As amostras utilizadas nesta pesquisa foram provenientes de um aterro controlado já desativado (Aterro da Muribeca), localizado na Região Metropolitana do Recife, e de um aterro sanitário em funcionamento (Aterro de Altinho), localizado no agreste de Pernambuco. Essas amostras ficaram acondicionadas em condições adequadas para a preservação das suas características e reproduzir a realidade do momento da coleta.

Este estudo teve como objetivo geral propor um tratamento físico-químico às amostras de lixiviado coletadas, buscando utilizar reagentes de baixo custo e em quantidades ideais, porém sem prejudicar a eficácia do tratamento. Para tanto, foram seguidas as seguintes etapas: caracterização das amostras brutas de lixiviado de Altinho e da Muribeca; aplicação do processo de coagulação/floculação (CF) nas amostras brutas utilizando como ferramenta um planejamento estatístico; aplicação dos processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton ao sobrenadante do processo de CF e diretamente nas amostras brutas nas mesmas condições, comparando os resultados e considerando o custo-benefício do processo; realização do planejamento estatístico para aplicação do tratamento oxidativo de cada lixiviado e para cada variável dependente do tratamento (DQO, COT e SH), inclusive com análise estatística da correlação entre pares dessas variáveis; realização do estudo da cinética de oxidação nas condições ótimas do tratamento; caracterização das amostras de lixiviado de Altinho e da Muribeca após todo processo de tratamento; e, finalmente, realização do teste de toxicidade dos lixiviados tratados utilizando sementes de alface.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se refere à revisão da literatura relacionada ao presente trabalho, para tal fim foram realizadas pesquisas sobre os tópicos atuais e pertinentes que serão relatados a seguir.

2.1 CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADO DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Um percentual de 95% dos resíduos coletados no mundo é destinado a um aterro sanitário, mesmo existindo processos alternativos, como a reciclagem, compostagem e incineração. Nem todos os resíduos podem passar por esses processos alternativos e ainda aqueles que são incinerados geram 10 – 20% de resíduos que são destinados ao aterro (PRIMO *et al.*, 2008). Ou seja, a deposição de resíduos ainda é um dos métodos mais utilizados para a destinação do lixo gerado pela população (KURNIAWAN *et al.*, 2006a). Com a utilização dessa prática de destinação dos resíduos há a formação de grande quantidade de líquido contaminante, denominado lixiviado (CALACE *et al.*, 2001).

Lixiviado é o produto da água que se infiltrou através das camadas de resíduos submetidos à decomposição aeróbia e anaeróbia microbiana (CHOFQI *et al.*, 2004; MUKHERJEE *et al.*, 2014). Encontram-se nos lixiviados concentrações geralmente altas de matéria orgânica (MO) dissolvida e em suspensão e compostos inorgânicos, incluindo substâncias perigosas provenientes do recebimento de resíduos industriais. A destinação irregular desse efluente pode causar danos ao meio ambiente, principalmente se atingir o lençol freático e águas superficiais, prejudicando também animais e vegetais do entorno (PASTOR e HERNANDEZ, 2012; GOMES, 2009).

O lixiviado corresponde à umidade da massa de resíduo sólido somado à água resultante do balanço entre a precipitação, a evapotranspiração e impermeabilização da camada de cobertura. Então, a formação desse efluente corresponde à quantidade de água que excede a capacidade de reter a umidade da massa de resíduos aterrada (IWAI, 2005; HAMADA, 1997).

Considerando as fases de vida do aterro, nas quais substâncias químicas podem surgir ou dissipar-se, e a vazão ao longo do ano devido às precipitações pluviais, Gomes (2009) e Lins (2003) afirmaram que há uma variação da composição do lixiviado, o que dificulta o tratamento desse efluente. O que também contribui para essa variação são as alterações biológicas ocorridas durante a degradação da MO dos resíduos sólidos, essas alterações podem ser de forma aeróbia ou anaeróbia dependendo da disponibilidade de oxigênio do meio (LINS, 2003). Então, podem-se elencar vários fatores que influenciam na composição físico-química e

biológica dos lixiviados, são eles: maturidade do aterro, tipo de resíduos aterrados que refletem as características da população local, grau de estabilização dos resíduos, variações sazonais, hidrogeologia, solo local, atividade microbiana, entre outros (EL FADEL *et al.*, 2002; KARGI & PAMUKOGLU, 2003; AL-YAQOUT & HAMODA, 2003; RENO *et al.*, 2007).

Devido a essa complexa e variável composição dos lixiviados, torna-se necessário conhecer as medições de alguns parâmetros físico-químicos e biológicos para caracterizá-los, em que os mais utilizados são pH, DQO, DBO, COT, Nitrogênio Kjeldhal Total (NKT) e amoniacal, alcalinidade, série de sólidos, ácidos orgânicos voláteis e metais pesados (CLEMENT *et al.*, 1997; RENO *et al.*, 2007, BAUN *et al.*, 2004). Esses parâmetros também são utilizados como medidas de controle para a destinação final do lixiviado tratado. Destacam-se entre tais parâmetros a DQO e DBO visto que por meio da relação DBO/DQO se obtém a biodegradabilidade da MO presente no lixiviado.

Pode-se afirmar que elevados resultados de DQO, pH, nitrogênio amoniacal e metais pesados, coloração escura e mau cheiro caracterizam o lixiviado e essas características variam conforme composição, volume e matéria biodegradável considerando o tempo desse lixiviado. (IM *et al.*, 2001).

A biodegradabilidade obtida por meio da relação DBO_5/DQO pode indicar a fase em que o do aterro e o lixiviado se encontram, essa biodegradabilidade decresce de acordo com o aumento da idade do aterro. O lixiviado de aterros em funcionamento recente apresentam grande quantidade de MO, geralmente, a relação DBO_5/DQO está entre 0,4 a 0,6. Essa relação para aterros maduros se encontra entre 0,05 e 0,2 normalmente, isso ocorre devido à maior quantidade de substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), componentes de difícil biodegradação (recalcitrantes) (EL FADEL *et al.*, 2002; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993).

Definir as substâncias húmicas (SH), presentes nos lixiviados, pode ser considerado um fator difícil visto que o material orgânico que as formam são muito complexos. Então, a melhor conceituação das SH é ser constituída por uma série de polímeros amorfos de coloração entre a amarela, marrom e preta, com alta massa molar, provenientes de reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas (STEVENSON, 1994). As frações húmicas e fúlvicas das SH representam misturas heterogêneas com comportamentos químicos semelhantes (MCBRIDE, 1994), como também possuem estruturas similares, mas com massas molares diferentes. As SH possuem grupo funcional carboxílico em quase todos seus grupos funcionais e massas molares

de moderada a alta, também são macromoléculas aniônicas refratárias (1.000 Da – ácidos fúlvicos e 10.000 Da - ácidos húmicos) (HONG & ELIMELECH, 1997). A Figura 2.1 e 2.2 mostram as estruturas hipotéticas da fração de ácidos fúlvicos e húmicos, respectivamente.

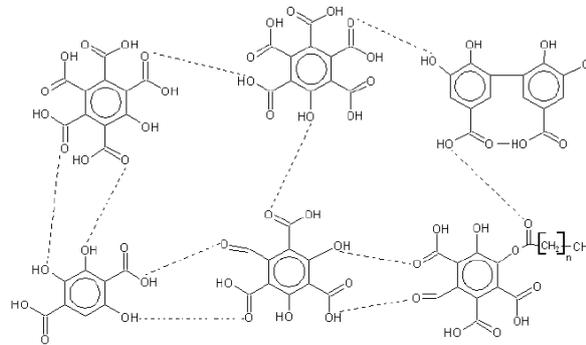


Figura 2.1: Proposta da estrutura hipotética bidimensional para ácidos fúlvicos (SCHULTEN e SCHNITZER, 1997 apud MORAVIA, 2010)

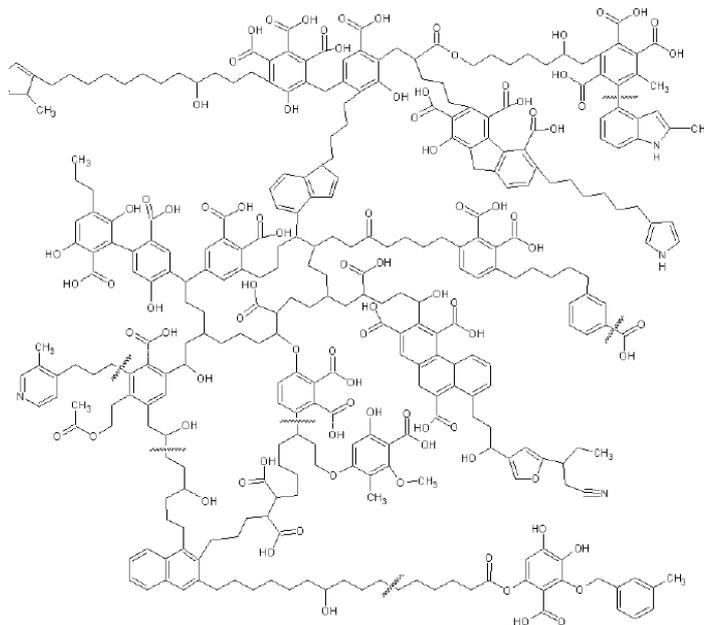


Figura 2.2: Proposta da estrutura hipotética bidimensional para ácidos húmicos (SCHULTEN e SCHNITZER, 1997 apud MORAVIA, 2010)

Ainda sobre as SH, em meio básico, as frações de ácidos húmicos são solúveis, porém em meio com pH menor do que 2 (ácido), torna-se insolúvel; as frações de ácidos fúlvicos após serem solubilizadas em meio básico, não se tornam mais insolúveis, independente do pH; as frações de humina são insolúveis para qualquer valor de pH (STEVENSON, 1994). Algumas pesquisas afirmam que a coloração do lixiviado é devido à presença dessas substâncias, ácidos húmicos e fúlvicos solubilizados (NTAMPOU *et al.*, 2006; MONJE-RAMIREZ & ORTA DE

VELASQUEZ, 2004). Souto (2009) comprovou esse fato quando, em seu estudo, conseguiu remover um percentual da cor do lixiviado somente com a diminuição do seu pH.

Sobre a caracterização do lixiviado, Paes (2003) afirmou que a variedade de componentes químicos nos resíduos é finita e tende a estabilizar gradualmente após aproximadamente 2 ou 3 anos. Souto & Povinelli (2007) realizaram um diagnóstico de dados disponíveis na literatura relacionada a 25 aterros de 9 estados brasileiros, com foco na caracterização do lixiviado desses aterros. Com base nessa análise foi possível construir uma tabela com distribuições de frequência que permitiram definir os intervalos mais prováveis de concentração para 30 parâmetros físico-químicas do lixiviado como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiros (SOUTO & POVINELLI, 2007)

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP*
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78%
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	750 - 11	400 750 - 7 100	69 %
Dureza (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	95 - 3 100	95 – 2 100	81 %
Condutividade (µS/cm)	2 950 - 25 000	2 950 - 17 660	77 %
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	< 20 - 30 000	< 20 - 8 600	75 %
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	190 – 80 000	190 - 22 300	83 %
Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	10 - 480	10 - 170	63 %
Fenóis (mg.L ⁻¹ de C ₆ H ₅ OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58 %
NTK (mg.L ⁻¹)	80 - 3 100	não há	-
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	0,4 - 3 000	0,4 - 1 800	72 %
N-orgânico (mg.L ⁻¹)	5 - 1 200	400 - 1 200	80 %
N-nitrito (mg.L ⁻¹)	0 - 50	0 - 15	69 %
N-nitrato (mg.L ⁻¹)	0 - 11	0 – 3,5	69 %
P-total (mg.L ⁻¹)	0,1 - 40	0,1 - 15	63 %
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	0 - 35	0 - 10	78 %
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0 - 5 400	0 - 1 800	77 %
Cloreto (mg.L ⁻¹)	500 - 5 200	500 - 3 000	72 %
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	3 200 - 21 900	3 200 - 14 400	79 %
Sólidos totais voláteis (mg.L ⁻¹)	630 - 20 000	630 - 5 000	60 %
Sólidos totais fixos (mg.L ⁻¹)	2 100 - 14 500	2 100 - 8 300	74 %
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	5 - 2 800	5 – 700	68 %
Sólidos suspensos voláteis (mg.L ⁻¹)	5 - 530	5 - 200	62 %
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,01 - 260	0,01 - 65	67 %
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79 %
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61 %
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71 %
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89 %
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0 – 0,26	0 – 0,065	67 %
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64 %
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70 %

*FVMP: frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Os efluentes gerados e descartados no corpo hídrico receptor, geralmente, não atendem às resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005 e 430/2011, legislação brasileira que estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes gerados

por qualquer fonte de poluição. Essa destinação sem o tratamento adequado causa desequilíbrio e dano ao meio (SILVA, 2008; CAVALCANTI *et al.*, 2009).

A definição do procedimento de tratamento para o lixiviado deve considerar uma avaliação de eficiência, atendimento à legislação e custo-benefício, considerando as características do local (LIMA *et al.*, 2005). A escolha de uma tecnologia e/ou um dimensionamento impróprios resultam em erros na operação da estação de tratamento (SOUTO & POVINELLI, 2007).

2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

Os estudos relacionados a sistemas de tratamento de lixiviado vêm sendo bastante desenvolvidos a fim de se ter um custo-benefício e uma boa eficiência. Os processos pesquisados têm apresentado resultados muito distintos, essa divergência se deve, principalmente, à grande variação da composição do lixiviado, que, em cada caso, apresentará resultados diferentes diante de cada sistema de tratamento empregado.

Os processos mais utilizados em estações de tratamento de lixiviados são os biológicos (lagoas aeróbias, anaeróbias e facultativas). Porém mesmo que tratado por esses processos, o lixiviado ainda apresenta concentrações de poluentes, inclusive carga orgânica e nitrogênio amoniacal, sendo um risco ambiental o descarte desse efluente no meio (CECCONELLO, 2005).

Devido à complexa composição, alta concentração de poluentes, variação climática, alteração das características ao longo do tempo, o tratamento do lixiviado se torna de alto custo, difícil e particular (BOHDZIEWICZ *et al.*, 2001; ALKHAFAJI *et al.*, 2014).

A definição do procedimento utilizado no tratamento do lixiviado é normalmente uma combinação efetiva de processos relacionada ao estágio do aterro (TANG & SINGH, 2013).

O lixiviado de um aterro mais recente contém grande quantidade de MO (matéria orgânica) biodegradável de baixa massa molar, o que possibilita ser tratado por processos biológicos secundários (lodos ativados, por exemplo). No entanto, os lixiviados provenientes de aterros mais antigos possuem sua MO constituída de ácidos húmicos e fúlvicos, que são considerados biologicamente refratários. Essas substâncias húmicas diminuem a eficiência de tratamentos biológicos, sendo mais eficazes os tratamentos físico-químicos que reduzem esses constituintes refratários da MO (SINGH *et al.*, 2012b).

Os processos biológicos padrões são eficientes quando tratam lixiviados provenientes de aterros que possuem fração DBO/DQO cerca de 0,25 (HUO *et al.*, 2008). Com o envelhecimento do aterro, a decomposição do efluente por meio de tratamento biológico começa a ficar difícil devido à presença de substâncias tóxicas e/ou biorrecalcitrantes. Então, a aplicação de processos físico-químicos em aterros maduros é obrigatória (TANG & SINGH, 2013). Os processos físico-químicos mais usados para o tratamento de lixiviado são coagulação/floculação (DAUD *et al.*, 2012; COMSTOCK *et al.*, 2010; TATSI *et al.*, 2003), osmose reversa (AMOKRANE *et al.*, 1997), troca aniônica (SINGH *et al.*, 2012a), adsorção com carvão ativado (MARANON *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2012b; TANG & SINGH, 2013) e processos oxidativos avançados (POA) (CORTEZ *et al.*, 2011; RIVAS *et al.*, 2004; TIZAOUI *et al.*, 2007). Esses métodos quando associados ao biológico, muitas vezes são utilizados como pré-tratamento ou pós-tratamento.

Um dos processos físico-químicos que estão sendo pesquisados e aplicados ultimamente para a remoção da MO e aumento da biodegradabilidade são os POA (UMAR *et al.*, 2010). Como resultado de estudos já realizados, foi observado que o processo de Fenton remove uma grande gama de MO e possui aplicabilidade para vários tipos de operações industriais e efluentes residenciais, incluindo lixiviado (ENGLEHARDT *et al.*, 2006; GUIMARÃES *et al.*, 2012; MODENES *et al.*, 2012). Foi estudado por Morais e Peralta-Zamora (2005), Zhang *et al.* (2002) e Poznyak *et al.* (2008) que a composição orgânica recalcitrante pode ser degradada e o nitrogênio pode ser removido pelos POA.

As alternativas de tratamento para o lixiviado de aterros estão sendo otimizadas por meio de pesquisas. Uma das maiores dificuldades encontradas são a baixa biodegradabilidade e altas concentrações de nitrogênio amoniacal, os quais estão relacionados ao grau de decomposição dos resíduos sólidos e das variações sazonais dos locais de disposição, ficando estabelecida uma grande variabilidade da composição do lixiviado, sendo relacionado a cada aterro. Então, não se dispõem de uma tecnologia padrão de tratamento que seja aplicada a todos os casos (BIDONE, 2007).

No Brasil, o primeiro sistema de tratamento de lixiviado foi o de lagoas de estabilização, que tem como desvantagem precisar de grande área de instalação, implantados em alguns aterros no começo da década de 80 do século passado (Aterro Sanitário de São João - SP, Aterro Controlado de Caucaia - CE, Aterro Sanitário de Curitiba-PR, entre outros) (LIMA, 2005). Além desse tratamento, no sentido de diminuir a vazão do lixiviado, ainda se utiliza a técnica

de recirculação, entretanto em épocas chuvosas, essa técnica é limitada pela capacidade (JUCÁ, 2002).

A maioria dos tratamentos aplicados no Brasil possuem baixa eficiência ou nenhuma, mesmo objetivando reduzir a concentração de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal (BIDONE, 2007). A Tabela 2.2 mostram alguns tipos de tratamento de lixiviados utilizados.

Tabela 2.2: Processos e tipos de tratamentos de lixiviados (JUCÁ, 2002).

Processo	Tipo de Tratamento
Canalização do lixiviado	Recirculação de lixiviado
Processos biológicos	Tratamento conjunto com águas residuais; tratamento aeróbio; tratamento anaeróbio
Processos físico-químicos	Precipitação química; oxidação química; adsorção com carbono ativo; filtração; osmose inversa; charcos artificiais
Tratamento natural	Aplicação no terreno; jardinagem com aplicação no terreno
Tratamento Misto	Diferentes combinações de vários

A Tabela 2.3 mostra alguns processos de tratamento que são aplicados aos lixiviados de aterros sanitários e controlados no Brasil, em que pode-se perceber que em sua maioria se emprega o tratamento biológico.

Tabela 2.3: Tipos de Tratamentos de Lixiviados realizados nos maiores Aterros de Resíduos Sólidos no Brasil (JUCÁ, 2002)

(continua)

Cidade	Tipo de Destinação Final	Quant. (ton/dia)	Tratamento do Lixiviado
Recife-PE	Aterro Controlado da Muribeca	2.800	Recirculação de chorume, lagoa anaeróbia, lagoas facultativas, sistema bioquímico
Caruaru-PE	Aterro Sanitário de Caruaru	200	Digestor anaeróbio, seguido por um charco artificial
Manaus-AM	Aterro Sanitário de Manaus	1.125	Recirculação de chorume e biorremediação
Belém-PA	Aterro Sanitário de Belém	1.024	Recirculação de chorume e birremediação
Rio de Janeiro-RJ	Aterro Controlado de Gramacho	7.026	Tanques de polimento e sistemas de nano-filtração
Fortaleza-CE	Aterro Sanitário de Caucaia	3.500	Lagoas anaeróbias e facultativas
Fortaleza-CE	Aterro Sanitário de Aquiraz	21	Lagoas anaeróbias e facultativas
Extrema-MG	Aterro Sanitário de Extrema	8	Lagoas anaeróbias em série, seguidas por uma facultativa e uma de maturação
Paracatu-MG	Aterro Sanitário de Paracatu	26	Uma lagoa anaeróbia seguida por uma facultativa

Tabela 2.3: Tipos de Tratamentos de Lixiviados realizados nos maiores Aterros de Resíduos Sólidos no Brasil (JUCÁ, 2002)

(continuação)			
Contagem-MG	Aterro Sanitário do Perobas	214	Tanque Imhoff seguido de filtro biológico
Ipatinga-MG	Aterro Sanitário de Ipatinga	150	Reator anaeróbio, lagoa de estabilização, aerador de cascata e lagoa de maturação
Uberlândia-MG	Aterro Sanitário de Uberlândia	120	Tratamento primário (grades, retentor de óleo e desarenador), seguido por RAFA (reator anaeróbio de fluxo ascendente) e filtro biológico
Três Corações-MG	Aterro Sanitário de Três Corações	30	Uma lagoa anaeróbia seguida por um filtro anaeróbio e uma lagoa facultativa
Belo Horizonte-MG	Aterro Sanitário de BH	4.139	Recirculação de chorume excedente tratado na ETE do município
Biguaçu-SC	Aterro Sanitário da Formaco	1.500 a 14.500	Poço coletor anaeróbio com circulação forçada, depois um reator UASB que inicia o tratamento físico-químico e posteriormente para um decantador e depois para um sistema de lagoas composta por lagoa anaeróbia, lagoa facultativa e lagoa de maturação e por fim adição de hipoclorito de sódio para desinfetar o líquido tratado
Porto Alegre-RS	Aterro Sanitário da Extrema	200	Filtro anaeróbio em leito de brita construído sob o aterro; lagoa de aeração forçada; transporte com caminhão tanque para co-tratamento final em ETE juntamente com esgoto doméstico.
Itaquaquecetuba – SP	Aterro Sanitário de Itaquaquecetuba	650	Não tem tratamento, o chorume é levado para estação de tratamento de esgoto do município. Estava previsto tratamento químico
Mauá-SP	Aterro Sanitário de Mauá	1.500 a 2.000	3 reatores e 2 lagoas com agitador (aerador)
São Paulo-SP	Aterro Sanitário São João		Tratamento na SABESP (esgotos)
Santo André-SP	Aterro Sanitário	700 a 750	Uma lagoa anaeróbia e uma facultativa com aerador
Salvador-BA	Aterro Sanitário Metropolitano	-	Tratamento no CETREL (resíduos industriais)
Palmas-TO	Aterro Sanitário	120	Sistema de lagoas de estabilização em série com 01 lagoa anaeróbia, uma facultativa e uma de maturação
Araguaína-TO	Aterro Sanitário	160	Fossas sépticas e valas de infiltração
Guarai-TO	Aterro Sanitário	40	2 lagoas anaeróbias
João Pessoa-PB	Aterro Controlado	870	Digestor anaeróbio seguido de fitorremediação

Outro agravante para o tratamento ineficiente do lixiviado é o subdimensionamento do projeto, já que é normal verificar que o balanço hídrico foi feito prevendo volumes menores do que realmente ocorrem. Ainda, é somada a esse fato, a impermeabilização muitas vezes inadequada das lagoas nas estações de tratamento (HAMADA, 2000).

A definição do tratamento do lixiviado deve levar em consideração todos os fatores influentes no processo, ou seja, a composição do efluente, vida útil do aterro, atividades operacionais (precipitação pluviométrica, localização), como também eficiência do sistema de drenagem e qualidade da impermeabilização de base (IWAY, 2005).

2.3 TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os tratamentos químicos são utilizados visando promover a degradação e ainda a mineralização das substâncias contaminantes. Para que esse tipo de tratamento ocorra, deve ser adicionado ao efluente alguns componentes químicos, esse fato pode ser considerado importuno visto que estão sendo adicionadas mais substâncias químicas a um meio já danoso ao ambiente (SERAFIM *et al.*, 2003). Em contrapartida, o método definido, relacionado à composição do lixiviado, tem como principal objetivo remover os compostos poluentes mesmo que para isso tenha que ser adicionada mais substâncias químicas a esse lixiviado.

Em seguida, estão descritos os métodos físico-químicos, coagulação/floculação e POA, empregados nesta pesquisa.

2.3.1 Processos de coagulação/floculação

Para realizar o tratamento por meio dos processos de coagulação/floculação (CF) são adicionados ao efluente, após ajuste do pH desse caso necessário, agentes coagulantes a fim de aumentar, entre as partículas, as forças repulsivas (KURNIAWAN *et al.*, 2006b). Essa adição de reagentes químicos é necessária para que ocorra alteração do estado de agregação dos sólidos suspensos e dissolvidos, facilitando a separação do precipitado (VERMA *et al.*, 2015). Esse processo geralmente é eficaz na remoção de cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos (LINS *et al.*, 2007).

Na etapa de coagulação do processo CF, quando o coagulante é adicionado ao meio que será tratado há a formação de hidróxidos gerado por meio da hidrólise, polimerização e a reação com a alcalinidade. Os hidróxidos possuem em sua composição íons positivos trivalentes que

desestabilizam as cargas negativas da superfície das partículas coloidais e em suspensão, formando assim os flocos em razão da aproximação e aglomeração das partículas. Esses flocos dependendo de sua densidade poderão ser separados pelos processos de decantação, flotação ou filtração. Ressalta-se que essa etapa de coagulação ocorre rapidamente, geralmente, até 100 segundos (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Na etapa de floculação, em que se tem um processo físico, ocorre a formação dos flocos devido ao contato entre as partículas coloidais formando dessa forma aglomerados de maior tamanho. Esses aglomerados ao atingirem o ponto crítico, em que não há mais o aumento do floco, são separados com maior facilidade (GUALBERTO, 2009; FORTINO, 2012). Em relação aos procedimentos operacionais, é importante que a agitação do meio seja lenta, sendo necessária somente para aproximar e aglomerar as partículas, e não desagregar os flocos formados (CASSINI, 2008). De acordo com o trabalho realizado por Castilhos Junior (2003), foi necessário um tempo de aproximadamente 30 minutos para a condição ótima de floculação.

Os agentes coagulantes normalmente utilizados são classificados da seguinte forma: agentes inorgânicos tais como sulfato de alumínio, sulfato ferroso e férrico, cloreto férrico, clorosulfato férrico, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio (cal hidratada), cloreto de polialumínio (PAC); e polímeros orgânicos derivados de poliácridamida (ou polietileno) ou biopolímeros, produzidos por organismos biológicos (PETRELLI *et al.*, 2001; METCALF & EDDY, 2003; ZOUBOULIS *et al.*, 2004; KURNIAWAN *et al.*, 2006b; MASSAI *et al.*, 2007).

Para a definição do agente coagulante a ser utilizado se deve considerar a disponibilidade, o custo e sua eficiência; os inorgânicos são mais usados devido ao baixo custo em relação aos polieletrólitos (FORTINO, 2012).

2.3.1.1 Utilização da cal hidratada como agente coagulante

O produto derivado dos calcários se denomina cal, a qual é obtida por meio da reação de calcinação dos carbonatos de cálcio e de cálcio-magnésio, tendo como produtos, respectivamente, os óxidos de cálcio (CaO, cal virgem) e cálcio-magnésio (CaO-MgO, cal viva) (GUIMARÃES, 1998). Quando se adiciona água à cal virgem, essa se torna a cal hidratada.

A Equação 2.3 mostra a formação do carbonato de cálcio após as Equações 2.1 (hidratação do óxido de cálcio) e 2.2, quando o gás carbônico entra em contato com o óxido de cálcio.



Pode-se citar algumas características físico-químicas do hidróxido de cálcio, entre elas: sólido branco em pó, alcalina (pH 12,8), baixa solubilidade em água (1,2 g.L⁻¹ de água, à temperatura de 25° C), pode conter impurezas que alteram sua coloração de branco para amarela e cinza (REBELATTO, 2006).

Por suas características físico-químicas, baixo preço e de ser facilmente encontrado no mercado, a cal hidratada é um dos agentes coagulantes mais usados no processo de CF para o tratamento de águas e de efluentes, tais como lixiviado de aterro de resíduos sólidos (SHINODA, 2009). A quantidade utilizada está na faixa de 1 a 15 mg.L⁻¹ desse coagulante (AMOKRANE *et al.*, 1997)

Devido a remoção de metais pesados e parte da MO, principalmente substâncias húmicas que podem inibir os processos fotossintéticos e fotoquímicos, pois confere a cor escura ao lixiviado, o hidróxido de cálcio pode ser utilizado como um pré-tratamento de um processo biológico, tais como lagoas facultativas e aeradas (LINS *et al.*, 2007).

A cal atua preferencialmente nos ácidos húmicos dos lixiviados estabilizados, pois esses ácidos possuem massa molar mais alta (RENOU *et al.*, 2008). Em outro estudo, foi concluído que os ácidos fúlvicos são responsáveis pelo resultado da DQO por serem menores do que 1000 Daltons (Da) (TREBOUET *et al.*, 2001).

Várias pesquisas foram realizadas a fim de avaliar a eficiência do método de CF para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, como também definir o agente coagulante mais adequados (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). A Tabela 2.4 mostra alguns desses trabalhos.

Tabela 2.4: Resultados de algumas pesquisas que utilizaram o processo de CF para o tratamento de lixiviado.

Pesquisa	Referência	Resultados
Tratamento de lixiviado utilizando os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico e hidróxido de cálcio (todos P.A.)	Coelho <i>et al.</i> (2002)	Eficiência de remoção de DQO entre 15 e 52%, o melhor coagulante foi o cloreto férrico removendo 99% da turbidez
Tratamento de lixiviado utilizando 2,4 e 6 g.L ⁻¹ de cal hidratada	Renou <i>et al.</i> (2008)	Eficiência de remoção para DQO de 25,5%, 18% e 0,4%; nitrogênio amoniacal uma faixa de 20 a 50%; ferro, 75%; alcalinidade na faixa de 80 a 90%
Tratamento de lixiviado biodegradável por CF utilizando a cal hidratada	Silva (2008)	Remoção de DBO de 19 a 36% e DQO de 10 a 29 %, 60% da cor e 50% da turbidez
Tratamento de 3 amostras de lixiviado do Aterro da Muribeca usando cal hidratada	Santana-Silva (2008)	As remoções obtidas foram de 19 a 35,7% de DBO e 10.3 a 28,6% de DQO.
Pré-tratamento de lixiviado por CF utilizando cal	Rocha (2013)	Remoção de 27% da cor.

Apesar de comumente utilizada, a cal hidratada possui algumas desvantagens, entre elas estão o aumento do pH e geração de lodo, sendo necessária custear a destinação adequada desse lodo gerado (TATSI *et al.*, 2003; KURNIAWAN *et al.*, 2006b; SEMERJIAN & AYOUB, 2003). Segundo Santana-Silva (2008; 2009), o lodo gerado no processo de CF do tratamento do lixiviado proveniente do aterro da Muribeca, foi de classe II A (não perigoso, não inerte) conforme estabelecido na NBR 10004/2004, dessa forma existem várias opções de aproveitamento, inclusive como fertilizante.

Utilizar apenas o processo de CF tendo como coagulante a cal hidratada não é um tratamento eficiente para o lixiviado de aterros sanitários, sendo necessária a associação de outros tipos de tratamento para atingir a eficiência adequada.

2.3.2 Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são uma eficiente opção de tratamento visto que podem degradar uma grande quantidade de compostos refratários semelhantes aos contidos nos lixiviados de aterro de resíduos sólidos, esse tratamento tem sido citado como um dos mais efetivos entre os físico-químicos (WU *et al.*, 2004) e tem provocado interesse não somente do meio acadêmico, mas também da área industrial (CAVALCANTI, 2012) motivando novas pesquisas. Esse método

de oxidação pode ser usado no tratamento de águas residuais para remoção de compostos orgânicos, degradação de poluentes específicos, aumento da biodegradabilidade do efluente e também para o tratamento de lodos (BERGENDAHL & O'SHAUGHNESSY, 2004).

Os POA são métodos de degradação de compostos orgânicos, o qual utilizam uma espécie altamente oxidante, sendo essa responsável pela mineralização parcial ou completa dos contaminantes. Há alguns tipos de oxidantes mais usados, entre eles se destacam: os peróxidos, os permanganatos, os persulfatos, os percarbonatos, ozônio (FERRARESE *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2010; LIANG *et al.*, 2004; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

A formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente com alto poder oxidante, é a base dos tratamentos por POA que são capazes de degradar compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O potencial de oxidação do radical hidroxila é de 2,80 V, sendo apenas menor do que o radical gerado pelo flúor, que é de 3,06 V (YAP *et al.*, 2011), conforme mostra Tabela 2.5 (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Tabela 2.5: Potencial de oxidação para alguns oxidantes (PERA-TITUS *et al.*, 2004)

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,06
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxigênio Atômico ($\bullet\text{O}$)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO_4)	1,67
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09
Radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$)	1,42

O diferencial desse tipo de tratamento é a degradação do poluente uma vez que não somente o transfere de fase como ocorre em outros tipos de tratamento de efluente (PANDIYAN *et al.*, 2002). A formação desses radicais hidroxila podem se dar por meio de processos oxidativos homogêneos ou heterogêneos, catalíticos ou não, sob a incidência de radiação UV ou não. Devido à ação do radical hidroxila pode ocorrer a completa degradação do componente orgânico, obtendo-se como compostos finais o dióxido de carbono e a água, como mostra a Equação 2.4 (YAP *et al.*, 2011).



Os mecanismos de reação do radical hidroxila podem variar em relação a estrutura do poluente orgânico, ocorrendo mecanismos distintos como por exemplo remoção bimolecular de átomos de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radical-radical

(NOGUEIRA *et al.*, 2007). A Tabela 2.6 mostra uma variedade de componentes orgânicos que são oxidáveis pelo $\bullet\text{OH}$ (FARES *et al.*, 2003).

Tabela 2.6: Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas (FARES *et al.*, 2003)

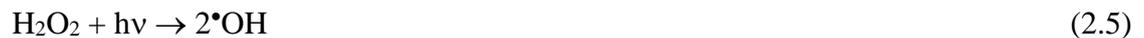
Compostos	
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico, tartárico.
Alcoóis	Benzil, terc-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol.
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído, tricloroacetaldeído.
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, <i>p</i> -nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno.
Aminas	Anilina, dietil amina, dimetil formamida, EDTA, n-propil amina.
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo.
Cetonas	Di-hidroxi acetona, metil etil cetona.

As reações de oxidação avançada podem acontecer em dois sistemas diferentes, o homogêneo, quando o oxidante e catalisador utilizados estão na mesma fase do poluente; e o heterogêneo, quando se aplicam ao sistema oxidantes e catalisadores em fase diferente do efluente, como por exemplo o TiO_2 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A Tabela 2.7 apresenta alguns exemplos desses sistemas.

Tabela 2.7: Processos oxidativos homogêneos e heterogêneos

Homogêneo		Heterogêneo	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	MnO_4^-		
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		

Os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de uma variedade de metodologias para a realização da oxidação avançada. Nas Equações 2.5 a 2.10 estão exemplos clássicos e muito usados para o tratamento por POA, entre elas: decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), ozônio (O_3), fotocatalise com dióxido de titânio (TiO_2).



Existem alguns outros possíveis oxidantes que são empregados nos tratamentos por POA, são eles: permanganato de potássio (KMnO_4), percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2), esses em meio apropriado podem gerar oxigênio reativo ($\bullet\text{O}$) e/ou radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (CAVALCANTI, 2012).

Na aplicação dos POA, deve-se ter atenção na escolha do tipo do tratamento oxidativo, considerando custo-benefício, tipo do efluente a ser tratado, faixa de pH em que melhor ocorre a reação, eficiência na degradação dos contaminantes, entre outros. A Tabela 2.8, mostra um resumo das vantagens e desvantagens desses tratamentos oxidativos.

Tabela 2.8: Vantagens e desvantagens em alguns tipos de tratamentos oxidativos (CAVALCANTI, 2012)

Tipo de Tratamento	Vantagens	Desvantagens
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Facilidade de aplicação e possibilidade de radiação solar para gerar $\bullet\text{OH}$.	Eficiência diminuída em efluentes turvos, λ restritivo (entre 200 e 400 nm).
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Processo Fenton)	Eficiência e rapidez na geração de $\bullet\text{OH}$, degradação completa de vários orgânicos.	Necessidade de íons ferrosos em solução (pH ácido ou quelantes adequados).
Ozônio (O_3)	Alto poder oxidante, facilidade de aplicação como oxidante líquido.	Alto custo e instabilidade, pouco tempo de vida útil e dificuldade de mudança de fase física.
Dióxido de Titânio (TiO_2)	Estável, aplicável a diversos contaminantes orgânicos, decompõe-se em O_2 .	Necessita de radiação para que a reação ocorra, dependendo do efluente há também o fenômeno da adsorção.
Permanganato de Potássio	Aplicação em ampla faixa de pH, não há geração de calor ou gases.	Cinética lenta.
Cloro gasoso (Cl_2) ou Dióxido de Cloro (ClO_2)	Poderoso desinfetante aquoso, aplicabilidade variada.	Aplicação insalubre para os operadores devido à formação de gás cloro, pH ácido preferencialmente.

Além da formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), durante as reações de oxidação, outros radicais podem ser gerados, como é o caso do radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$). Como foi visto na Tabela 2.5, esse radical tem um potencial de oxidação de 1,42 V, ou seja, de potencial de oxidação menor ao do radical hidroxila (2,80V) diminuindo a eficiência do processo (NOGUEIRA *et al.*, 2007; NEYENS e BAEYENS, 2003; PERA-TITUS *et al.*, 2004). O que faz com que haja a formação desse radical é o excesso de concentração de peróxido de hidrogênio associado aos íons férricos (Fe^{3+}) (CAVALCANTI, 2012).

A Tabela 2.9 mostra os mecanismos de ação do radical hidroxila ao oxidar os compostos orgânicos, citados anteriormente.

Tabela 2.9: Mecanismos de reação do radical hidroxila na oxidação dos componentes orgânicos
(CAVALCANTI, 2012)

Mecanismos de reação do $\bullet\text{OH}$ com os compostos orgânicos	Características principais
<p>Abstração de hidrogênio</p> $\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\bullet$	Ocorre normalmente em hidrocarbonetos alifáticos; geração radical a partir do próprio radical hidroxila e de radicais peróxidos orgânicos intermediários
<p>Adição eletrofílica</p> $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_3\text{R}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C}\bullet - \text{C}(\text{OH})\text{R}_3\text{R}_4$ $\text{PhX} + \bullet\text{OH} \rightarrow (\text{HO})\text{PhX}\bullet$	Ocorre geralmente em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, geração de radicais orgânicos
<p>Transferência de elétrons</p> $\text{RX} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{RX}^{\bullet+} + \text{OH}^-$	Ocorre quando as anteriores são desfavorecidas, como por exemplo nas reações de oxidação dos hidrocarbonetos clorados
<p>Reações radical-radical</p> $2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	Caracterizadas por consumir os radicais hidroxila prejudicando a eficiência da oxidação

2.3.2.1 Processos oxidativos avançados envolvendo H_2O_2

O H_2O_2 é um dos principais reagentes utilizados na aplicação dos POA para a degradação dos compostos orgânicos dos efluentes. No entanto, a ação do H_2O_2 sozinho não é tão eficaz, porém quando combinado à radiação e íons de ferro se torna um oxidante mais poderoso devido à eficiência com o que os radicais hidroxila são gerados, como por exemplo, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e reagente foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (CAVALCANTE, 2012).

a) Reagente Peróxido UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

O método combina a ação do H_2O_2 com a radicação UV, proveniente de lâmpada ou luz solar. O fóton gerado pela radiação é absorvido pelo peróxido de hidrogênio que se dissocia em radicais hidroxila (processo de fotólise do H_2O_2), esses, por sua vez, de forma rápida e não seletiva, reagem com a maior parte dos componentes orgânicos do efluente (POUPOPOULOS *et al.*, 2006; VILHUNEN *et al.*, 2010).

Nessa fotólise ocorre a ruptura da ligação O–O, tendo como produto dois radicais hidroxila conforme foi mostrado anteriormente pela a Equação 2.5. As Equações 2.11 a 2.13 demonstram que nesse processo podem ocorrer outras reações (CAVALCANTI, 2012).





Esse método de POA pode oxidar os seguintes compostos: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alcanos, alcenos, éteres, cetonas (RODRIGUEZ, 2003a). O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é um processo de oxidação muito eficaz também para a remoção de compostos aromáticos, porém apresenta desvantagem ao ser aplicado para tratar efluentes turvos ou que contenham compostos que podem competir com o peróxido de hidrogênio absorvendo a radiação UV (PIECZYKOLAN *et al.*, 2012).

Para que seja obtida uma boa eficiência de degradação dos contaminantes orgânicos, algumas condições são necessárias: baixo pH, radiação UV numa faixa de comprimento de onda de 200 nm a 280 nm, grande incidência da radiação no caso de efluentes com alta turbidez (CAVALCANTI, 2012).

b) Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{3+})

A reação de Fenton foi descoberta por H. J. H. Fenton em 1894 enquanto pesquisava sobre a oxidação catalítica do ácido tartárico utilizando peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Décadas após esse evento, foi postulado por Haber-Weiss em 1934 que a espécie responsável pela oxidação da maioria dos compostos contaminantes seria o radical hidroxila gerado pela reação de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Uma solução de peróxido de hidrogênio e íons de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) solubilizados em meio ácido compõem o reagente de Fenton, essa reação gera radicais hidroxilas com alto poder oxidante na degradação de poluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Esse agente oxidante vem sendo utilizado para a degradação de efluentes orgânicos industriais desde a década de 1960 (YAP *et al.*, 2011; BAUTISTA *et al.*, 2008). A Equação 2.6, discutida anteriormente, ilustra a reação de Fenton que é a simples oxidação dos íons ferrosos em férricos para a decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação dos radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014)

Os íons férricos gerados na Equação 2.6 podem ser reduzidos quando reagem com o excesso de peróxido de hidrogênio para novamente formar mais radicais hidroxila. Essa reação é denominada de Fenton-like e ocorre mais lentamente quando comparada com a reação e Fenton tradicional (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Apesar dessa reação de Fenton-like permitir a regeneração do Fe^{2+} de forma cíclica e eficaz, também há formação do

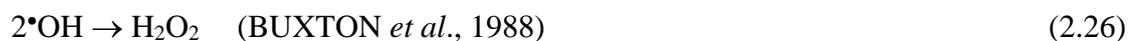
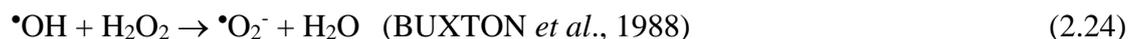
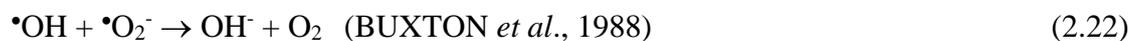
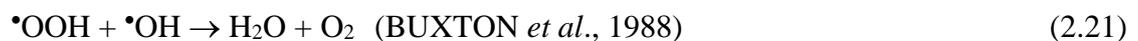
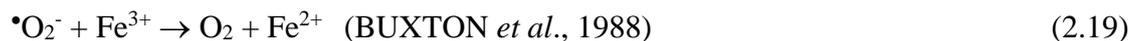
radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$), espécie com menor poder oxidante do que o radical hidroxila. Essa reação é representada pela Equação 2.14 (YAP *et al.*, 2011).



Analisando a Equação 2.14, observa-se que como a concentração de íons ferrosos é menor que a de íons férricos, o excesso de H_2O_2 prejudica a eficiência do método uma vez que a reação entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ocorre mais rapidamente do que a reação entre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Dessa forma, é importante estudar a concentração apropriada do oxidante para que esse não se encontre em excesso no meio.

É possível notar que os sais de ferro adicionados geralmente em pequenas quantidades atuam como um catalisador enquanto o H_2O_2 é continuamente consumido para a formação dos radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

As Equações 2.15 a 2.26 apresentam reações secundárias que acontecem simultaneamente (YAP *et al.*, 2011).



A aplicação do processo de Fenton tem sido bastante utilizada para degradar contaminantes orgânicos, podendo ser citados: pesticidas (OLIVEIRA, *et al.* 2014), efluentes têxteis (LUSTOSA *et al.*, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2003b), efluentes oriundos da indústria

petroquímica (MORAES *et al.*, 2004), compostos organoclorados (ARRUDA e JARDIM, 2007), águas residuais (NEYENS *et al.*, 2003; BAUTISTA *et al.*, 2008). Esse processo, como foi relatado, tem sido extensivamente estudado, e as análises indicam ser uma das alternativas mais rentáveis para o tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário (ENGLEHARDT e DENG, 2006).

Para garantir a eficiência de remoção dos poluentes que esse método proporciona, o controle das variáveis envolvidas no processo (pH, dosagens de ferro e peróxido) é muito importante. Essas variáveis devem ser estudadas para se encontrar a condição ideal de geração de radicais hidroxila (CAVALCANTI, 2012).

Segundo Pignatello *et al.* (2006), a reação de Fenton apresenta uma produção máxima de radicais hidroxila num pequeno intervalo de pH, entre 2,5 e 3,0. Esse limite é em decorrência da precipitação dos íons férricos em valores de pH acima de 3, diminuindo a interação do peróxido de hidrogênio com esses íons e, conseqüentemente, a produção de $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficácia do processo. Para pH abaixo de 2,5, a velocidade de degradação também diminui, mesmo que os componentes de ferro continuem solúveis, pois o excesso de concentração de H_3O^+ pode sequestrar radicais hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007), de acordo com a Equação 2.27.



Para a aplicação do processo de Fenton em tratamento de lixiviado, o pH desse é reduzido para uma faixa de 2,5 a 3,0, visto que a geração de radicais hidroxila são mais eficientes e os íons ferrosos e férricos continuam em solução (KOCHANY e LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009).

Apesar da literatura relatar dessa estreita faixa de pH para se ter uma máxima eficiência de remoção dos compostos orgânicos tóxicos, é interessante fazer o estudo considerando o pH como uma variável, principalmente se o efluente apresentar pH básico. Pois, dependendo dos resultados de remoção, pode-se considerar como ótimo um pH um pouco mais alto e obter uma remoção próxima da máxima, assim se teria um menor custo com a correção do pH do efluente, principalmente quando se vislumbra uma aplicação em escala industrial.

Ainda sobre as variáveis, ressalta-se que a quantidade de peróxido de hidrogênio é fundamental na determinação da eficiência de degradação dos contaminantes, enquanto a concentração de ferro condiciona a cinética da reação (CHAMARRO *et al.*, 2001). De acordo com alguns estudos, a concentração de ferro normalmente utilizada para se ter bons resultados

é em torno de um décimo da concentração de peróxido. Contudo, a concentração ideal de ferro está relacionada diretamente com as características de cada efluente a ser tratado, devendo essa quantidade ser determinada por meio de resultados experimentais. A quantidade de Fe^{2+} influencia também os custos do tratamento uma vez que tem efeito no tempo de reação (KANG e HWANG, 2000).

Estudos com efluentes industriais demonstraram que nos 10 primeiros minutos de reação ocorre mais de 90% da degradação total e que o aumento da temperatura melhora a eficiência de remoção de DQO, embora de maneira pouco significativa (MARTÍNEZ *et al.*, 2003). Moravia (2010) afirma que o tempo de reação de Fenton comum é de 30 a 60 minutos mas para efluentes mais concentrados ou com mais contaminantes complexos podem ser necessárias horas de oxidação.

c) Processo foto-Fenton (UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} ou Fe^{3+})

O método de foto-Fenton utiliza o reagente Fenton aliado à radiação UV proveniente de fonte natural, como a luz solar, ou artificial, utilizando as lâmpadas incandescente e negras (*blacklight UV*) (CAVALCANTI, 2012).

Nesse método ocorre a regeneração do ferro (II) por meio da foto-redução do ferro (III) de forma contínua, aumentando a eficácia da degradação dos compostos orgânicos conforme mostram as Equações 2.28 e 2.29 (CAVALCANTI, 2012).



Os íons ferrosos regenerados devido à radiação UV reagem o peróxido de hidrogênio ainda presente no meio, dando seguimento à reação de Fenton. Pode-se afirmar que o processo foto-Fenton tem duas características principais: a redução dos íons férricos para ferrosos via fotólise e a foto-descarboxilação dos carboxilatos férricos formados conforme mostram as Equações 2.30 e 2.31 (KAVITHA e PALANIVELU, 2004).



Então, pode-se afirmar que há a regeneração do Fe^{2+} de forma cíclica e a reação é catalítica. O composto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ formado (Equação 2.29) possui uma absorbância máxima em

um comprimento de onda de 300 nm à 400 nm, possibilitando a utilização da radiação solar como agente regenerador de íons ferrosos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Vários autores têm estudado o tratamento foto-Fenton de diferentes tipos de águas residuais (GIANNAKIS *et al.*, 2016; BRILLAS *et al.*, 2003; SARASA *et al.*, 2006), incluindo lixiviados de aterro sanitário (SILVA *et al.*, 2015; CHEIBUB *et al.*, 2014). Os resultados de todos esses estudos apontaram que o tratamento com a presença de radiação UV foi mais vantajoso do que aquele na ausência de radiação UV nas mesmas condições reacionais (HERMOSILLA *et al.*, 2009). Entre os POA, o processo foto-Fenton utilizando a radiação solar foi selecionado como a melhor opção para uma pré-oxidação quando se trata de lixiviados provenientes de aterros maduros (ROCHA *et al.*, 2011; VILAR *et al.*, 2012).

Devido à facilidade operacional, o reagente de Fenton e foto-Fenton são vistos como os mais utilizados dos POA, com aplicações ambientais na degradação de diversos tipos de poluentes, como fármacos, organoclorados, efluentes oriundos de indústrias têxteis, poluentes orgânicos derivados de petróleo, chorumes, herbicidas e agrotóxicos, entre outros. A Tabela 2.10 mostra alguns desses trabalhos.

Tabela 2.10: Resultados de algumas pesquisas que utilizaram os processos Fenton e foto-Fenton, associados e não a outros tipos de tratamentos de efluentes.

(continua)

Pesquisa	Referência	Resultados
Tratamento de água contaminada por uma variedade de fármacos da classe dos quimioterápicos utilizando o processo foto-Fenton (reator fotoquímico dotado de uma lâmpada de 125W de vapor de mercúrio em pH 3,0)	Cunha <i>et al.</i> (2009)	Diminuição do COT em 90%
Utilizando-se um reator fotoquímico com radiação solar para a degradação do corante Remazol Preto B via reações de foto-Fenton	Dias <i>et al.</i> (2009)	Redução de COT em 90% e 100% de cor, para os melhores resultados, por meio da realização de um planejamento experimental dotado de 17 ensaios
Tratamento de água contaminada pelo herbicida Clorimurom Etfílico utilizando o reagente foto-Fenton (reator fotoquímico dotado de uma lâmpada de 125W de vapor de mercúrio em pH 3,0)	Gozzi <i>et al.</i> (2009)	Os resultados indicaram uma diminuição do COT em 77%
Tratamento de lixiviado estabilizado por POA (Fenton/ozônio)	Aziz <i>et al.</i> (2012)	As remoções máximas obtidas foram de 65% de DQO, 98% de cor e 12% de amônia.
Tratamento de lixiviado do lixão Terra Dura (Aracajú – SE) por CF seguido do processo Fenton	Aragão <i>et al.</i> (2009)	A DQO obtida foi próxima a 70%, com redução de 61,5% em cor

Tabela 2.10: Resultados de algumas pesquisas que utilizaram os processos Fenton e foto-Fenton, associados e não a outros tipos de tratamentos de efluentes.

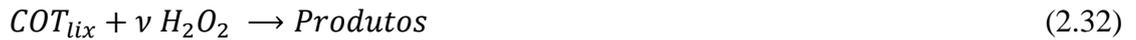
(continuação)

Tratamento de lixiviado proveniente de aterro maduro por coagulação/floculação combinado ao processo de Fenton e foto-Fenton (radiação solar)	Amor <i>et al.</i> (2014)	Remoção de 75% da DQO utilizando o cloreto férrico como coagulante no processo CF combinado ao foto-Fenton
Tratamento de lixiviado do aterro sanitário do Cachimba (Curitiba – PR) por processo foto-Fenton	Geraldo Filho <i>et al.</i> (2009)	O carbono orgânico dissolvido e a cor tiveram redução de 66% e 59%, respectivamente
Tratamento de lixiviados provenientes de aterro jovem e maduro por processos de Fenton e foto-Fenton	Hermosilla <i>et al.</i> (2009)	Remoção de aproximadamente 80% de DQO para o lixiviado do aterro jovem e 70% do aterro maduro usando o processo de Fenton. Não houve aumento significativo usando foto-Fenton sob as mesmas condições de operação, porém houve utilização menos ferro, gerando também menos lodo.
Tratamento de lixiviado por processos de Fenton, foto-Fenton e Fenton-like	Zazouli <i>et al.</i> (2012)	Em condições ótimas, a quantidade de remoção de DQO foi de 69,6 % , 65,9 % e 83,2%, utilizando os pH 3, 5 e 3 e o tempo de contato ótimo de 150 , 90 e 120 minutos, nos processos Fenton, Fenton-like e foto-Fenton , respectivamente. A biodegradabilidade do lixiviado tratado aumentou em comparação com a do lixiviado bruto, sendo a maior taxa no processo de foto-Fenton.
Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton solar	Costa <i>et al.</i> (2015)	Tratamento com processo Fenton, pH=3,0 e razão Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ igual a 1:5 foram obtidas remoções de 56% e 19% de DQO para os lixiviados oriundos dos aterros de Gericinó e Gramacho (operação encerrada), respectivamente. Para o processo foto-Fenton solar em uma planta piloto (pH=3,0 e razão Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ igual a 1:5) foram alcançadas 88% e 78% de remoção de DQO.
Tratamento de lixiviado proveniente de aterro maduro por processo de Fenton com a fim de aumentar sua biodegradabilidade	Bernardo-Bricker <i>et al.</i> (2014)	Aumento de remoção do COT e da biodegradabilidade (referente ao aumento da razão de DBO/DQO) seguindo a sequência de pH 3,5 > 6,0 > 2,0. O máximo remoção de COT foi de 61%

É possível perceber que os processos oxidativos de Fenton ou foto-Fenton, combinados ou não a outros tipos de tratamento, têm uma vasta aplicabilidade para degradação de diversos poluentes.

2.4 MODELO CINÉTICO OXIDATIVO

O modelo cinético aplicado a este estudo relacionou a degradação do COT dos lixiviados de Altinho e da Muribeca em função das concentrações iniciais dos próprios COT e do peróxido de hidrogênio aplicado para o tratamento por foto-Fenton. A Equação 2.32 mostra a reação simplificada da degradação do COT, sendo v o coeficiente estequiométrico.



Como o processo foto-Fenton aplicado para o tratamento desses lixiviados é catalítico, foram pesquisados na literatura alguns estudos que analisaram cinéticas oxidativas em função da taxa de degradação do contaminante orgânico (BERGENDAHL *et al.*, 2003; RODRIGUEZ *et al.*, 2003b, FILHO *et al.*, 2012), esses estudos obtiveram um modelo cinético de degradação do contaminante que se ajustava a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Considerando a cinética como de pseudo-primeira ordem, em função do decaimento da concentração do COT, essa fica representada pela Equação 2.33.

$$r_{COT} = \frac{d[COT]}{dt} = -k [COT] \quad (2.33)$$

Fazendo os devidos cálculos, obtém-se a Equação 2.34.

$$\ln \left(\frac{[COT]}{[COT]_0} \right) = -kt \quad (2.34)$$

Entretanto, de acordo com Cavalcanti (2012), não havendo o interesse em generalizar a cinética como de pseudo-primeira ordem, é possível determinar experimentalmente a ordem da reação conforme descreve a cinética global de ordem $n + m$ apresentada pela Equação 2.35.

$$\frac{d[COT]}{dt} = -k [H_2O_2]^n \cdot [COT]^m \quad (2.35)$$

Os valores de n e m podem ser determinados experimentalmente variando-se as concentrações iniciais de H_2O_2 e COT. Para tanto, foram desenvolvidos sistemas cinéticos considerando os primeiros 5 minutos de reação, em que foi medido o decaimento da concentração de COT no tempo, fazendo uma aproximação $\frac{d[COT]}{dt} \cong \frac{\Delta[COT]}{\Delta t}$.

A Equações 2.36 e 2.37 representam um sistema contendo duas concentrações iniciais diferentes de peróxido de hidrogênio (1:1 e 1:2), porém a mesma concentração inicial de COT no lixiviado, em um intervalo fixo de tempo.

$$\frac{\Delta[COT]}{\Delta t} = -k \cdot [H_2O_2]^n \cdot [COT]^m \quad (2.36)$$

$$\frac{\Delta[\text{COT}]}{\Delta t} = -k \cdot \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{2}\right)^n \cdot [\text{COT}]^m \quad (2.37)$$

Dividindo-se a Equação 2.36 pela Equação 2.37, é possível determinar experimentalmente n , a ordem cinética referente ao peróxido de hidrogênio, como mostra a Equação 2.38.

$$\frac{\left(\frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]}{t - t_0}\right)_{\text{exper. sem diluição}}}{\left(\frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]}{t - t_0}\right)_{\text{exper. diluição 1:2 do H}_2\text{O}_2}} = \frac{-k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^n \cdot [\text{COT}]^m}{-k \cdot \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{2}\right)^n \cdot [\text{COT}]^m} = 2^n \quad (2.38)$$

Analogamente, é possível fazer a determinação experimental de m , a ordem cinética referente ao COT presente no lixiviado, utilizando duas concentrações iniciais diferentes de COT (1:1 e 1:2), apresentadas pelas Equações 2.39 e 2.40.

$$\frac{\Delta[\text{COT}]}{\Delta t} = -k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^n \cdot \left[\frac{\text{COT}}{2}\right]^m \quad (2.39)$$

$$\frac{\left(\frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]}{t - t_0}\right)_{\text{exper. sem diluição}}}{\left(\frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]}{t - t_0}\right)_{\text{exper. diluição 1:2 do COT}}} = \frac{-k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^n \cdot [\text{COT}]^m}{-k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^n \cdot \left[\frac{[\text{COT}]}{2}\right]^m} = 2^m \quad (2.40)$$

2.5 ESTUDO ESTATÍSTICO PARA O TRATAMENTO FOTO-FENTON - PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE VARIÂNCIA E DE CORRELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS

2.5.1 Planejamento fatorial e análise de variância

A ferramenta estatística é imprescindível para o estudo em que há muitas variáveis de entrada pois a avaliação do efeito dessas pode ser feita por meio de um planejamento fatorial de experimentos. O conceito básico dessa metodologia é a variação simultânea de todos os níveis das variáveis escolhidas, sendo elas discretas ou contínuas (fatores), a cada experimento, de forma planejada e coerente. Com isso, é possível diminuir o tempo e o custo de trabalho, reduzindo o número de ensaios por fator sem a necessidade de restringir o número de fatores, como acontece no método clássico de experimentação (BARROS NETO *et al.*, 2002; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005; BONDUELLE *et al.*, 2007).

Para a utilização dessa ferramenta é preciso conhecer alguns conceitos, relatados a seguir (CUNICO *et al.*, 2008). Denomina-se fator as variáveis do sistema em análise; nível, as condições de operação desses fatores; modelo estatístico, modelo matemático gerado pelo

ajuste dos mínimos quadrados correlacionando os fatores separadamente ou entre eles em equações lineares, quadráticas, cúbicas; efeito, alteração na variável dependente referente a alguma mudança das condições de operação.

Ao ser realizado o ajuste por meio de mínimos quadrados, correlação dos fatores entre si e/ou isolados, é gerado o modelo estatístico que é um modelo baseado em equações lineares, quadráticas, cúbicas, etc., e que calcula a variável de resposta do sistema. Qualquer alteração nessa variável de resposta em relação a um nível é chamado de efeito.

O modelo estatístico considerado neste estudo foi um modelo quadrático, em que as interações entre os fatores foram consideradas de acordo com o apresentado na Equação 2.41.

$$\begin{aligned}
 a = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + \\
 & b_9x_2x_3 + b_{10}x_1x_2^2 + b_{11}x_1x_3^2 + b_{12}x_2x_3^2 + b_{13}x_1^2x_2 + b_{14}x_1^2x_3 + b_{15}x_2^2x_3 + b_{16}x_1^2x_2^2 + \\
 & b_{17}x_1^2x_3^2 + b_{18}x_2^2x_3^2
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Em que na Equação 2.41, os coeficientes de b_0 a b_{18} foram determinados pelo método de ajuste dos mínimos quadrados com 95% de confiança por meio do *software Statistica ME 7.0*.

O método dos mínimos quadrados se baseia em minimizar a diferença daqueles valores obtidos experimentalmente (a_i) e valores preditos no modelo matemático (\hat{a}_i), minimizando a diferença entre os valores observados e preditos, essa diferença é chamada de resíduo ($e_i = a_i - \hat{a}_i$).

Nessa análise também é possível fazer um estudo dos efeitos gerados pelos fatores em relação à variável de resposta quantificando-os por meio do gráfico de Pareto.

A Análise de Variância (ANOVA) é um método de avaliação da qualidade do ajuste de um modelo aos resultados observados por meio de soma quadrática de alguns componentes apresentados a seguir:

1. Soma quadrática devido à regressão (SQ_R): relação entre os valores preditos pelo modelo (\hat{a}_i) e a média global de todos os resultados experimentais (\bar{a}), como mostra a Equação 2.42.

$$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a})^2 \quad (2.42)$$

2. Soma quadrática devido aos resíduos (SQ_r): relação entre os valores experimentais (a_{ij}), no i ésimo nível com a j ésima repetição, e os preditos pelo modelo (\hat{a}_i), como mostra a Equação 2.43.

$$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \hat{a}_i)^2 \quad (2.43)$$

3. Soma quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{faj}): relação entre os valores preditos pelo modelo (\hat{a}_i) e a média experimental no i ésimo nível (\bar{a}_i), como mostra a Equação 2.44.

$$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a}_i)^2 \quad (2.44)$$

4. Soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}): relação entre os valores experimentais (a_{ij}), no i ésimo nível com a j ésima repetição, e a média experimental no i ésimo nível (\bar{a}_i), como mostra a Equação 2.45.

$$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \bar{a}_i)^2 \quad (2.45)$$

Além das somas quadráticas, ainda são necessárias para a Análise de Variância as médias quadráticas. Essas médias são os resultados das divisões das respectivas somas quadráticas e seus números de graus de liberdade (NGL), de acordo com a Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Relação entre as respectivas somas quadráticas e seus números de graus de liberdade (NGL).

Somas quadráticas respectivas	Números de graus de liberdade (NGL)
SQ_R	$p - 1$, em que p é o número de parâmetros da equação do modelo
SQ_r	$n - p$, em que n é o número de repetições totais no nível i
SQ_{faj}	$n - m$, em que m é o número de variações da variável resposta

Considerando as definições anteriores, é possível calcular as médias quadráticas devido à regressão (MQ_R), aos resíduos (MQ_r), à falta de ajuste (MQ_{faj}) e ao erro puro (MQ_{ep}), como mostram as Equações 2.46 a 2.49.

$$MQ_R = \frac{SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a})^2}{p-1} \quad (2.46)$$

$$MQ_r = \frac{SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \hat{a}_i)^2}{n-p} \quad (2.47)$$

$$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{a}_i - \bar{a}_i)^2}{m-p} \quad (2.48)$$

$$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (a_{ij} - \bar{a}_i)^2}{n-m} \quad (2.49)$$

Utilizando todos esses resultados calcula-se o valor percentual do ajuste do modelo, representado pelo quociente de $SQ_R/(SQ_R + SQ_r)$, e o valor percentual máximo que poderia ser alcançado, representado pelo quociente $(SQ_R + SQ_r - SQ_{ep}) / (SQ_R + SQ_r)$.

Por fim, para analisar a significância estatística da equação de regressão é realizado o teste F. Esse teste se baseia no resultado da razão entre a média quadrática devido à regressão e a média quadrática devido aos resíduos, caso esse resultado seja bem superior ao $F_{p-1, n-p}$ (tabelado), o modelo é considerado estatisticamente significativo (Equação 2.50).

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{p-1, n-p} \quad (2.50)$$

Para provar o ajuste do modelo é feito outro teste F. Esse teste se baseia no resultado da razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro, caso esse seja menor do que o $F_{m-p, n-m}$ (tabelado), o modelo está bem ajustado (Equação 2.51).

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{m-p, n-m} \quad (2.51)$$

Um resumo da Análise de Variância é mostrado pela Tabela 2.12 (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Tabela 2.12: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo empírico

Fontes de Variação	Somas Quadráticas	NGL	Médias Quadráticas
Regressão	SQ_R	$p - 1$	MQ_R
Resíduos	SQ_r	$n - p$	MQ_r
Falta de Ajuste	SQ_{faj}	$m - p$	MQ_{faj}
Erro Puro	SQ_{ep}	$n - m$	MQ_{ep}
Total	$SQ_R + SQ_r$	$n - 1$	
% de variação explicada	$SQ_R / (SQ_R + SQ_r)$		
% máxima de variação explicável	$(SQ_R + SQ_r - SQ_{ep}) / (SQ_R + SQ_r)$		

p = parâmetros da equação do modelo; n = número de repetições; m = número de níveis distintos da variável independente

2.5.2 Análise da correlação entre pares de variáveis

A utilização da ferramenta de Análise de Correlação é interessante para várias áreas de conhecimento visto que, a partir dessa análise, se obtém um resultado final e outras técnicas de análise também podem ser empregadas a partir dessa (LIRA e CHAVES NETO, 2006). Entre os métodos usuais para medição de correlação de pares de variáveis, tem-se o coeficiente linear de Pearson, apresentado por Karl Pearson em 1897 (LIRA, 2004). No entanto, para ser empregada essa metodologia, as variáveis da análise têm de ser medidas pelo menos em nível intervalar. Em ocasiões que não é possível a realização desse tipo de escala de medição, pode-se recorrer aos coeficientes de correlação derivados do coeficiente linear de Pearson (LIRA e CHAVES NETO, 2006).

O emprego dos coeficientes de correlação derivados do coeficiente linear de Pearson é utilizado quando se trabalha com variáveis em nível ordinal e dicotômica, entre esses coeficientes podem ser citados: coeficiente de correlação, ponto bisserial, coeficiente de correlação phi, coeficiente de correlação de Spearman (LIRA e CHAVES NETO, 2006).

A fim de identificar a medida de correlação mais adequada para as variáveis obtidas deve ser verificado se o pressuposto de normalidade das variáveis é respeitado, para isso se pode fazer o teste de Kolmogorov-Smirnov. Esse teste consiste em avaliar duas hipóteses:

- i. H_0 : os dados seguem uma distribuição normal
- ii. H_1 : os dados não seguem uma distribuição normal

O teste verifica a diferença máxima absoluta entre a função de distribuição acumulada que foi presumida para os dados (Normal) e a função de distribuição empírica dos dados. Essa distribuição teórica acumulada (sob H_0) é dada por $F_0(x)$ e a distribuição de frequências dos valores da amostragem por $S_n(x)$. Espera-se que as diferenças entre $S_n(x)$ e $F_0(x)$ sejam pequenas já que a hipótese H_0 pressupõe uma distribuição normal. Então, o teste identifica a

maior dessas diferenças em módulo, denominada de desvio máximo (D), representada pela Equação 2.52. A distribuição amostral de D (sob H_0) é conhecida e está tabelada em função de n (LOPES *et al.*, 2013).

$$D = |F_0(x) - S_n(x)| \quad (2.52)$$

O coeficiente de Spearman foi o utilizado nesta pesquisa visto que as variáveis obtidas, após teste realizado, não seguiram a distribuição normal. Esse coeficiente também pode ser chamado de correlação de postos, sua estimativa estatística está apresentada pela Equação 2.53.

$$\rho_S = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n'(n^2-1)} \quad (2.53)$$

Em que, ρ_S é o coeficiente de correlação de Spearman, d_i é a diferença entre as ordenações e n' é o número de pares de ordenações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é referente às metodologias experimentais desta pesquisa. Neste são apresentados os locais de retirada das amostras brutas de lixiviado, como também são relacionadas detalhadamente os métodos laboratoriais, equipamentos e reagentes utilizados para o tratamento dessas amostras.

3.1 ATERRO CONTROLADO DA MURIBECA – PE

O Aterro Controlado da Muribeca está localizado no município do Jaboatão dos Guararapes – PE na Região Metropolitana de Recife - RMR, compreende uma área média de 62 hectares, e recebia resíduos sólidos provenientes dos municípios do Jaboatão dos Guararapes e do Recife. Seu gerenciamento foi instituído através de convênio firmado entre o Governo do Estado, a Prefeitura do Recife e a Prefeitura de Jaboatão dos Guararapes. A área do aterro, que antes era um lixão, foi usada durante mais de 20 anos para descarte do lixo. Essa área pode ser visualizada na Figura 3.1, como também a Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL).



Figura 3.1: Vista aérea da célula de resíduos e da Estação de Tratamento de Lixiviado do Aterro da Muribeca em 2007 (LINS, 2008)

Em outubro de 2002, todo lixiviado produzido nesse aterro passou a ser drenado e encaminhado para Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL), sendo tratado por método biológico. A ETL é composta de uma lagoa de decantação (LD), uma lagoa anaeróbia (LA) e três lagoas facultativas (LF1, LF2 e LF3), e o efluente tratado é conduzido para o corpo hídrico receptor, o Rio Jaboatão. Antes de 2002, o lixiviado bruto gerado escoava diretamente ao Rio Muribequinha.

O aterro foi desativado em 2009, e estava entre os dez maiores aterros da América do Sul, sendo considerado o maior aterro do Estado de Pernambuco. É importante desatacar que um aterro gera lixiviado ao longo de todo seu tempo de operação, como também continua gerando por centenas de anos após sua desativação (WANG *et. al.*, 2012).

Devido à geração de lixiviado ainda ocorrer e o tratamento por lagoas não ser eficiente, tendo como consequência a poluição do entorno, a Agência Estadual do Meio Ambiente (CPRH), representantes da Prefeitura do Jaboatão dos Guararapes e da Empresa de Manutenção e Limpeza Urbana da Prefeitura do Recife (EMLURB) definiram que o lixiviado bruto seria bombeado, a partir de 1º de maio de 2013, para a ETL da Central de Tratamento de Resíduos - CTR Candeias. A empresa privada, localizada ao lado do Aterro da Muribeca, atualmente, recebe os resíduos sólidos de alguns municípios da Região Metropolitana do Recife (RMR).

3.2 ATERRO SANITÁRIO DE ALTINHO – PE

O Aterro Sanitário de Altinho, localizado na mesorregião do Agreste de PE, mais especificamente na microrregião do Brejo Pernambucano, foi inaugurado no final do ano de 2008, mas só começou a operar efetivamente em julho de 2009.

A região do aterro está inserida na área de abrangência do Polígono das Secas, mas apresenta um tempo de estiagem menor do que a do sertão devido a sua proximidade do litoral. Os índices pluviométricos podem variar em cada microrregião e os climas encontrados são o semiárido e brejo de altitude. Por ser o Agreste a transição entre a Zona da Mata e o Sertão, o índice pluviométrico, a temperatura e a umidade relativa do ar ficam dependendo do relevo local. As chuvas são frequentes de abril a junho e o período seco é entre setembro e janeiro, essas não ultrapassam 295 mm na estação chuvosa e 25 mm na estação seca (SANTOS *et. al.*, 2014).

O aterro possui uma área de 10 hectares e recebe os resíduos sólidos dos municípios de Altinho, Agrestina, Bonito, Belém de Maria e Lagoa dos Gatos. São aproximadamente 1.500 toneladas por mês de lixo depositado. O lixiviado bruto gerado é bombeado para um evaporador, ou seja, um reservatório com um sistema de aspersores promovendo a recirculação do chorume e realizando a evaporação natural desse.

3.3 PONTOS DE AMOSTRAGEM

A coleta do lixiviado bruto foi realizada na caixa de medição de vazão, localizada da ETL da Muribeca, como mostra a Figura 3.2.



Figura 3.2: Coleta do lixiviado bruto da caixa de medição de vazão da ETL Muribeca

A coleta do lixiviado bruto do Aterro Sanitário de Altinho foi feita na entrada do reservatório do evaporador, conforme ilustra Figura 3.3. As amostras foram acondicionadas em bombonas de polietileno com capacidade de 5 L e foram conservadas sob refrigeração a 4°C até a sua utilização.



Figura 3.3: Coleta do lixiviado bruto na entrada do reservatório do evaporador de Altinho

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO

A metodologia adotada para a caracterização das amostras de lixiviado bruto foi baseada nos procedimentos estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os parâmetros físico-químicos analisados nessa pesquisa foram: DBO, DQO, COT, cor, turbidez, nitrogênio amoniacal, ferro total, pH, série de sólidos.

Todos os parâmetros foram caracterizados nas dependências dos laboratórios utilizados pelo Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA), excetuando-se o ferro total que foi realizado externamente pelo LabFert - Fertilidade do Solo e Meio Ambiente. Também foi realizada a análise de substâncias húmicas baseada na metodologia desenvolvida por Benites *et al.* (2003). A Tabela 3.1 mostra esses parâmetros com suas respectivas unidades, métodos e referência.

Tabela 3.1: Parâmetros referentes à caracterização das amostras de lixiviado (APHA, 2005)

Parâmetros	Unidade	Método	Referência
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Titulométrico (digestão com K ₂ Cr ₂ O ₇)	SMEWW 5220 C
DBO	mg O ₂ .L ⁻¹	Manométrico	Adaptado do SMEWW 5210
COT	mg C.L ⁻¹	Oxidativo	Adaptado do SMEWW 5310 D
SH	mg.L ⁻¹	Oxidativo	Adaptado da metodologia desenvolvida por Benites <i>et al.</i> (2003).
Cor	Hazen	Fotocolorimétrico	SMEWW 2120 C
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SMEWW 2130 B
pH	-	Potenciométrico (marca Digimed)	SMEWW 4500
Série de sólidos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 (B + E)
Ferro total	mg.L ⁻¹	Espectrometria de absorção atômica de chama	SMEWW 3120 B
Nitrogênio amoniacal	mg.L ⁻¹	Fotométrico	Análogo ao SMEWW 4500 – NH ₃ D

3.5 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO DOS ATERROS DE ALTINHO E DA MURIBECA

3.5.1. Tratamento preliminar por coagulação/floculação (CF)

Realizou-se o pré-tratamento do lixiviado bruto dos dois aterros citados anteriormente por meio do método físico-químico de coagulação/floculação. Nesses ensaios, foi utilizado o coagulante hidróxido de cálcio SP da Qualical diluído em água destilada (leite de cal), escolha baseada nos estudos realizados por Rocha (2013).

Nesse sentido, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial 2⁴ baseado na metodologia desenvolvida por Rocha (2013), modificando as seguintes variáveis independentes: massa de coagulante, tempo floculação (mistura lenta), velocidade de rotação de floculação e tempo de sedimentação. A cor foi considerada como variável de resposta. A

velocidade de rotação de coagulação e tempo de coagulação não foram incluídas como variáveis, elas ficaram fixas pois, não foram significativas de acordo com a análise estatística realizada por Mello (2011) utilizando o mesmo agente coagulante no tratamento de lixiviado da Muribeca. Então, foram adotadas a velocidade de rotação para coagulação de 115 rpm e tempo de mistura rápida de 60 segundos.

A Tabela 3.2 mostra os níveis e fatores do planejamento fatorial 2^4 para o tratamento por CF para os dois lixiviados.

Tabela 3.2: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 2^4 do tratamento por CF para os dois lixiviados

Níveis	Rotação de floculação (rpm)	Tempo de mistura lenta (min)	Massa do coagulante (g)	Tempo de sedimentação (min)
1	36	5	5	10
0	72	15	10	35
-1	108	25	15	60

De acordo com Rocha (2013), as faixas das variáveis utilizadas nos ensaios, foram estipuladas se baseando em valores estudados por Yilmaz *et al.* (2010), Mello (2011), Paulino (2011), Nagashima *et al.* (2009) e Lins (2011). O planejamento utilizado para os ensaios foi feito de acordo com a Tabela 3.2, esses ensaios foram realizados em duplicata com quadruplicata no ponto central. Após a análise estatística dos dados obtidos, foi identificada a condição ótima do processo de CF. No total, nesta etapa foram realizados 35 ensaios, contando com a duplicata e com os 3 pontos centrais.

Os ensaios de tratabilidade das amostras de lixiviado foram realizados em um equipamento denominado *Jar Test* (modelo Q305ME), possuindo ajuste de agitação mecânica até 120 rpm e capacidade de três provas com regulador de rotação das hastes misturadoras, conforme mostra a Figura 3.4.



Figura 3.4: Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios de CF.

O hidróxido de cálcio foi utilizado nos ensaios de CF como solução de leite de cal. As soluções foram previamente preparadas dissolvendo 5,0g, 10,0g, e 15,0g, de cal em água destilada e os volumes aferidos para 1000 mL em balão volumétrico.

Em cada béquer de 1000 mL, foi adicionado o lixiviado bruto na proporção de 1:10 em relação ao leite de cal. Decorridos os tempos de coagulação e floculação de cada ensaio, as amostras foram colocadas em repouso para decantação pelo tempo determinado no planejamento experimental (Tabela 3.2). Posteriormente, foi mensurada a cor do sobrenadante, esse parâmetro foi analisado usando o equipamento da MERK denominado *Spectroquant modelo Nova 60*. Os dados foram analisados no *Software Statistica Versão 7*. O lodo gerado nesse procedimento foi acondicionado para descarte adequado. A Figura 3.5 ilustra resumidamente o procedimento experimental realizado para aplicação do processo de CF.

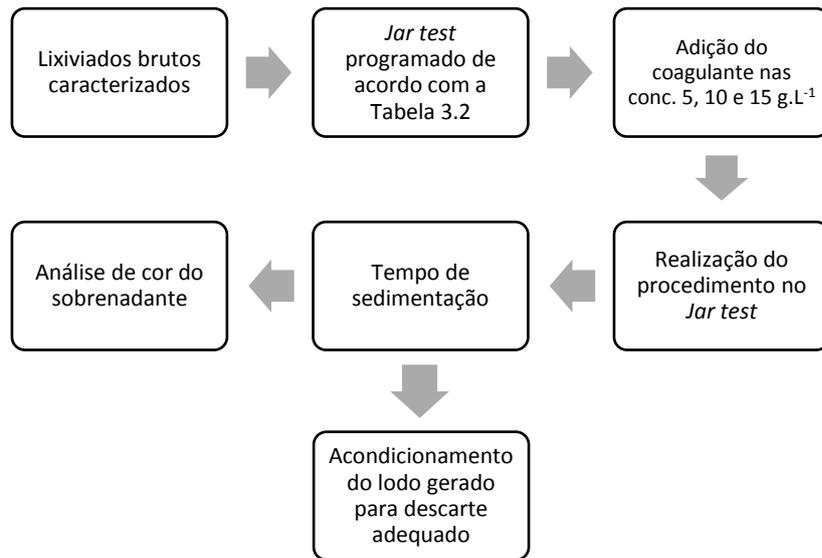


Figura 3.5: Ilustração do procedimento experimental para aplicação do processo de CF.

3.5.1.1 Caracterização simplificada do lixiviado bruto e pré-tratado por CF em sua condição ótima para a análise da contribuição desse no resultado da degradação final da MO

Após ser identificada a condição ótima para o tratamento preliminar do lixiviado por CF, foi realizada uma análise de alguns parâmetros (DQO, COT, cor, turbidez e pH) nas amostras brutas e pré-tratadas por CF em sua condição ótima para avaliar o quanto esse pré-tratamento está contribuindo no percentual final de degradação da MO, e assim observar a real necessidade de sua aplicação ou não.

Essa análise foi motivada devido ao pós-tratamento por POA necessitar de pH menor para poder ocorrer. Como o agente coagulante utilizado na aplicação do CF foi o leite de cal, esse agente deixava o meio ainda mais básico, necessitando de maior quantidade de ácido sulfúrico para ajustes de pH (pH do lixiviado de Altinho que estava em 8, tornava-se aproximadamente 10). Também foi considerado o alto custo de ser realizar dois tratamentos físico-químicos, onerando ainda mais devido ao gasto de materiais e energia, principalmente quando se vislumbra esse procedimento em escala industrial.

Após o tratamento por CF, foi realizado um breve estudo de impacto operacional sobre a viabilidade desse tratamento preliminar. Esse estudo considerou a aplicação do POA ao sobrenadante remanescente do processo por CF em sua condição ótima indicada pelo planejamento estatístico, e a aplicação do POA direto ao lixiviado bruto.

3.5.2. Tratamento do lixiviado por processo foto-Fenton (POA)

Aplicou-se o POA, especificamente o processo foto-Fenton, a fim de se obter resultados mais eficientes para o tratamento do lixiviado. Nos ensaios, utilizaram-se como reagentes o peróxido de hidrogênio líquido (H_2O_2) com concentração de 50% (v/v) da marca Evonik Brasil (nome comercial Hyprox), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sólido da marca VETEC, presença de radiação solar. Para ajustes de pH foi usado o ácido sulfúrico P.A., fabricado pela FMaia Indústria e Comércio LTDA, com pureza mínima 98,5% e pHmetro da marca pHTEK (modelo pHS-3B).

A fim de ampliar o universo amostral e assegurar a representatividade dos resultados, foi utilizado o planejamento fatorial 3^3 , já que está sendo tratado um efluente de composição complexa e composto por algumas substâncias desconhecidas.

Foram realizados dois planejamentos fatoriais 3^3 , um para cada amostra de lixiviado (Altinho e Muribeca), baseados em um planejamento desenvolvido por Moravia (2010). Nessa metodologia de otimização, as variáveis dependentes foram: dosagem de H_2O_2 , proporção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e a variação do pH (3,0, 4,5 e 6,0). O tratamento teve ênfase na remoção da MO em termos de COT, DQO e substâncias húmicas (variáveis de resposta) que foram mensurados após cada ensaio realizado. Os percentuais de remoção desses parâmetros de resposta foram calculados de acordo com a Equação 3.1.

$$\% \text{ remoção} = 100 - \left(\frac{\text{Valor do parâmetro}_{\text{final}}}{\text{Valor do parâmetro}_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

A Tabela 3.3 e 3.4 mostram os níveis e fatores utilizados no planejamento fatorial 3^3 para o lixiviado de Altinho e da Muribeca, respectivamente.

Tabela 3.3: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 3^3 para o tratamento por foto-Fenton do lixiviado do Aterro de Altinho

Níveis	H_2O_2		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$		pH
	Fator*	Valor ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Prop**	Valor ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
1	2,0	61,39	1:1	15,35	6,0
0	1,5	46,04	1:5	3,07	4,5
-1	1,0	30,69	1:10	1,53	3,0

* Fator de multiplicação x 2,125 g de H_2O_2 para cada g de DQO do lixiviado bruto.

** Proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:Concentração de solução de H_2O_2 50% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO.

($\text{DQO}_{\text{lixiviado bruto}} = 7222,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tabela 3.4: Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental 3^3 para o tratamento por foto-Fenton do lixiviado do Aterro da Muribeca.

Níveis	H_2O_2		$FeSO_4 \cdot 7H_2O : H_2O_2$		pH
	Fator*	Valor ($g \cdot L^{-1}$)	Prop**	Valor ($g \cdot L^{-1}$)	
1	2,0	11,02	1:1	2,75	6,0
0	1,5	8,26	1:5	0,55	4,5
-1	1,0	5,51	1:10	0,28	3,0

* Fator de multiplicação x 2,125 g de H_2O_2 para cada g de DQO do lixiviado bruto.

** Proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:Concentração de solução de H_2O_2 50% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO.

($DQO_{\text{lixiviado bruto}} = 1296,3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$)

A faixa de concentração de solução de H_2O_2 foi determinada em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO, de acordo com Kim *et al.* (1997). A faixa de proporção de Fe^{2+} , em termos de sulfato ferroso heptahidratado, foi determinada para valores correspondente às proporções de $FeSO_4 \cdot 7H_2O : H_2O_2$. Os cálculos realizados para essas determinações estão ilustrados pelas Equações 3.2 e 3.3, considerando a quantidade estequiométrica de O_2 para a total estabilização da DQO do lixiviado, ou seja, 2,125g de H_2O_2 para cada grama de DQO do lixiviado que será tratado. Cada concentração de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso heptahidratado foi multiplicada pelo fator ou proporção indicado pelo planejamento (Tabela 3.3 e 3.4).

$$[H_2O_2](g \cdot L^{-1}) = \frac{DQO_{\text{lix bruto}}}{1000} (g \cdot L^{-1}) \cdot 2,125 \left(\frac{gH_2O_2}{gDQO} \right) \cdot 2 \text{ (solução de } H_2O_2 \text{ 50\%)} \quad (3.2)$$

$$[FeSO_4 \cdot 7H_2O](g \cdot L^{-1}) = \frac{DQO_{\text{lix bruto}}}{1000} (g \cdot L^{-1}) \cdot 2,125 \left(\frac{gH_2O_2}{gDQO} \right) \quad (3.3)$$

Ressalta-se que as concentrações utilizadas em termos somente de Fe^{2+} para o tratamento do lixiviado de Altinho foram: $3,080 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (3080 ppm) para a proporção de 1:1, $0,616 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (616 ppm) para a proporção de 1:5 e $0,308 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (308 ppm) para a proporção de 1:10. E as concentrações utilizadas em termos somente de Fe^{2+} para o tratamento do lixiviado da Muribeca foram: $0,550 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (550 ppm) para a proporção de 1:1, $0,110 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (110 ppm) para a proporção de 1:5 e $0,055 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (55 ppm) para a proporção de 1:10.

Para esse estudo laboratorial, foram realizados 27 ensaios com duplicata (no caso, 54 ensaios) para cada lixiviado (Altinho e Muribeca). Foram utilizados béqueres de 1L contendo 50 mL do lixiviado bruto já com o pH ajustado por adição lenta de ácido sulfúrico, em seguida foram adicionados o sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), homogeneizando até sua total dissolução, e a solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), seguindo as variáveis estabelecidas para cada ensaio dos planejamentos.

Todos os béqueres foram colocados sobre uma superfície plana em ambiente externo sob a radiação solar (Figura 3.6), essa emissão possui um comprimento de onda próximo a 300 nanômetros, sendo suficiente para a regeneração dos íons Fe^{3+} em Fe^{2+} . O tempo de reação foi de 4 horas, sendo escolhido o intervalo entre das 10h às 14h, prevendo-se que nessa faixa de horário se obtém valores maiores de radiação durante o dia. Nos dias de experimento para o tratamento de lixiviado de Altinho, se obteve uma radiação solar média de $1891,000 \pm 891,627 \text{ kJ.m}^{-2}$; e para o tratamento de lixiviado da Muribeca, a radiação solar média foi de $2149,210 \pm 796,4329 \text{ kJ.m}^{-2}$, dados retirados do *site* do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET. Esses dados de radiação solar são enviados por meio de uma estação meteorológica instalada próxima à UFPE no bairro da Várzea, Recife – PE (coordenadas geográficas: -8.059280° de latitude e -34.959239° de longitude) em uma altitude de 11 metros.



Figura 3.6: Amostras em ambiente externo sob a radiação solar para o tratamento por foto-Fenton.

Após o tempo reacional, as amostras tiveram o seu pH corrigido para igual ou maior do que 7,0, com adição de uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para que ocorresse a precipitação do ferro que se encontrava dissolvido na forma de hidróxido de ferro. Depois de 30 minutos de sedimentação, foi realizada uma filtração simples para a remoção do lodo. Por possivelmente possuir alta concentração de ferro, esse lodo deve passar por um tratamento antes de ser destinado ao meio ambiente; outra solução seria regeneração do ferro precipitado para ser reutilizado no processo (KIM *et al.*, 1997). A eficácia da reutilização contínua do lodo de oxi-hidróxido férrico proveniente do processo de Fenton ou foto-Fenton foi estudada por Kattel

et al. (2016) para o tratamento de lixiviado, obtendo percentuais de remoções de 63% e 55% para o primeiro e décimo ciclo, respectivamente.

Os filtrados das amostras foram reservados para serem feitas as análises de DQO titulométrica, COT e substâncias húmicas. O método utilizado para DQO foi o titulométrico devido às interferências que estavam ocorrendo no método colorimétrico. Ressalta-se que foram realizadas várias tentativas de corrigir os erros causados nos resultados por essas interferências, inclusive foram feitos brancos para cada ensaio do planejamento, porém sem sucesso. Sendo resolvido esse problema a partir da utilização do método titulométrico, em que possíveis formações de sólidos suspensos ou colóides não afetariam os resultados.

Para a análise de COT foram utilizados os *kits* de COT da MERK (Figura 3.7) para teste em cubeta, na faixa de 50 – 800 mg.L⁻¹, sendo necessária a digestão das amostras usando o digestor WTW CR 2200, na condição 4 (temperatura de 120°C durante 2 horas) para, posteriormente, serem lidas no equipamento *Spectroquant* modelo Nova 60.

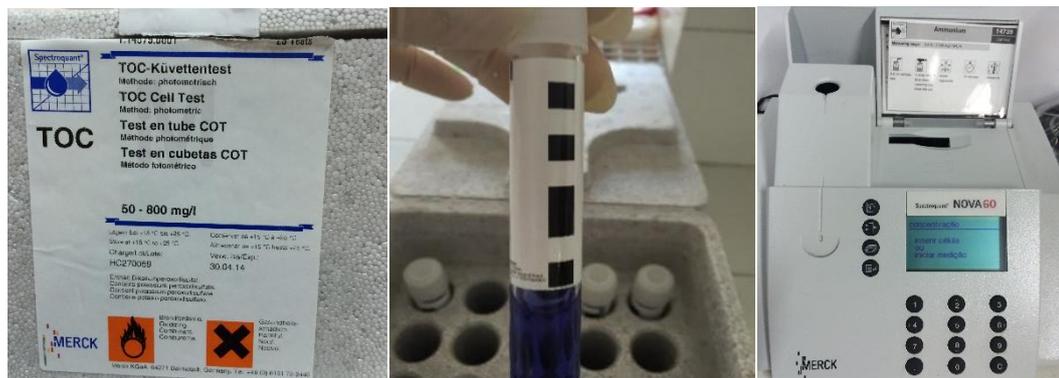


Figura 3.7: *Kits* de COT para teste em cubeta, na faixa de 50 – 800 mg.L⁻¹ da MERK para ser lido no *spectroquant* modelo Nova 60

A metodologia utilizada para mensurar as substâncias húmicas foi baseada na técnica desenvolvida por Benites *et al.* (2003). Como essa metodologia foi desenvolvida para solo, o ponto de partida para os passos usados nesta pesquisa foi após a extração, já em meio líquido, como o desta pesquisa.

A Figura 3.8 ilustra o procedimento experimental realizado nesta etapa.

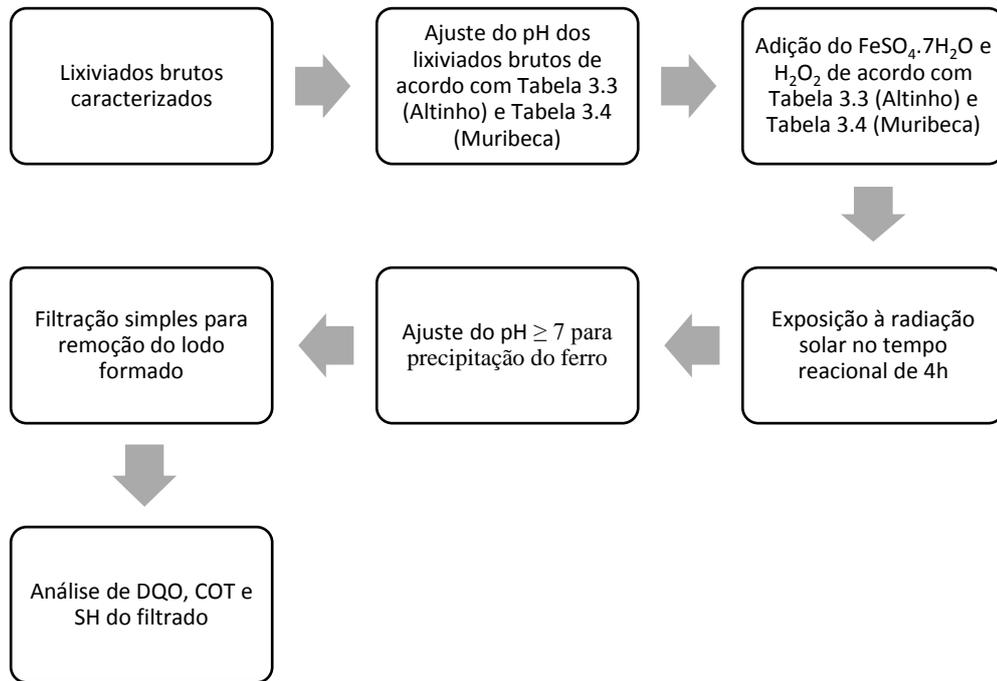


Figura 3.8: Procedimento experimental para aplicação do processo foto-Fenton.

Finalizando o planejamento experimental, foi realizado um estudo sobre a correlação entre as variáveis dependentes quantificadas nestes experimentos, ou seja, uma correlação entre a DQO, o COT e as SH do efluente tratado. Este ensaio é baseado no teste de Kolmogorov-Smirnov com a correlação de Spearman, e fecha um ciclo de análises que podem ou não haver uma correlação entre si.

3.6 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRAÇÃO DO COT

Após a realização dos planejamentos fatoriais detalhados no item anterior, utilizou-se a melhor condição de cada lixiviado tratado, considerando custo-benefício, para fazer o estudo cinético baseado na degradação das substâncias orgânicas do lixiviado com o tempo.

Foi montado um sistema para cada lixiviado utilizando os fatores da condição ótima dos planejamentos da aplicação do processo foto-Fenton.

Na realização experimental da cinética oxidativa, com modelo já pré-estabelecido (de acordo com o estudo detalhado no item 3.6.1), foram retiradas amostras de lixiviado oxidado nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos. Foi então quantificado a remoção da concentração do COT no lixiviado com o tempo.

Para que fosse possível fazer as análises das amostras, retiradas nos tempos estabelecidos no experimento da cinética, retratando a oxidação ocorrida naquele intervalo, foi necessária a adição de uma solução de sulfito de sódio em uma concentração suficiente para extinguir todo o peróxido de hidrogênio residual do processo. O sulfito de sódio reage com o peróxido de hidrogênio parando a reação de foto-Fenton visto que o agente oxidante residual é consumido, conforme ilustra a Equação 3.4.



Além do consumo do peróxido de hidrogênio, há a elevação do pH, pois a solução de sulfito de sódio possui pH próximo a 10 numa concentração de 0,2 M, precipitando os componentes de ferro.

A Equação 2.35, anteriormente discutida, ilustra um modelo cinético oxidativo generalizado que associa o decaimento temporal do COT do lixiviado como sendo uma função da sua concentração inicial e da concentração do peróxido de hidrogênio.

3.6.1. Determinação experimental da ordem da reação (valores de n e m)

Como descrito no item 2.4, os valores de n e m foram determinados experimentalmente, variando-se as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e COT (diluição do lixiviado bruto). Para tanto, foram desenvolvidos dois sistemas cinéticos considerando os primeiros 5 minutos de reação (retiradas das amostras de lixiviado oxidado nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5 minutos) já que são nesses intervalos que se tem as maiores velocidades instantâneas de reação. Para cada minuto, foram retiradas amostras seguindo o procedimento da oxidação avançada e quantificado seu COT.

No primeiro sistema, foi realizada uma diluição 1:2 da concentração inicial de peróxido de hidrogênio estabelecida pela condição ótima do planejamento fatorial e utilizou-se a quantidade de COT total. Para o segundo sistema, foi utilizada a concentração total de peróxido de hidrogênio e se fez uma diluição 1:2 do lixiviado para obter metade da concentração do COT.

Resolvendo a Equação 2.38, ilustrada anteriormente, foi possível determinar, experimentalmente, o valor de n , ou seja, a ordem cinética referente ao peróxido de hidrogênio.

Logo, o (valor exp. de n) = 2ⁿ. Portanto, o valor de n pode ser dado pela Equação 3.5.

$$n = \frac{\log(\text{valor exp. de } n)}{\log 2} \quad (3.5)$$

Considerando o outro sistema, em que se realizou a diluição do lixiviado bruto, resolvendo a Equação 2.40, obtém-se de forma análoga o valor de m .

Logo, (valor exp. de m) = 2^m . Portanto, o valor de m pode ser dado pela Equação 3.7.

$$m = \frac{\log(\text{Valor exp. de } m)}{\log 2} \quad (3.7)$$

3.7 TESTE DE TOXICIDADE

O teste de toxicidade foi baseado de acordo com o método de Sobrero e Ronco (2004), em que são utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa*).

O experimento foi realizado em placas de Petri, local usado para a germinação das sementes. Em cada uma das placas foi colocado um disco de papel de filtro qualitativo, com 9 centímetros de diâmetro, o qual foi saturado com 4,0 mL da solução a ser testada. Cuidadosamente, cinco sementes foram distribuídas no papel de forma equidistante, deixando espaço suficiente para o crescimento de suas raízes. As placas foram vedadas com filme de PVC para evitar perda de umidade e foram mantidas durante 120h (5 dias) em uma incubadora de DBO, com temperatura controlada em 20°C.

As amostras de soluções utilizadas foram: água mineral (controle negativo de toxicidade - branco), solução inibidora contendo zinco (Zn^{2+}) em concentração 10,0 mg.L⁻¹ (controle positivo), lixiviado bruto do Aterro de Altinho, lixiviado bruto do Aterro da Muribeca, lixiviado do Aterro de Altinho tratado por foto-Fenton em sua melhor condição do planejamento, lixiviado do Aterro da Muribeca tratado por foto-Fenton também em sua melhor condição do planejamento e os dois lixiviados tratados com diluição 1:10 e 1:100. No total foram feitos 10 ensaios com duplicatas.

Foi realizada a quantificação do número de sementes que germinaram e o comprimento médio das raízes, $L_{amostra}$ (cm). O percentual de inibição é calculado pela Equação 3.9, sendo o $L_{controle}$ (cm) o comprimento médio das raízes das sementes que germinaram na água mineral.

$$\% \text{ inibição} = 100 - \left(100 \cdot \frac{L_{amostra}}{L_{controle(-)}} \right) \quad (3.9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO

A metodologia adotada para a caracterização das amostras de lixiviado bruto e após os métodos de tratamento foi baseada nos procedimentos estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os parâmetros físico-químicos analisados nessa pesquisa foram: DBO, DQO, COT, cor, turbidez, nitrogênio amoniacal, ferro total, pH, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis. Também foi realizada a análise de substâncias húmicas baseada na metodologia desenvolvida por Benites *et al.* (2003).

4.1.1. Caracterização do lixiviado bruto do aterro de Altinho e da Muribeca

Foram analisados alguns parâmetros a fim de caracterizar a composição dos lixiviados brutos desses aterros. A Tabela 4.1 contém os dados dessa caracterização. Ressalta-se que o aterro da Muribeca não recebe mais resíduos desde 2009 e o aterro de Altinho começou a operar em meados de 2009 e está em pleno funcionamento.

Tabela 4.1: Caracterização dos lixiviado brutos dos Aterros de Altinho e da Muribeca

Parâmetros	Lixiviado Altinho	Lixiviado Muribeca
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	7890,01±671,24	1225,49±72,07
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2700,00	150,00
DBO/DQO	0,34	0,12
COT (mg C.L ⁻¹)	2886,00±115,00	702,00±32,63
SH (mg.L ⁻¹)	1956,50±46,64	512,00±15,46
Cor (Hazen)	4850,00	1810,00
pH	8,70	8,40
Turbidez (NTU)	194,00	66,20
Sólidos Totais (ST) (mg.L ⁻¹)	10860,00	5200,00
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg.L ⁻¹)	1960,00	1140,00
Sólidos Totais Fixos (STF) (mg.L ⁻¹)	8900,00	4060,00
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg.L ⁻¹)	740,00	94,50
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (mg.L ⁻¹)	300,00	51,50
Sólidos Suspensos Fixos (SSF) (mg.L ⁻¹)	440,00	43,30
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	37,50	735,00
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	1,00	0,20

Em relação à caracterização do lixiviado do aterro de Altinho, pode-se observar uma grande concentração de MO em termos de DQO, DBO e COT com média a baixa biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,34), indicando um lixiviado proveniente de um aterro de

idade intermediária. Essa biodegradabilidade, de acordo com El Fadel *et al.* (2002) e Tchobanoglous *et al.* (1993), deve-se ao fato de o lixiviado ter em sua composição substâncias húmicas, constituintes considerados recalcitrantes ou de difícil biodegradação. As análises indicaram que as SH eram constituídas de aproximadamente 90% de ácidos fúlvicos e o restante de ácidos húmicos, também mostrando, de acordo com Huo *et al.* (2008) um lixiviado de aterro médio.

Já no lixiviado da Muribeca se obteve uma DQO, DBO e COT bem mais baixos em relação aos de Altinho, na realidade são valores baixos para uma amostra de lixiviado, o que pode ser explicado pela diluição da amostra já que a coleta foi realizada época chuvosa. Também vale ressaltar que o aterro desde 2009 não recebe mais resíduos sólidos. A biodegradabilidade se apresentou muito baixa ($DBO_5/DQO = 0,12$), indicando um lixiviado estabilizado e recalcitrante. As análises de SH mostram que essas eram compostas por 57% de ácidos fúlvicos e 43% de ácidos húmicos, o que evidencia o lixiviado ser proveniente de um aterro antigo, de acordo com classificação com Huo *et al.* (2008).

A elevada presença de ácidos húmicos aumenta ainda mais a recalcitrância do lixiviado, conforme relatou Schnitzer e Khan (1978) *apud* Santos e Camargo (1999) no estudo de caracterização dos ácidos fúlvicos e húmicos de amostras de lixiviado, observando uma biodegradabilidade maior dos ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos.

Considerando uma relação linear entre DQO e COT já que a DQO é diretamente proporcional à concentração do carbono, pois na oxidação um átomo de carbono consome dois átomos de oxigênio e dois átomos de hidrogênio consomem um átomo de oxigênio, encontrou-se uma razão geral de DQO/COT no lixiviado em torno de 2,2 (CHEN, 1996; SOUTO, 2009). Para o lixiviado de Altinho essa razão foi em torno de 2, concordando com a afirmação anterior; já para o lixiviado da Muribeca a razão foi igual a 1,3. Essa diferença pode ter ocorrido devido ao dióxido de carbono ser encontrado em maior quantidade nos aterros em fase metanogênica.

O alto valor da cor do lixiviado de Altinho possivelmente está associado à quantidade de substâncias húmicas encontradas nesse lixiviado. A cor apresentada nesta pesquisa foi aparente já que não foi realizada a filtração ou centrifugação antes da leitura. Esse lixiviado apresentou uma turbidez alta mostrando uma grande presença de partículas coloidais ou em suspensão de, provavelmente, natureza orgânica devido aos altos valores de DQO, DBO e COT desse lixiviado. Uma correlação de moderada a forte entre esses quatro parâmetros foi confirmado em estudo realizado por Santos Filho (2013).

No lixiviado da Muribeca os valores da cor e turbidez foram bem menores em comparação com o de Altinho. A baixa medida de cor se deve à diluição do lixiviado da Muribeca (SANTOS FILHO, 2013; ROCHA, 2008). A baixa turbidez está relacionada com os baixos valores de DQO, DBO e COT, como explicado anteriormente, já que são parâmetros correlacionados, como também com a baixa concentração de SST.

A concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado de Altinho apresentou um valor bem mais baixo do que o esperado, apesar de ser um lixiviado ainda não estabilizado. O lixiviado da Muribeca apresentou um valor baixo para o nitrogênio amoniacal para um lixiviado com todas as características de estabilizado, porém esse fato era esperado já que a amostra se encontrava diluída. Esse fato foi comprovado por Santos Filho (2013) que afirma existir uma correlação moderada entre os parâmetros concentração de nitrogênio amoniacal e precipitação pluviométrica.

A concentração de ferro total tanto para o lixiviado de Altinho e da Muribeca foram baixas justificando a inserção desse para a realização do processo foto-Fenton.

4.2. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO BRUTO

4.2.1 Tratamento preliminar por CF

Realizou-se um planejamento experimental do tipo fatorial 2^4 para o lixiviado da Muribeca e o de Altinho, utilizando a cal comercial (CSP) da Qualical, pois de acordo com Rocha (2013), esse tipo de cal apresentou o melhor ajuste para a remoção de cor em comparação com as outras utilizadas no estudo citado, no caso, cal comercial (CPE) da Hidrafort e cal P.A. (CPA) da Fmaia.

Após a realização do planejamento supracitado, foi quantificado o percentual de redução da cor em relação ao lixiviado bruto. Na Tabela 4.2, encontram-se os resultados da variável dependente (cor), tanto do aterro de Altinho quanto do aterro da Muribeca.

Analisando os resultados, observa-se que para o lixiviado da Muribeca foi obtida uma redução máxima de 22% da cor (ensaio 16) em relação à cor do lixiviado bruto e para o lixiviado de Altinho foi obtida 13% (ensaio 16).

O tratamento por CF se mostrou mais eficiente no tratamento do lixiviado da Muribeca pois, foram utilizadas as mesmas condições do planejamento para os dois tipos de lixiviados,

sendo a DQO da Muribeca quase 6 vezes menor do que o de Altinho, o que tornou mais fácil o tratamento desse.

Tabela 4.2: Resultados do percentual de redução da cor após realização da coagulação/floculação para o lixiviado de Altinho e Muribeca.

Ensaio	Massa (g)	Vel. rot. flocc. (rpm)	Tempo flocc. (min)	Tempo de sedimentação (min)	Média Redução da Cor (%)		Desvio Padrão	
					Lixiviado Muribeca	Lixiviado Altinho	Lixiviado Muribeca	Lixiviado Altinho
1	-1	-1	-1	-1	15,305	0,262	8,100	0,226
2	1	-1	-1	-1	16,980	0,354	10,000	0,354
3	-1	1	-1	-1	16,365	0,205	8,445	0,205
4	1	1	-1	-1	20,650	0,453	12,390	0,566
5	-1	-1	1	-1	18,655	0,460	9,870	0,226
6	1	-1	1	-1	21,700	0,438	12,755	0,488
7	-1	1	1	-1	19,400	0,240	10,250	0,198
8	1	1	1	-1	22,025	0,092	12,990	0,226
9	-1	-1	-1	1	15,470	0,792	8,255	0,389
10	1	-1	-1	1	20,160	0,297	12,005	0,177
11	-1	1	-1	1	16,060	0,198	8,475	0,163
12	1	1	-1	1	20,715	0,304	12,325	0,304
13	-1	-1	1	1	18,930	0,552	9,990	0,184
14	1	-1	1	1	21,195	0,219	12,475	0,318
15	-1	1	1	1	19,745	0,290	11,105	1,025
16	1	1	1	1	22,190	0,156	13,260	0,269
17	0	0	0	0	17,675	0,940	9,865	0,629
18	0	0	0	0	17,625	1,280	9,690	0,679
19	0	0	0	0	17,610	0,566	9,620	0,509
20	0	0	0	0	17,755	0,445	9,825	0,106

De acordo Renou *et al.* (2007), os processos CF são mais empregados na remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e metais pesados presentes em lixiviados de aterro sanitário, o que também justificaria a maior remoção da cor no lixiviado da Muribeca visto que esse é, possivelmente, mais recalcitrante por possuir uma fração maior de ácidos húmicos presentes nas SH.

A intensidade da cor do lixiviado de aterros é conferida basicamente pela presença de substâncias recalcitrantes de alta massa molar, denominada húmicas, que estão presentes na matéria orgânica natural (RENOU *et al.*, 2008). É importante ressaltar que, Altinho está localizado em uma região com baixo índice pluviométrico, devido a isso, seu lixiviado fica mais concentrado obtendo um valor de cor mais alto do que o do lixiviado da Muribeca que, na época das análises, já se encontrava diluído por causa da temporada de chuvas. A turbidez do lixiviado de Altinho também contribuiu para uma cor com valor mais elevado, já que a análise de cor realizada foi a aparente, ou seja, sem filtração ou centrifugação.

O lodo gerado nesses procedimentos foi menos de 10% do volume para 1L de lixiviado tratado. Esse lodo foi acondicionado em bombonas de polietileno com capacidade de 20 litros para posteriormente ser encaminhado para o tratamento adequado.

Uma avaliação estatística dos resultados do planejamento experimental foi realizada comparando a influência dos efeitos combinados das variáveis estudadas, no caso massa de coagulante, velocidade de rotação na floculação, tempo floculação (mistura lenta) e tempo de sedimentação. Esse estudo foi realizado utilizando-se o *Software Statistica 7*.

Foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo obtido e dos dados experimentais para os dois lixiviados. Nessas avaliações, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais, como também a validação desse modelo. A Tabela 4.3 e Tabela 4.4 mostram os valores obtidos por meio da análise de variância para variável dependente cor dos lixiviados de Altinho e da Muribeca, respectivamente.

Tabela 4.3: Resultados da ANOVA para a variável do percentual de redução da cor após realização do tratamento por coagulação/floculação para o lixiviado de Altinho.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	97,876	$p - 1 = 10$	10,875
Resíduos	14,912	$n - p = 29$	0,514
Falta de Ajuste	11,223	$m - p = 6$	1,871
Erro Puro	3,683	$n - m = 23$	0,160
Total	112,788	$n - 1 = 39$	
% de variação explicada	0,8678		
% máxima de variação explicável	0,9673		

$p = 11$ (parâmetros da equação do modelo); $n = 40$ (número de repetições) $m = 17$ (número de níveis distintos da variável independente)

Tabela 4.4: Resultados da ANOVA para a variável do percentual de redução da cor após realização do tratamento por coagulação/floculação para o lixiviado da Muribeca.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	162,303	$p - 1 = 10$	16,230
Resíduos	25,904	$n - p = 29$	0,893
Falta de Ajuste	20,627	$m - p = 6$	3,437
Erro Puro	5,284	$n - m = 23$	0,230
Total	188,207	$n - 1 = 39$	
% de variação explicada	0,8624		
% máxima de variação explicável	0,9719		

$p = 11$ (parâmetros da equação do modelo); $n = 40$ (número de repetições) $m = 17$ (número de níveis distintos da variável independente)

Analisando a Tabela 4.3 (lixiviado de Altinho), observou-se que o coeficiente de determinação do modelo foi de 0,8678, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou relativamente próximo de 1. O mesmo ocorreu com o lixiviado da Muribeca, em que o coeficiente de determinação do modelo foi de 0,8624.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo empírico gerado por meio da regressão dos dados experimentais obtidos para o lixiviado de Altinho, o resultado obtido para esse teste foi de 21,158, sendo esse maior do que o $F_{10,29}$ tabelado (2,18), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_t) / F_{10,29}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

No entanto, o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}) indicou que esse modelo não se ajustou bem aos resultados experimentais obtidos para o lixiviado de Altinho, já que foi encontrado um valor de 11,694, que quando comparado com $F_{6,23}$ tabelado (2,53), para 95% de confiança, obteve-se $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) > F_{6,23}$.

A mesma análise foi realizada para o lixiviado da Muribeca, em que o resultado obtido para o teste F foi de 18,174, sendo esse maior do que o $F_{10,29}$ tabelado (2,18), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_t) / F_{8,31}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002). Já para o teste F da falta de ajuste, esse mostrou que o valor obtido (14,934) foi maior do que o $F_{6,23}$ tabelado (2,53), para 95% de confiança, indicando que o modelo gerado não se ajustou bem aos dados experimentais obtidos.

Os Gráficos de Pareto obtidos nos planejamentos experimentais, no quais os efeitos cujos retângulos se encontram à direita da linha divisória ($p > 0,05$) são considerados importantes, e não devem ser excluídos do modelo matemático. Esses gráficos ilustram a dependência da redução da cor com as variáveis do processo, inclusive a interação entre elas, em um intervalo de confiança de 95%, conforme apresenta a Figura 4.1, para o lixiviado de Altinho e Figura 4.2, para o lixiviado da Muribeca.

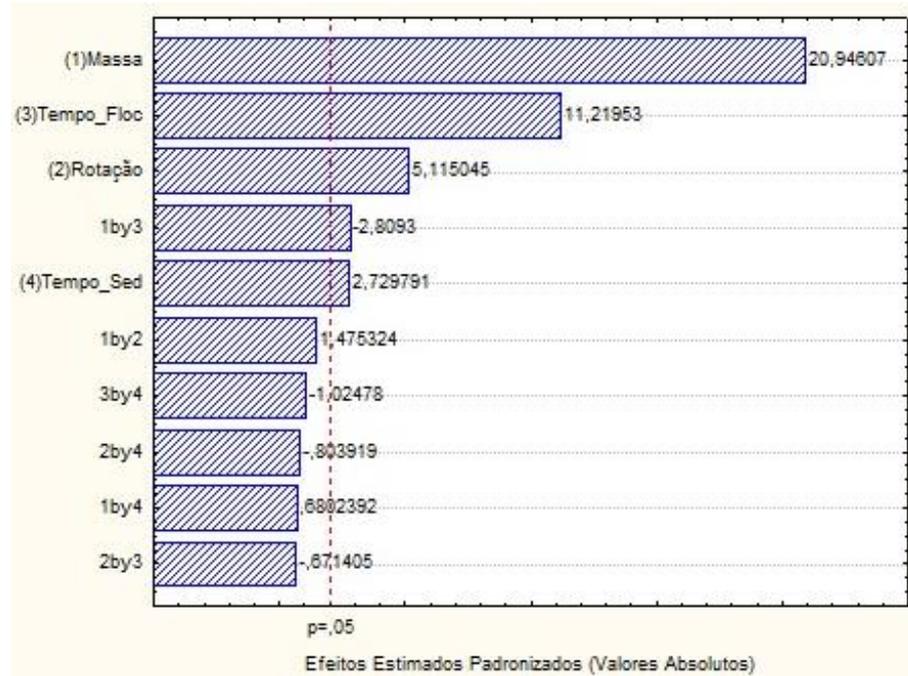


Figura 4.1: Diagrama de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de remoção de cor para o lixiviado do Aterro de Altinho.

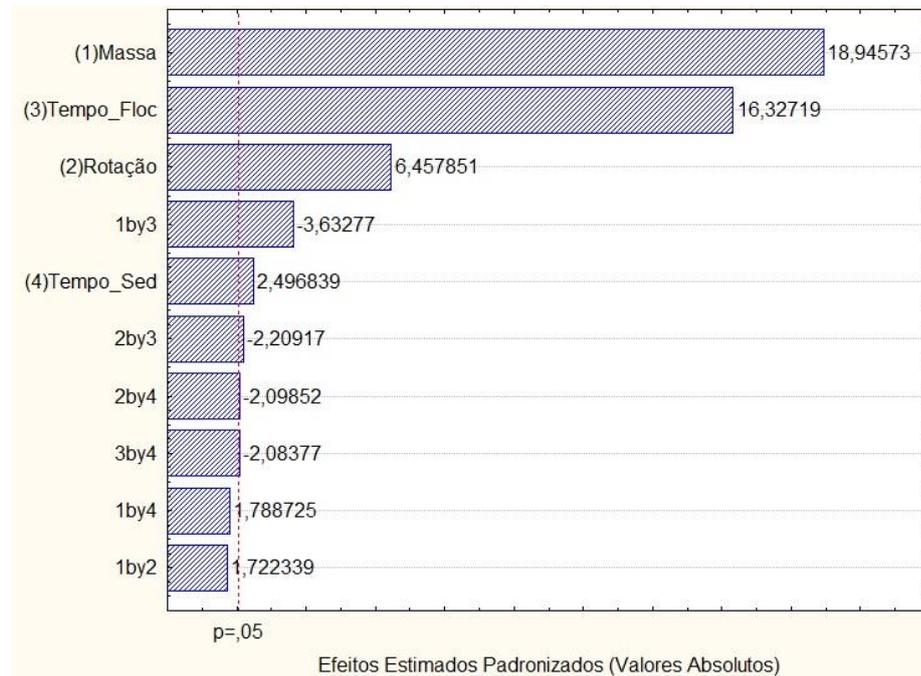


Figura 4.2: Diagrama de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de remoção de cor para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Analisando as Figuras 4.1 e 4.2, observa-se que todas as variáveis independentes das amostras dos dois aterros apresentaram efeito significativo para a redução da cor com o coagulante de hidróxido de cálcio utilizado. Ressalta-se que as interações não apresentaram os mesmos efeitos.

Todas as variáveis interferiram positivamente na remoção da cor, ou seja, quanto maiores suas quantidades, um maior o percentual de remoção da cor do lixiviado. Comparando as quatro variáveis, o tempo de sedimentação (Tempo_Sed) foi a que obteve uma menor influência.

A interação entre a massa do coagulante e o tempo de floculação exerceram influência inversa na remoção da cor, para os dois lixiviados, pois possuíram valores negativos dos coeficientes.

Os modelos matemáticos lineares para redução da cor, nas condições apresentadas, foram obtidos por meio da regressão dos resultados experimentais. Esses modelos estão ilustrados pelas Equações 4.1 e 4.2 para os lixiviados de Altinho e da Muribeca, respectivamente.

$$\text{Red. Cor (\%)} = 10,58 + 1,48x_1 + 0,36x_2 + 0,79x_3 + 0,19x_4 - 0,20x_1x_3 \quad (4.1)$$

$$\text{Red. Cor (\%)} = 18,81 + 1,60x_1 + 0,55x_2 + 1,38x_3 + 0,21x_4 - 0,31x_1x_3 - 0,19x_2x_3 - 0,18x_2x_4 - 0,18x_3x_4 \quad (4.2)$$

Em que x_1 é massa do coagulante, x_2 é a velocidade de rotação para floculação, x_3 é o tempo de floculação e x_4 é o tempo de sedimentação.

Em seguida, visualizou-se a dependência da remoção da cor em função das variáveis significativas ao processo de CF por meio de Gráficos de Superfície de Resposta, ilustrados nas Figuras 4.3 e 4.4, para o lixiviado da Altinho e Muribeca, respectivamente. Essas figuras foram plotadas utilizando as variáveis que mais influenciaram o sistema, no caso, massa e tempo de floculação, deixando fixos no ponto de máximo (1), a velocidade de rotação na floculação e tempo de sedimentação.

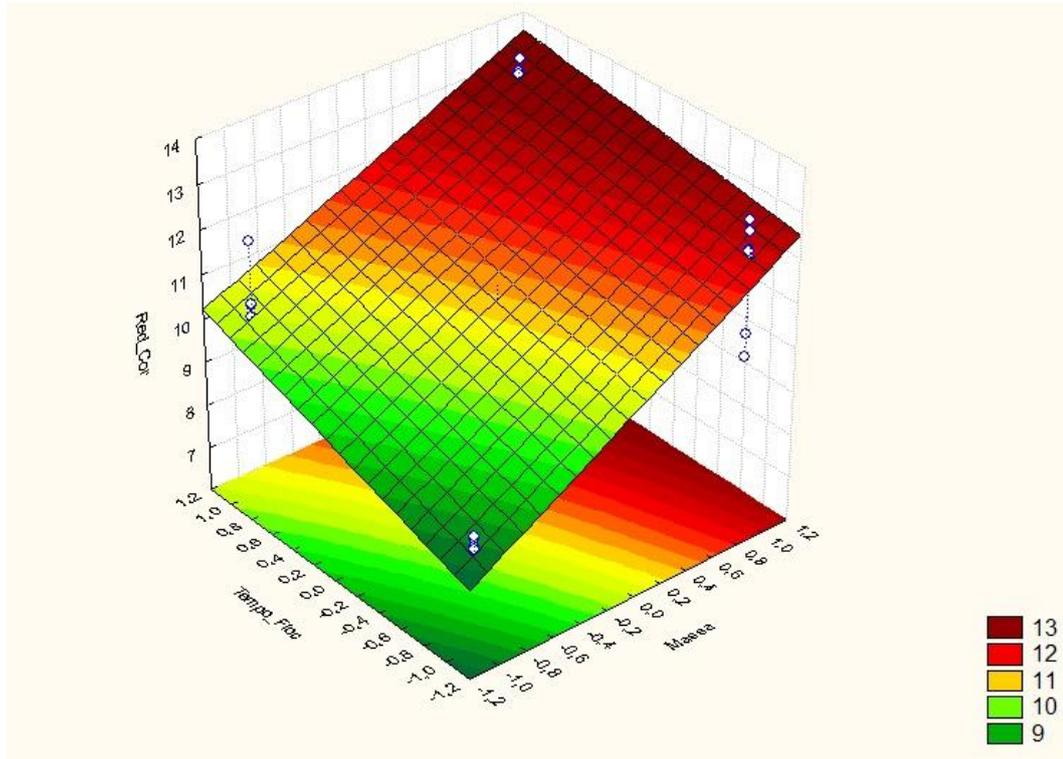


Figura 4.3: Superfície de resposta em função da remoção de cor para o lixiviado do Aterro de Altinho considerando as variáveis massa do coagulante e tempo de floculação.

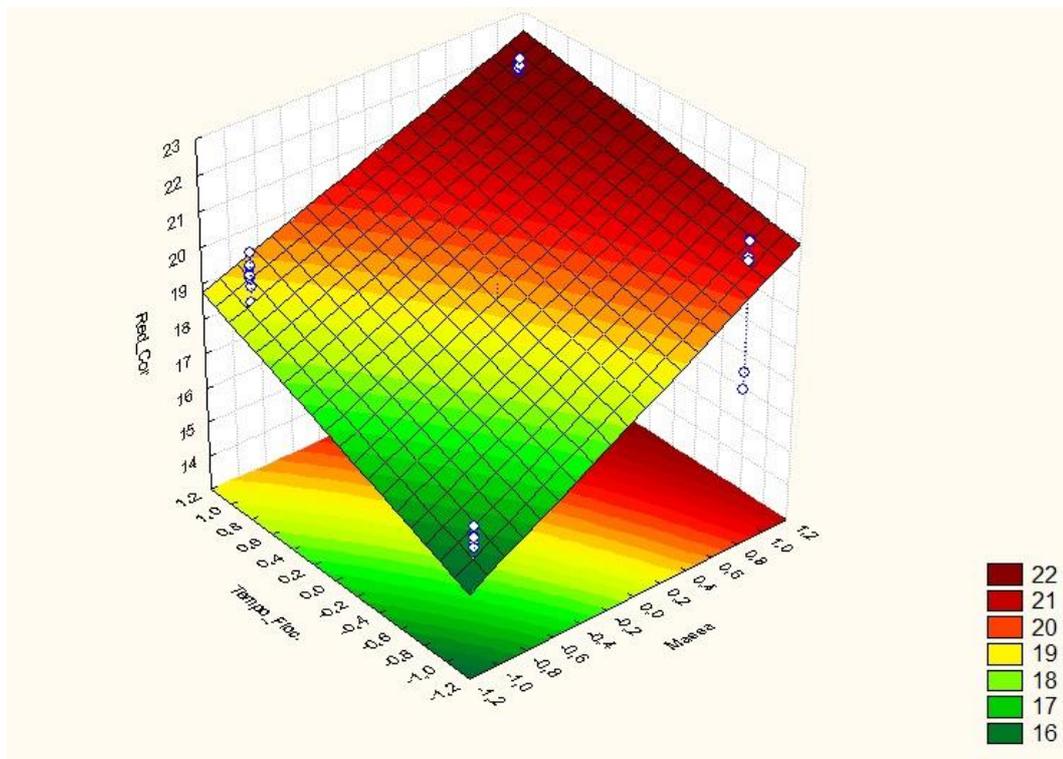


Figura 4.4: Superfície de resposta em função da remoção de cor para o lixiviado do Aterro da Muribeca considerando as variáveis massa do coagulante e tempo de floculação.

Observou-se para os dois casos que se obteve uma tendência da redução de cor com o aumento da massa de coagulante e aumento do tempo de floculação (vermelho escuro nas figuras).

4.2.1.1 Caracterização simplificada do lixiviado bruto e pré-tratado por CF em sua condição ótima do planejamento fatorial 2⁴

A fim de avaliar quanto o pré-tratamento por CF estaria contribuindo para uma maior eficiência de todo procedimento, foi realizado um breve estudo de viabilidade para a realização desse tratamento preliminar. Esse estudo considerou a aplicação do POA ao sobrenadante remanescente do processo por CF em sua condição ótima (1, 1, 1, 1 para os dois lixiviados), e a aplicação do POA direto ao lixiviado bruto. Foi feita uma caracterização simplificada, mensurando os seguintes parâmetros: DQO, COT, cor, turbidez e pH. A Tabela 4.5, mostra os resultados desses parâmetros.

Tabela 4.5: Resultados da caracterização simplificada das amostras brutas e tratadas por CF.

Parâmetros	Lix. Altinho bruto	Lix. Altinho tratado por CF	Lix. Muribeca bruto	Lix. Muribeca tratado por CF
DQO (mg.L ⁻¹)	7890,01	6567,64	1225,49	1113,12
COT (mg.L ⁻¹)	2042,00	1761,00	702,00	532,00
Cor (Hazen)	4850,00	4206,00	2300,00	1789,00
Turbidez (NTU)	194,00	163,00	70,90	13,30
pH	8,70	10,50	8,40	9,80

De acordo com os resultados da caracterização simplificada, observa-se que houve uma pequena redução da DQO, em torno de 16% e 9% para o lixiviado de Altinho e Muribeca, respectivamente. O COT também reduziu pouco, aproximadamente, 13% para o lixiviado de Altinho e 24% para o da Muribeca. Foi obtida uma remoção de turbidez de 15% para o lixiviado de Altinho e 81% para o lixiviado da Muribeca.

Observa-se que as condições de tratamento por CF está mais adequada para o lixiviado da Muribeca, porém ainda seria necessária a realização de ajustes para uma maior eficiência do processo.

Para finalizar a análise de viabilidade foi realizado um teste utilizando o processo foto-Fenton para o tratamento do lixiviado tratado por CF e o bruto nas mesmas condições de operação (2,125 g de H₂O₂ para cada g de DQO do lixiviado bruto, proporção 1:1 de FeSO₄.7H₂O, pH = 3 e t = 240 min) e, posteriormente, analisando a concentração de DQO. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados das amostras brutas e tratadas por CF pós-tratamento de foto-Fenton

Parâmetro	% Red. DQO Lix. Altinho bruto	% Red. DQO Lix. Altinho pré- tratado por CF	% Red. DQO Lix. Muribeca bruto	% Red. DQO Lix. Muribeca pré-tratado por CF
DQO (mg.L ⁻¹)	83,80	89,62	85,23	91,54

Em estudo realizado por Cheibub *et al.* (2014) utilizando os processos físico-químicos (coagulação/floculação) e oxidativos (H₂O₂, Fenton e foto-Fenton) em lixiviado estabilizado de aterro sanitário, foram realizados testes de oxidação avançada no lixiviado bruto e tratado por CF. Para o tratamento por CF se alcançou uma remoção de 53% de DQO em condição ótima, esse tratamento seguido pelo processo de Fenton conseguiu uma remoção de 83,3% também em sua condição ótima. Já o tratamento por foto-Fenton diretamente no lixiviado bruto, obteve uma remoção máxima de 75% de DQO, resultando em tratamento efetivo com uma remoção relativamente próxima comparada ao tratamento por CF e Fenton.

Avaliando os percentuais de redução em relação aos lixiviados brutos de cada aterro, julgou-se que, mesmo a eficiência de remoção sendo maior utilizando os dois processos de tratamento combinados (CF e foto-Fenton), o gasto extra de energia, materiais e tempo não compensariam, assim como também se evitaria a formação de mais resíduos, como o lodo gerado pelo tratamento por CF.

Foi concluído que seria mais viável aplicar o tratamento por oxidação avançada diretamente nas amostras de lixiviado bruto, já que o procedimento com o pré-tratamento por CF não obteve uma eficiência tão expressiva quanto o esperado para o resultado final.

4.2.2. Tratamento por processo foto-Fenton aplicado diretamente nos lixiviados brutos

Foi realizado um planejamento experimental tipo fatorial 3³ para os lixiviados de Altinho e Muribeca, a fim de diminuir a quantidade de ensaios experimentais e analisar a influência das variáveis de entrada: concentração de H₂O₂, proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂ e pH. O tempo de reação foi 240 min (4 horas), aproximadamente, das 10h às 14h, em que se prevê uma radiação possivelmente mais intensa entre esses horários.

Com os resultados obtidos do planejamento experimental tipo fatorial 3³ foi realizada uma avaliação estatística, em que se comparou a influência dos efeitos combinados, de forma linear e quadrática, das variáveis independentes dessa pesquisa, a fim de refinar as equações dos modelos para melhor ajuste matemático. Para tanto, foi utilizado o *Software Statistica 7*.

4.2.2.1 Avaliação estatística para os resultados do planejamento experimental para o lixiviado de Altinho

Como descrito no item 3.5.2, para a realização desse planejamento foram utilizadas 3 concentrações iniciais H_2O_2 : 61,39 g.L^{-1} (1), 46,04 g.L^{-1} (0) e 30,69 g.L^{-1} (-1); 3 concentrações iniciais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$: 15,35 g.L^{-1} (1), 3,07 g.L^{-1} (0) e 1,53 g.L^{-1} (-1); e 3 diferentes pH do meio: 6 (1), 4,5 (0) e 3 (-1). Foram obtidas como variáveis de resposta o percentual de redução da DQO, do COT e das SH para cada ensaio.

A Tabela 4.7 mostra os resultados do planejamento experimental tipo fatorial 3^3 citado anteriormente para o lixiviado proveniente do aterro de Altinho. Os percentuais de redução consideraram as concentrações iniciais de DQO, COT e SH do lixiviado bruto e as concentrações finais desses parâmetros para cada ensaio.

Tabela 4.7: Resultados do percentual de redução de DQO, COT e SH para o lixiviado de Altinho após tratamento por foto-Fenton.

Ensaio	H_2O_2	$\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$	pH	Redução Média da DQO (%)	Desvio padrão	Redução Média COT (%)	Desvio padrão	Redução Média SH (%)	Desvio padrão
1	-1	-1	-1	80,76	1,39	71,51	2,41	67,56	2,86
2	-1	-1	0	84,32	2,93	70,80	3,04	68,74	3,14
3	-1	-1	1	56,67	3,44	43,46	2,12	41,58	3,72
4	-1	0	-1	79,49	0,36	76,68	2,26	71,88	3,20
5	-1	0	0	77,85	1,12	75,73	2,62	69,43	3,03
6	-1	0	1	65,23	5,86	48,13	2,59	43,33	3,11
7	-1	1	-1	85,98	0,47	73,52	3,07	67,66	3,03
8	-1	1	0	78,17	3,03	74,52	2,17	70,43	2,51
9	-1	1	1	74,74	1,81	54,14	2,59	50,65	3,10
10	0	-1	-1	81,54	0,91	72,26	1,53	70,25	3,04
11	0	-1	0	82,69	3,63	70,65	2,31	67,82	1,97
12	0	-1	1	56,54	1,81	46,63	1,89	43,63	2,69
13	0	0	-1	75,90	3,44	74,12	1,65	71,46	1,86
14	0	0	0	75,77	3,63	73,80	1,53	70,33	1,78
15	0	0	1	52,56	4,53	50,80	2,59	44,24	5,45
16	0	1	-1	85,90	2,72	76,88	1,93	69,15	2,55
17	0	1	0	82,05	0,91	74,80	2,00	68,79	1,97
18	0	1	1	77,69	3,44	51,80	2,12	44,57	2,93
19	1	-1	-1	82,05	4,53	71,31	1,51	68,84	1,30
20	1	-1	0	87,18	0,91	73,23	2,10	67,42	2,67
21	1	-1	1	53,33	4,53	49,47	3,07	38,96	2,66
22	1	0	-1	83,33	0,91	76,47	2,05	74,29	1,38
23	1	0	0	74,23	5,44	73,32	3,30	69,47	3,33
24	1	0	1	67,82	1,81	52,64	3,30	43,98	2,27
25	1	1	-1	87,03	2,32	74,82	1,70	69,51	3,05
26	1	1	0	82,69	1,81	74,45	1,56	68,04	1,78
27	1	1	1	71,05	0,51	44,96	1,89	41,43	1,19

Analisando os resultados, observa-se que se obteve remoções nas faixas de, aproximadamente, 52,5% a 87% para a DQO, 43,5% a 77% para o COT e 39% a 74% para as SH, em que, para a maioria dos ensaios, os maiores percentuais remoção para todas as variáveis

dependentes foram nos ensaios de $\text{pH} = 3$. Esse fato ocorreu devido a uma maior geração de radicais hidroxila nesse pH , acima desse valor de pH há a precipitação dos íons férricos, diminuindo a eficácia do processo pois a interação do peróxido de hidrogênio com esses íons foi minimizada pela baixa produção dos radicais hidroxila (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Entretanto, observou-se uma diferença pequena entre os percentuais de remoção dos ensaios com pH igual a 3 e 4,5 e em alguns casos essa remoção foi levemente maior, inclusive a máxima remoção obtida foi nesse pH . Fato também foi evidenciado por Moravia (2010), que obteve melhores remoções de DQO e COT na faixa de pH entre 4 e 5. Ressalta-se que os resultados obtidos para o $\text{pH} = 6$ não são descartáveis já que indicaram uma razoável remoção de DQO (50%), apesar de ser uma remoção mais baixa que a máxima obtida, existe a vantagem de se evitar gastos extras de operação e custo associado ao ajuste inicial de pH (XU *et al.*, 2007).

Uma quantidade maior de peróxido de hidrogênio não foi tão relevante para a eficácia do tratamento. Esse fato pode ter ocorrido por já se ter utilizado, para a concentração mínima (-1) desse reagente, a quantidade estequiométrica necessária de O_2 para estabilizar totalmente a DQO do lixiviado bruto. Também se ressalta que o excesso desse reagente produz radicais com um poder de oxidação menor devido às reações de auto decomposição do peróxido de hidrogênio e de sequestro do radical hidroxila.

Como o processo utilizado foi o foto-Fenton, ocorreu a regeneração do ferro (II) por meio da foto-redução do ferro (III) de forma contínua devido à exposição à radiação solar, então, a proporção mínima (1:10) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ já se mostrou eficiente para a degradação da MO do lixiviado. Para se obter bons resultados, a concentração de ferro normalmente utilizada é em torno de um décimo da concentração inicial do peróxido de hidrogênio (KANG *et al.*, 2000).

a) Análise estatística da variável de resposta: redução de DQO

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.8 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão, aos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro dos dados. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.8: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de DQO do lixiviado do Aterro de Altinho.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	5442,011	$p - 1 = 18$	302,334
Resíduos	457,627	$n - p = 35$	13,075
Falta de Ajuste	219,403	$m - p = 8$	27,425
Erro Puro	238,223	$n - m = 27$	8,823
Total	5899,638	$n - 1 = 53$	
% de variação explicada	0,9224		
% máxima de variação explicável	0,9596		

$p = 19$ (parâmetros da equação do modelo); $n = 54$ (número de repetições) $m = 27$ (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9224, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 23,123, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}) , foi encontrado um valor de 3,1083 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança, indicou que o modelo não se ajustou tão bem aos resultados experimentais, já que $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) > F_{8,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.5), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado de Altinho, esse gráfico mostrou a influência das variáveis no percentual de remoção da DQO.

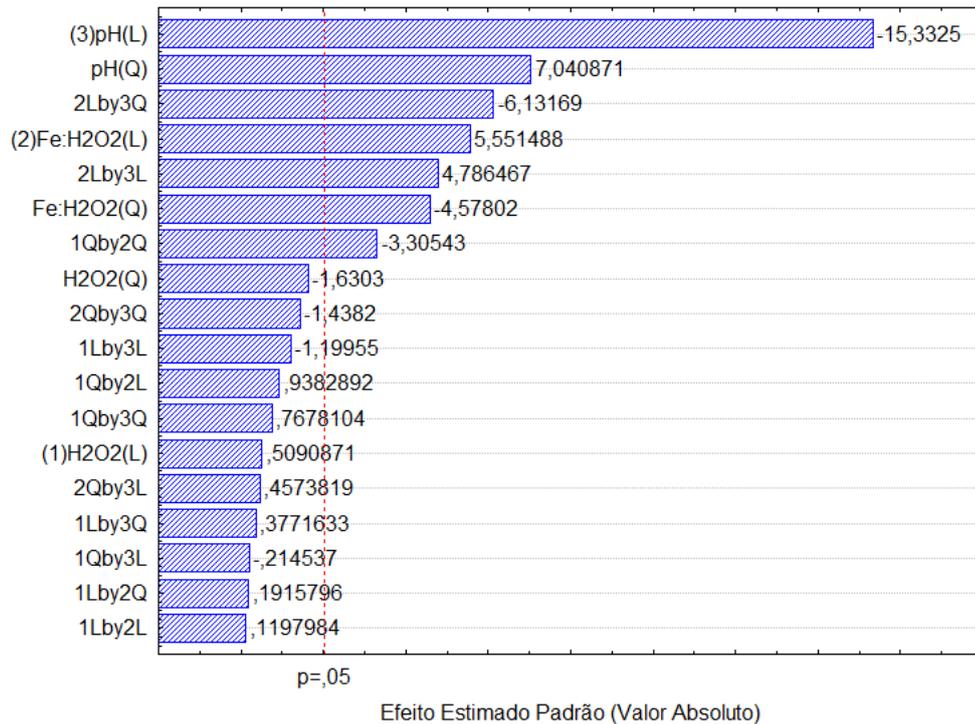


Figura 4.5: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da DQO para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção de DQO, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as três variáveis independentes foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.3 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. DQO (\%)} = 75,65 + 3,35x_2 - 2,39x_2^2 - 9,24x_3 - 3,67x_3^2 + 3,67x_3^3 - 1,83x_1^2x_2^2 + 3,53x_2x_3 - 3,92x_2x_3^2 \quad (4.3)$$

Sendo x_1 a solução de peróxido de hidrogênio, x_2 o sulfato ferroso heptahidratado e x_3 o pH.

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.6 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de DQO. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 47 a 89%, e que grande parte da remoção de DQO que ocorreram foram superiores a 70%.

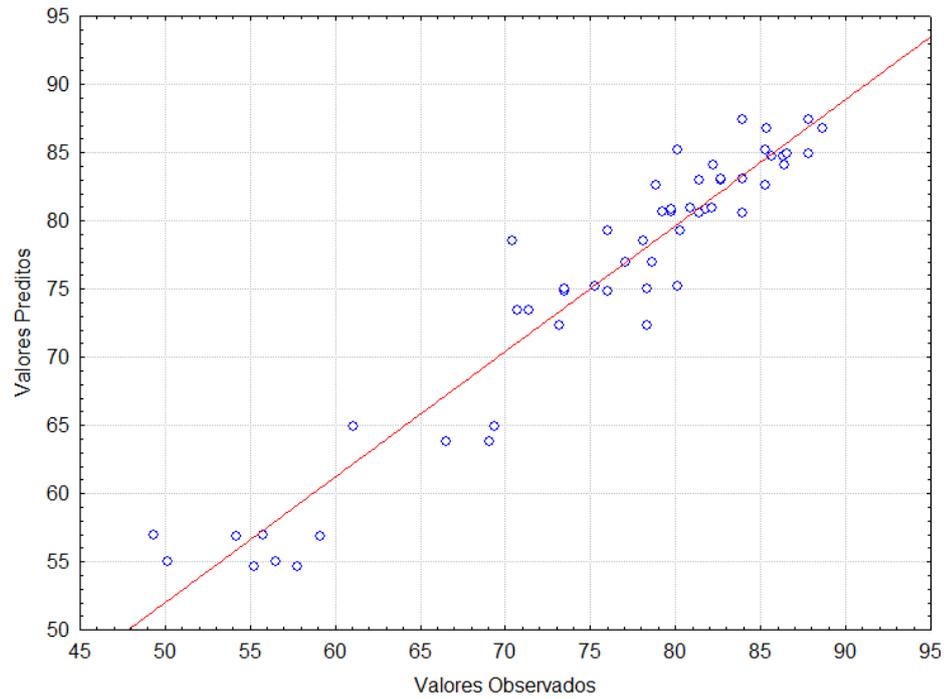


Figura 4.6: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.3 para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução da DQO em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

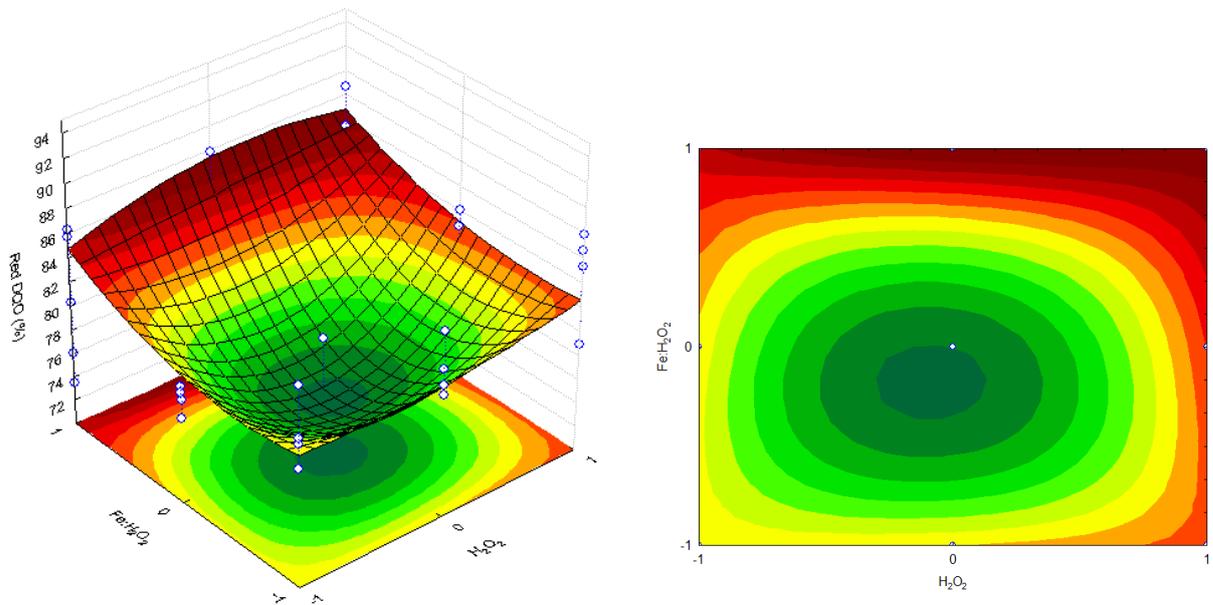


Figura 4.7: Superfície e contorno de resposta em função do percentual de redução da DQO (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

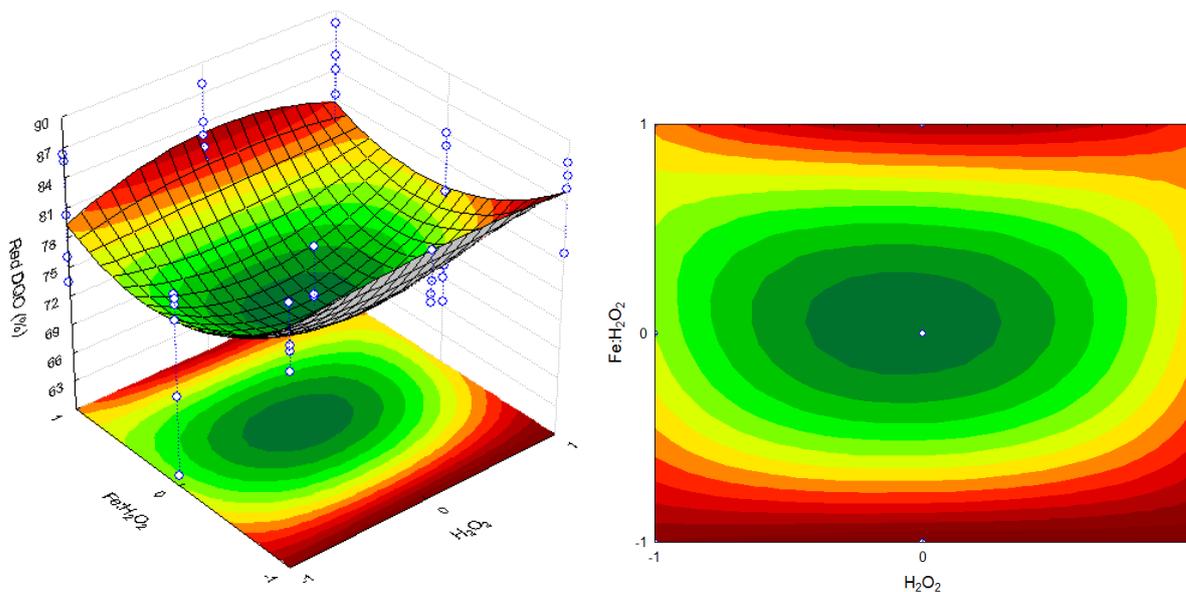


Figura 4.8: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

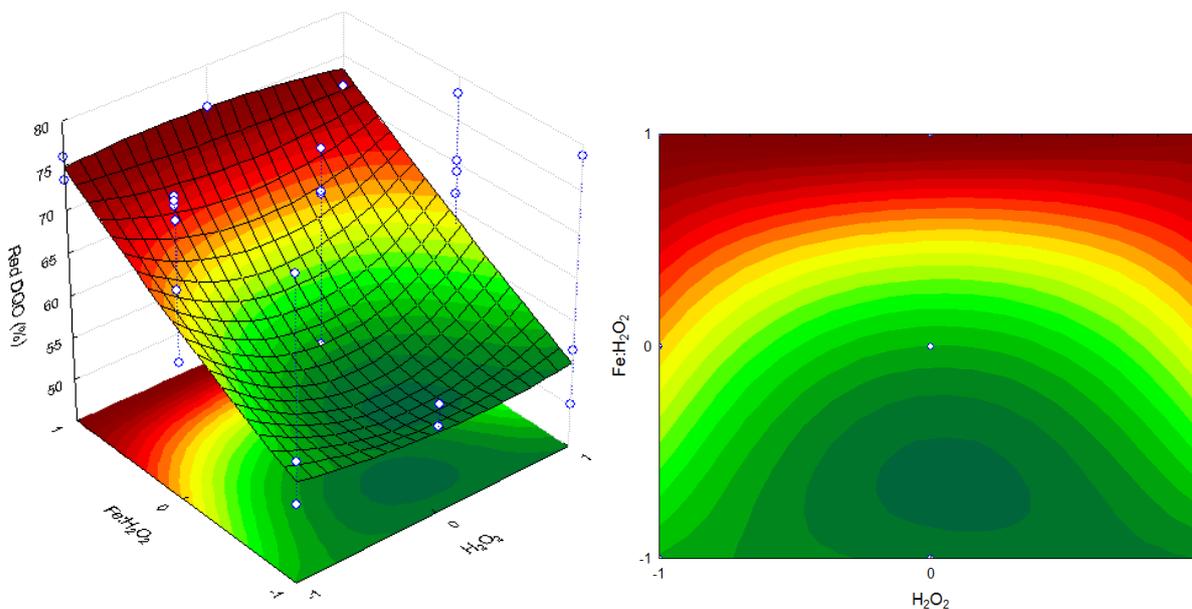


Figura 4.9: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Analisando as figuras anteriores, percebeu-se que, com pH igual a 3 e 4,5, em níveis mínimos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:10) e de concentração de H_2O_2 ($30,69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) já foram obtidas eficientes degradações de DQO. No entanto, em $\text{pH} = 6,0$, foram necessários níveis mais altos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$, o que era esperado pois nesse pH o ferro tende a precipitar, não estando mais disponível em solução para formar o reagente Fenton.

b) *Análise estatística da variável de resposta: redução de COT*

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.9 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão, aos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro dos dados. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.9: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de COT do lixiviado do Aterro de Altinho.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	7549,091	$p - 1 = 18$	419,394
Resíduos	262,835	$n - p = 35$	7,510
Falta de Ajuste	117,432	$m - p = 8$	14,679
Erro Puro	145,402	$n - m = 27$	5,385
Total	7811,926	$n - 1 = 53$	
% de variação explicada	0,9664		
% máxima de variação explicável	0,9814		

$p = 19$ (parâmetros da equação do modelo), $n = 54$ (número de repetições), $m = 27$ (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9664, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 55,845, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}), foi encontrado um valor de 2,726 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança, pode-se considerar o modelo se ajustou aos resultados experimentais, já que (MQ_{faj}/MQ_{ep}) foi somente um pouco superior ao valor de $F_{8,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.10), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado de Altinho, esse gráfico mostra a influência das variáveis no percentual de remoção do COT.

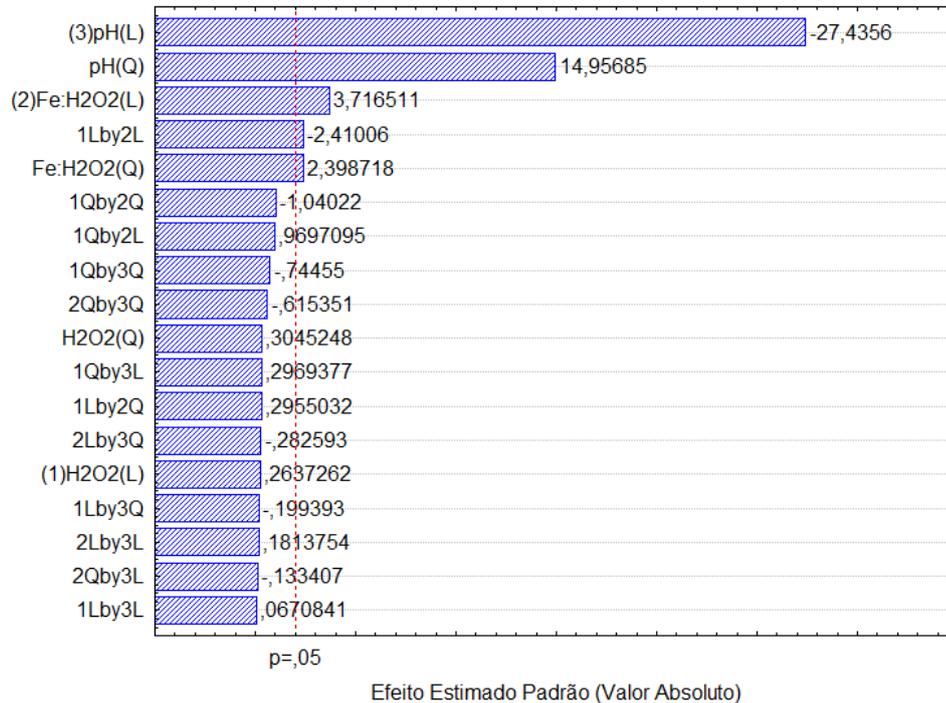


Figura 4.10: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução do COT para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção de COT, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as variáveis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e pH foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.4 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. COT (\%)} = 65,59 + 1,70x_2 + 0,65x_2^2 - 12,53x_3 + 5,92x_3^2 - 1,35x_1x_2 \quad (4.4)$$

Destaca-se que, se o efluente tratado fosse completamente orgânico, seria esperado que as Equações 4.3 (Red. DQO) e 4.4 (Red. COT) fossem similares, visto que a demanda de oxigênio seria para oxidar somente a MO desse efluente. Porém, tratando-se de lixiviado com sua complexa composição (MO dissolvida, macro poluentes inorgânicos, metais pesados, compostos orgânicos xenobióticos, entre outros (CHRISTENSEN *et al.*, 2001) e considerando os interferentes da própria análise da DQO, foram encontradas equações diferentes.

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.11 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de COT. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de

operação que varia de aproximadamente 43 a 79%, e que grande parte da remoção de COT que ocorreram foram superiores a 69%.

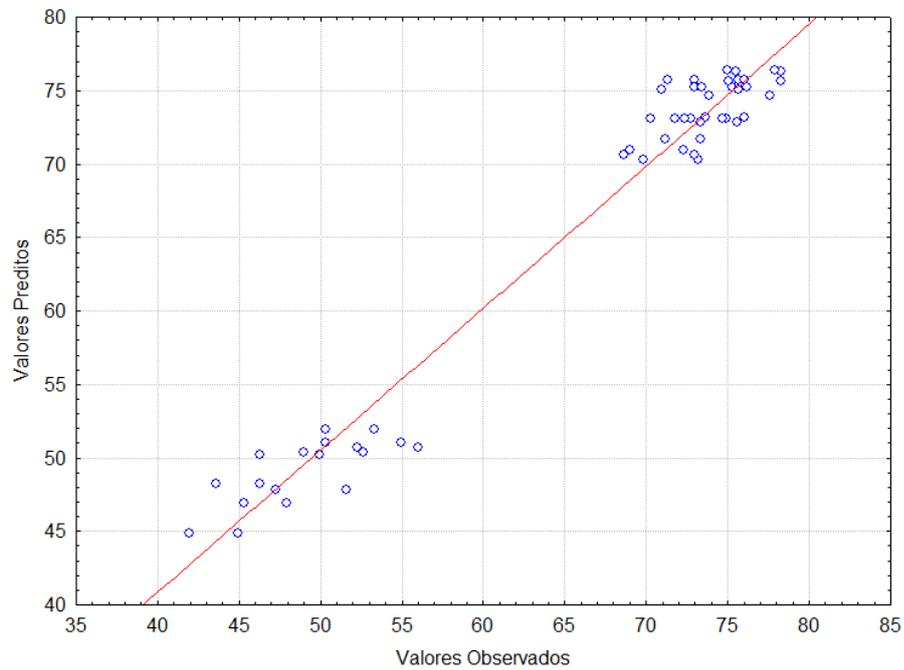


Figura 4.11: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.4 para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução do COT em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

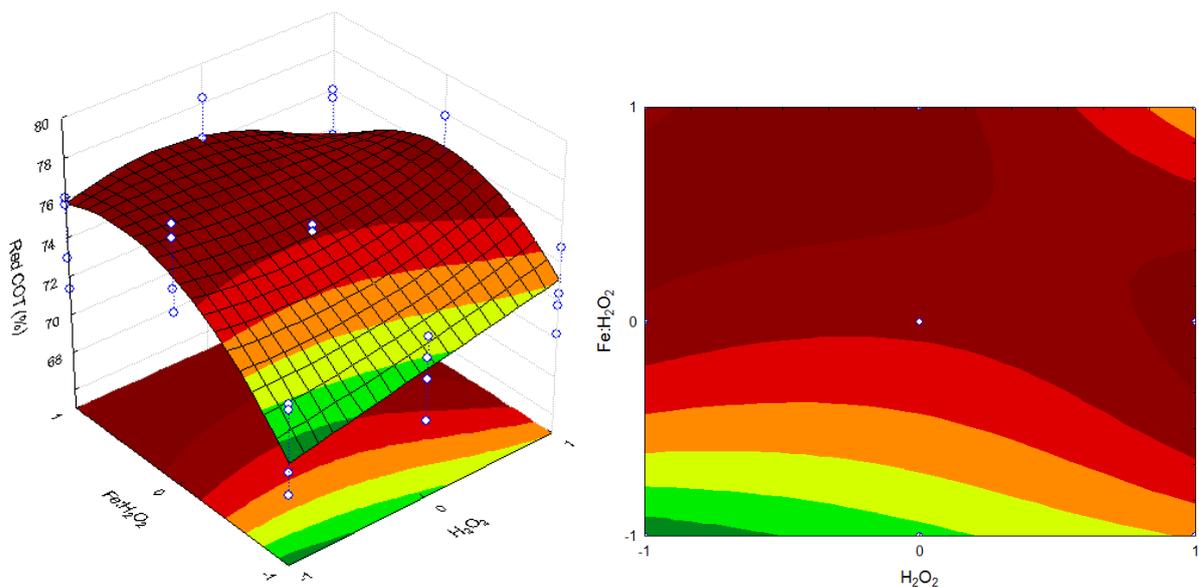


Figura 4.12: Superfície e contorno de resposta em função do percentual de redução do COT (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

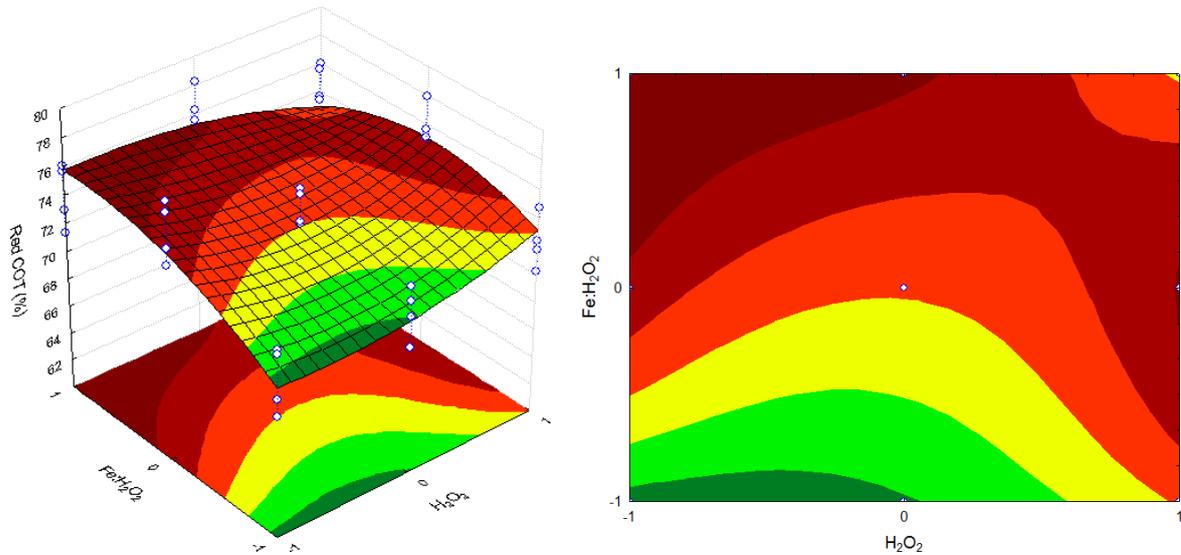


Figura 4.13: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

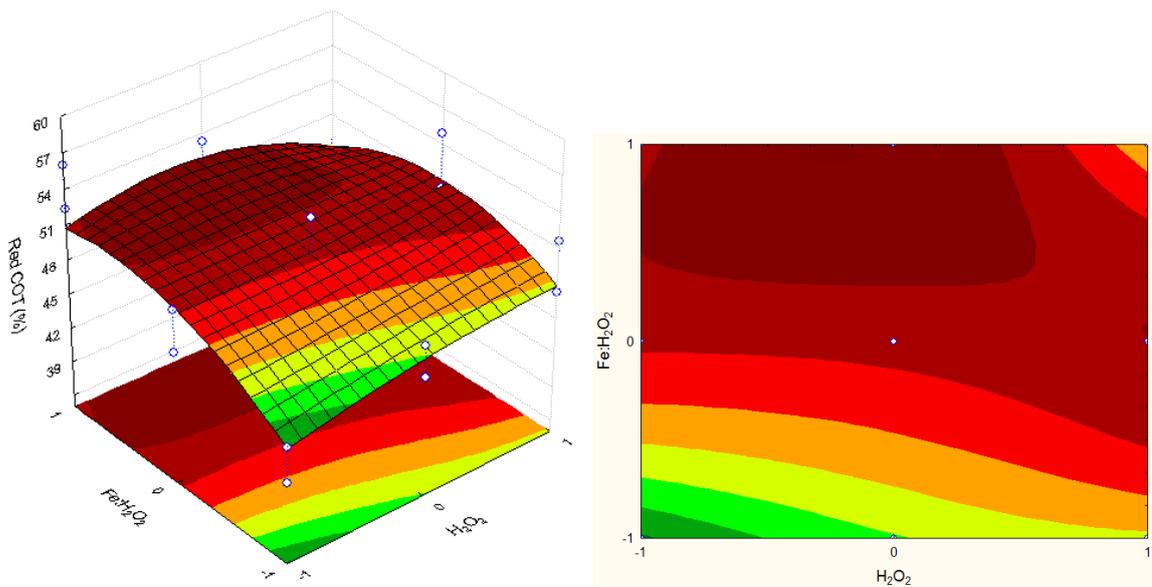


Figura 4.14: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Observando os gráficos acima, notou-se que com lixiviados em pH igual a 3 e 4,5, foram obtidas as maiores remoções de COT com o aumento da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e da concentração de H_2O_2 . Utilizando o pH = 6, mesmo com os maiores níveis da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e da concentração de H_2O_2 , a degradação COT máxima foi em torno de 52%, apesar de mais baixa em relação às obtidas nos pH, essa não seria necessariamente descartada.

c) *Análise estatística da variável de resposta: redução de SH*

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.10 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão, aos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro dos dados. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.10: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de SH do lixiviado do Aterro de Altinho.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	8279,850	$p - 1 = 18$	459,992
Resíduos	251,638	$n - p = 35$	7,190
Falta de Ajuste	41,951	$m - p = 8$	5,244
Erro Puro	209,687	$n - m = 27$	7,766
Total	8531,488	$n - 1 = 53$	
% de variação explicada	0,9705		
% máxima de variação explicável	0,9754		

$p = 19$ (parâmetros da equação do modelo), $n = 54$ (número de repetições), $m = 27$ (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9705, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 63,977, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}) , foi encontrado um valor de 5,402 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança, indicou que o modelo não se ajustou bem aos resultados experimentais, já que $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) < F_{8,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.15), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado de Altinho, esse gráfico mostra a influência das variáveis no percentual de remoção das SH.

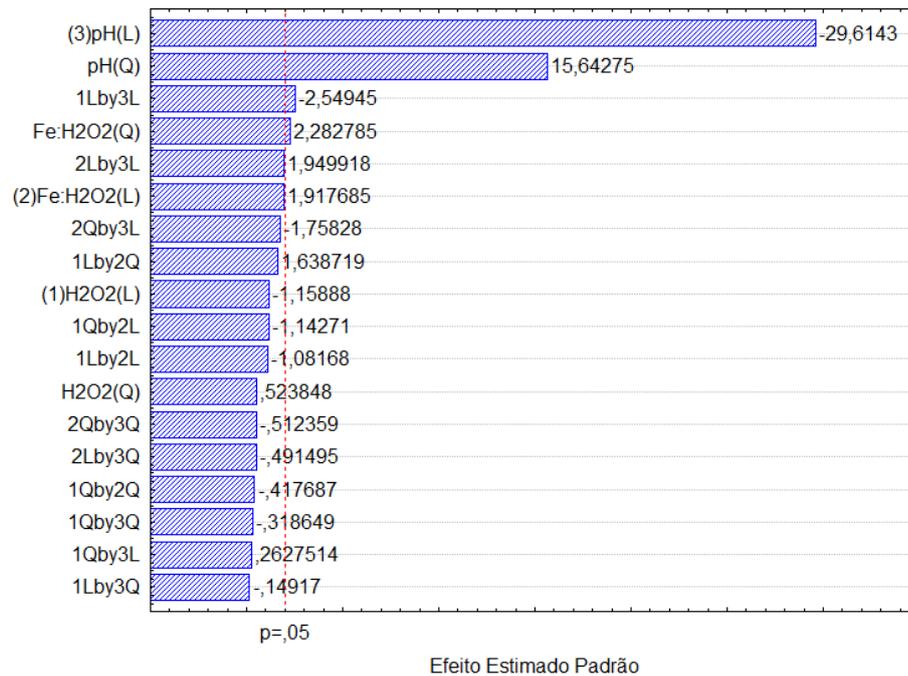


Figura 4.15: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução das SH para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção de SH, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as variáveis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: H_2O_2 e pH foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.5 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. SH (\%)} = 60,87 + 0,89 x_2^2 - 13,23x_3 + 6,05x_3^2 - 1,40x_1x_3 \quad (4.5)$$

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.16 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de SH. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 37 a 76%, e que grande parte da remoção de SH que ocorreram foram superiores a 65%.

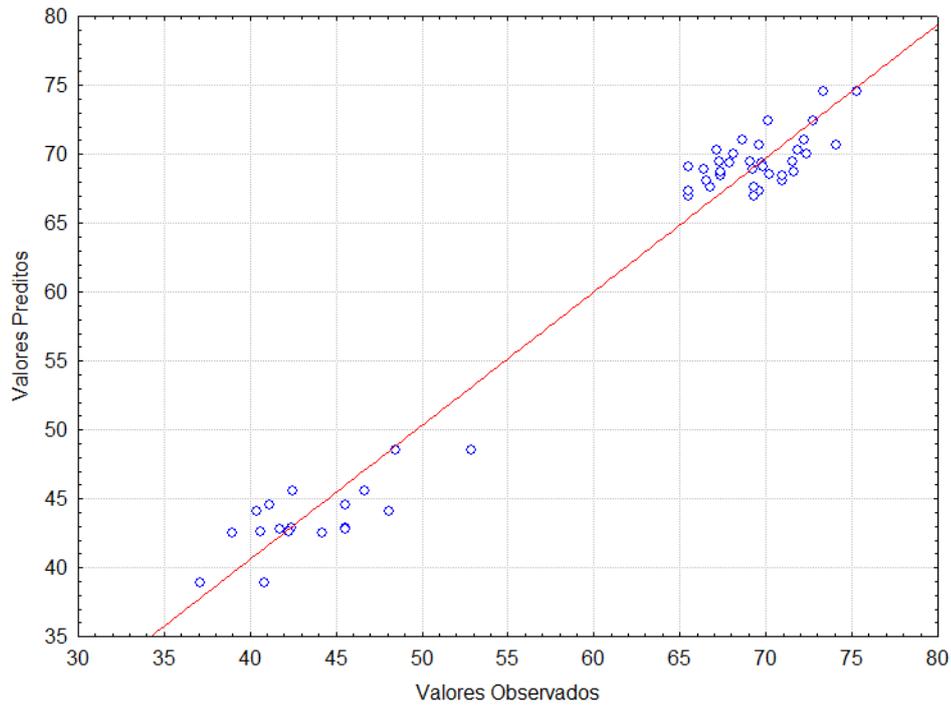


Figura 4.16: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.5 para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução das SH em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

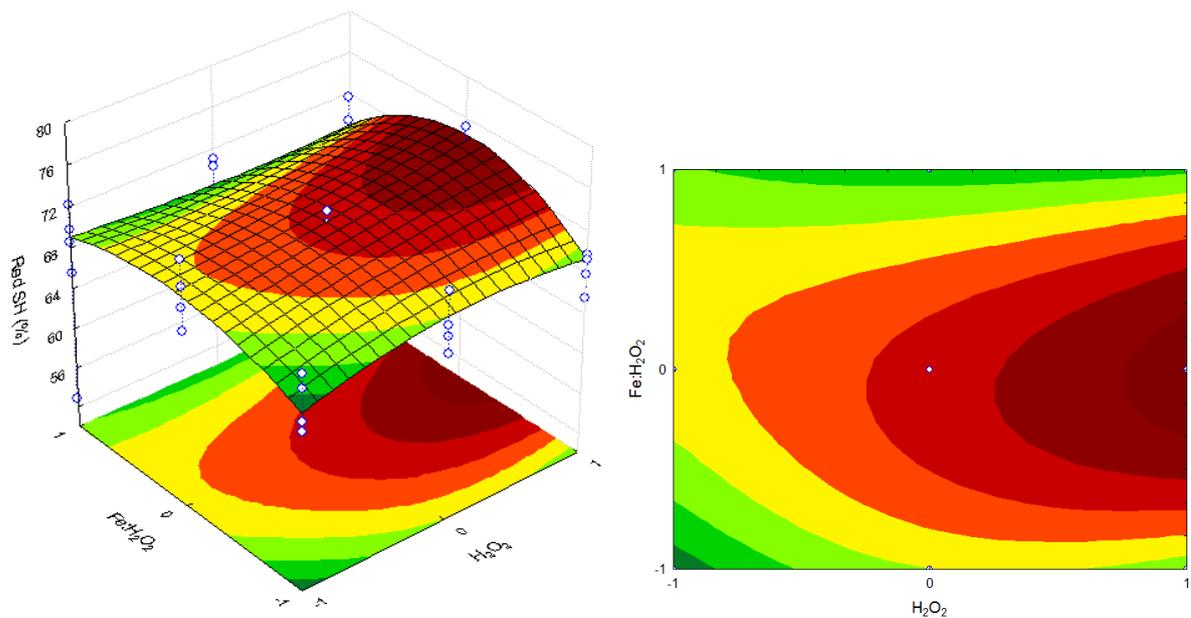


Figura 4.17: Superfície e contorno de resposta em função do percentual de redução das SH (pH = 3) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

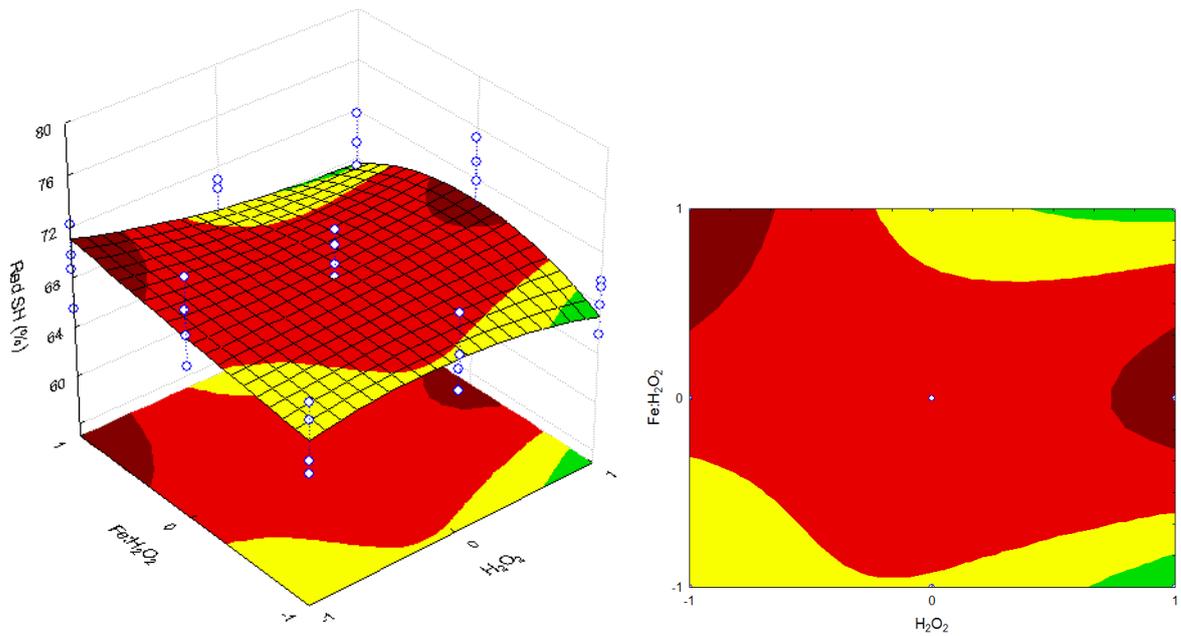


Figura 4.18: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução das SH (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

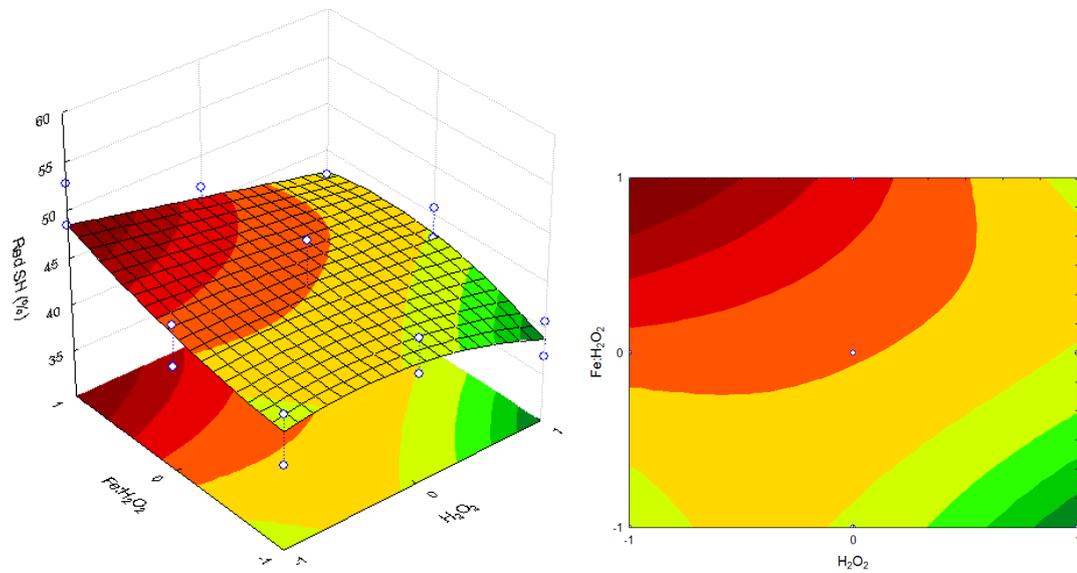


Figura 4.19: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução das SH (pH = 6) para o lixiviado do Aterro de Altinho.

Os gráficos acima mostram que, em pH igual a 3,0, utilizando os níveis medianos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$, a medida que se aumentou a concentração de H_2O_2 , a remoção de SH foi se tornando mais acentuada. Para pH igual a 4,5 e 6, as maiores remoções foram encontradas nos níveis máximos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e mínimos da concentração de H_2O_2 . Destaca-se que, para pH = 6, a degradação máxima obtida de SH foi aproximadamente 50%.

4.2.2.2 Avaliação estatística para os resultados do planejamento experimental para o lixiviado de Muribeca

A Tabela 4.11 mostra os resultados do planejamento experimental tipo fatorial 3³ citado anteriormente para o lixiviado proveniente do aterro da Muribeca. Foram obtidas como variáveis de resposta o percentual de redução da DQO, do COT e das SH para cada ensaio.

Tabela 4.11: Resultados do percentual de redução de DQO, COT e SH para o lixiviado da Muribeca após tratamento por foto-Fenton.

Ensaio	H ₂ O ₂	Fe:H ₂ O ₂	pH	Redução Média da DQO (%)	Desvio padrão	Redução Média COT (%)	Desvio padrão	Redução Média SH (%)	Desvio padrão
1	-1	-1	-1	91,53	1,99	70,44	2,50	64,25	1,26
2	-1	-1	0	82,13	2,42	64,31	3,08	56,12	3,07
3	-1	-1	1	54,15	4,43	44,14	2,50	34,91	3,58
4	-1	0	-1	79,62	3,10	57,36	5,01	50,57	1,30
5	-1	0	0	86,52	2,63	61,51	2,41	52,47	1,92
6	-1	0	1	52,87	2,64	38,56	1,93	35,69	3,69
7	-1	1	-1	86,52	2,09	61,04	3,85	55,48	0,19
8	-1	1	0	81,81	2,74	67,71	2,12	60,92	3,14
9	-1	1	1	56,10	2,86	56,74	3,76	50,55	4,02
10	0	-1	-1	77,35	2,42	72,07	2,89	59,71	1,61
11	0	-1	0	75,23	2,97	62,60	4,91	54,28	3,52
12	0	-1	1	52,87	2,64	40,94	2,60	29,64	1,41
13	0	0	-1	72,40	2,31	67,17	6,74	55,17	0,51
14	0	0	0	80,24	2,42	71,80	2,50	58,42	1,02
15	0	0	1	59,13	1,98	48,71	2,60	42,44	2,32
16	0	1	-1	76,79	2,66	67,98	3,66	60,48	2,90
17	0	1	0	77,42	2,21	71,73	2,60	63,01	1,85
18	0	1	1	62,11	2,40	62,26	4,62	40,26	2,51
19	1	-1	-1	79,62	2,22	76,63	3,37	63,36	3,07
20	1	-1	0	80,24	2,42	68,66	1,93	56,68	4,51
21	1	-1	1	58,50	2,21	42,57	3,18	38,66	2,56
22	1	0	-1	79,30	4,43	68,05	3,76	62,18	2,24
23	1	0	0	82,44	2,21	67,10	2,22	59,15	2,05
24	1	0	1	56,34	2,08	42,64	2,12	36,73	3,41
25	1	1	-1	81,50	2,08	66,62	2,12	55,72	4,36
26	1	1	0	80,24	2,42	68,73	2,02	57,34	2,56
27	1	1	1	67,13	4,85	59,58	3,60	49,32	2,83

Analisando os resultados, observa-se que se obteve remoções nas faixas de, aproximadamente, 53% a 91% para a DQO, 38,5% a 77% para o COT e 30% a 64% para as SH. Os resultados se comportaram de forma análoga aqueles obtidos no planejamento do lixiviado de Altinho, porém o ensaio 1 que obteve, para todas as variáveis independentes, (-1, -1, -1), a maior remoção.

Os ensaios com pH mais alto não degradaram a MO tão eficientemente quanto aqueles de Altinho para as variáveis dependentes COT e SH. Esse fato pode ter acontecido devido a uma fração bem maior de ácidos húmicos no lixiviado da Muribeca, que, de acordo com

Schnitzer e Khan (1978) *apud* Santos e Camargo (1999), são menos biodegradáveis do que os ácidos fúlvicos. Então, seria necessária mais geração maior de radicais hidroxila para haver maior degradação da MO, porém com pH = 6 não houve íons ferrosos suficientes disponíveis para essa produção.

a) *Análise estatística da variável de resposta: redução de DQO*

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.12 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão, aos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro dos dados. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.12: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para a remoção de DQO do lixiviado do Aterro da Muribeca.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	7223,305	p - 1 = 18	401,295
Resíduos	299,199	n - p = 35	8,549
Falta de Ajuste	93,432	m - p = 8	11,679
Erro Puro	205,7667	n - m = 27	7,621
Total	7522,504	n - 1 = 53	
% de variação explicada	0,9602		
% máxima de variação explicável	0,9726		

p = 19 (parâmetros da equação do modelo), n = 54 (número de repetições), m = 27 (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9602, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 46,941, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}), foi encontrado um valor de 1,532 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança, indicou que o modelo se ajustou aos resultados experimentais, já que $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) < F_{8,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.20), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado da Muribeca, esse gráfico mostra a influência das variáveis no percentual de remoção da DQO.

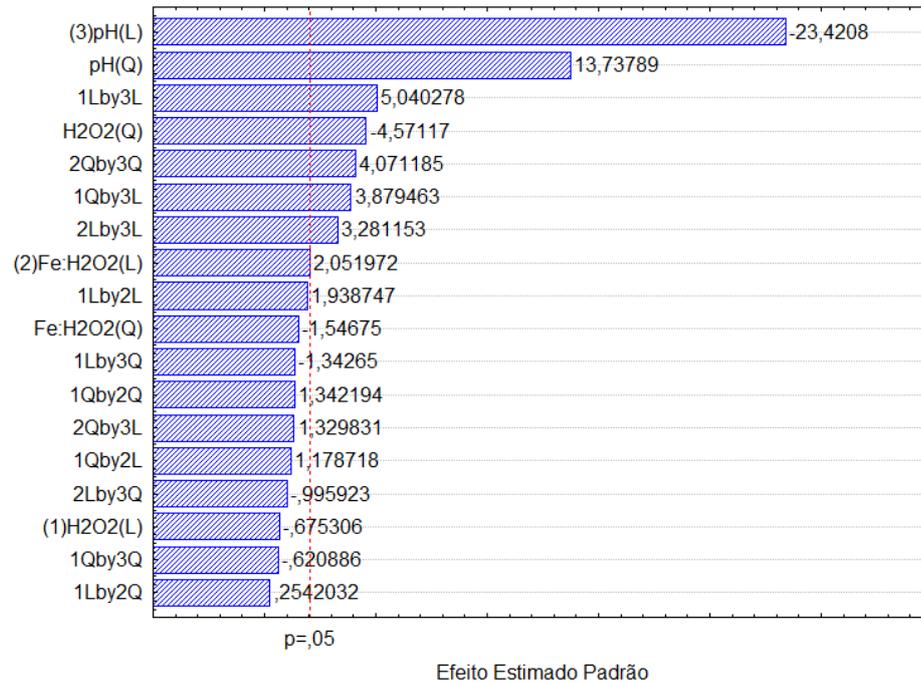


Figura 4.20: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução da DQO para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção de DQO, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as três variáveis foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.6 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. DQO (\%)} = 72,97 - 1,93x_1^2 + 1,00x_2 - 11,41x_3 + 5,80x_3^2 + 1,15x_1x_2 + 3,01x_1x_3 - 4,01x_1^2x_3 + 2,01x_1^2x_3 + 1,96x_2x_3 + 1,82x_2^2x_3^2 \quad (4.6)$$

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.21 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de DQO. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 51 a 95%, e que uma maior parte da remoção de DQO que ocorreram foram superiores a 75%.

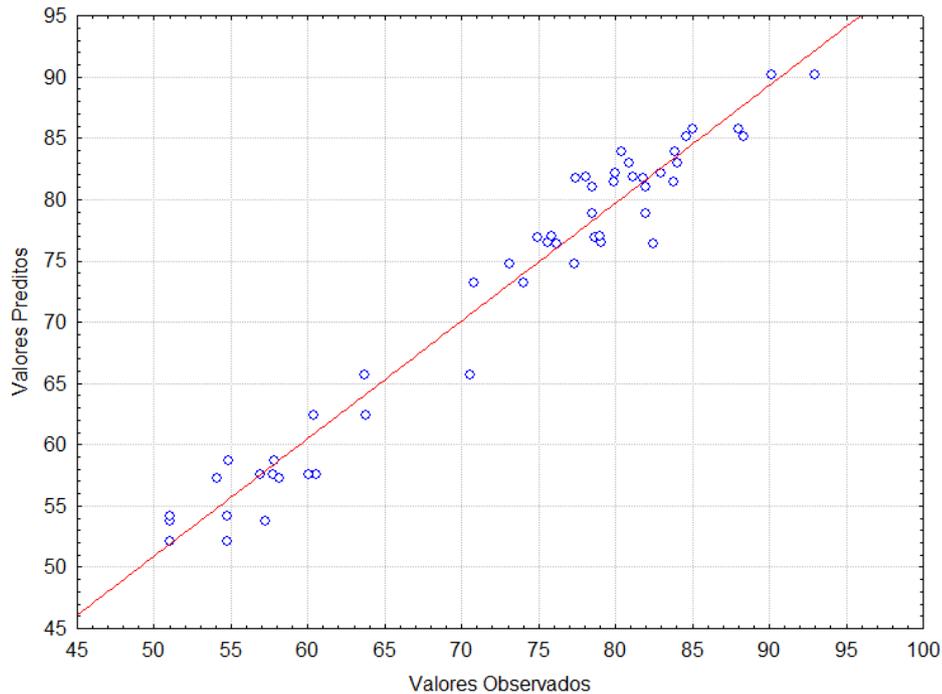


Figura 4.21: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.6 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução da DQO em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

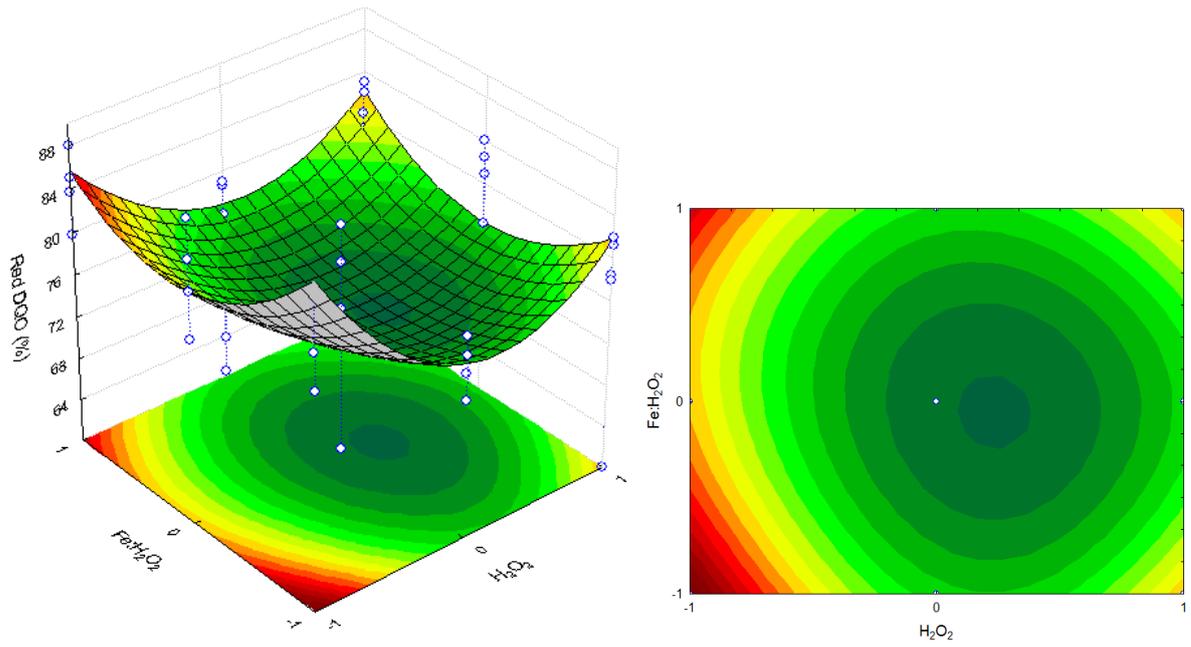


Figura 4.22: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

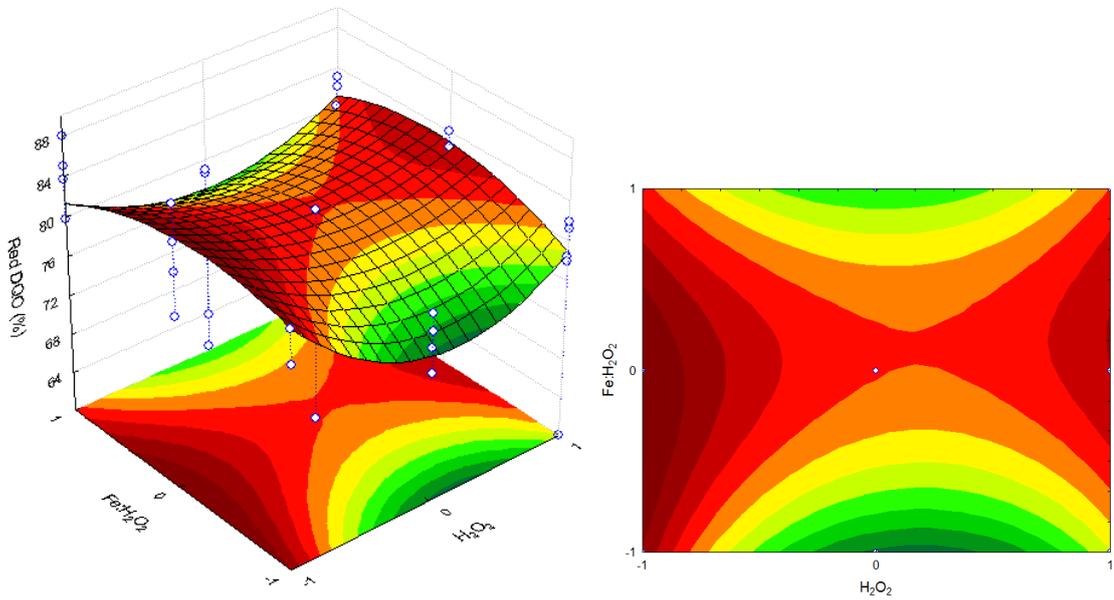


Figura 4.23: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução da DQO (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

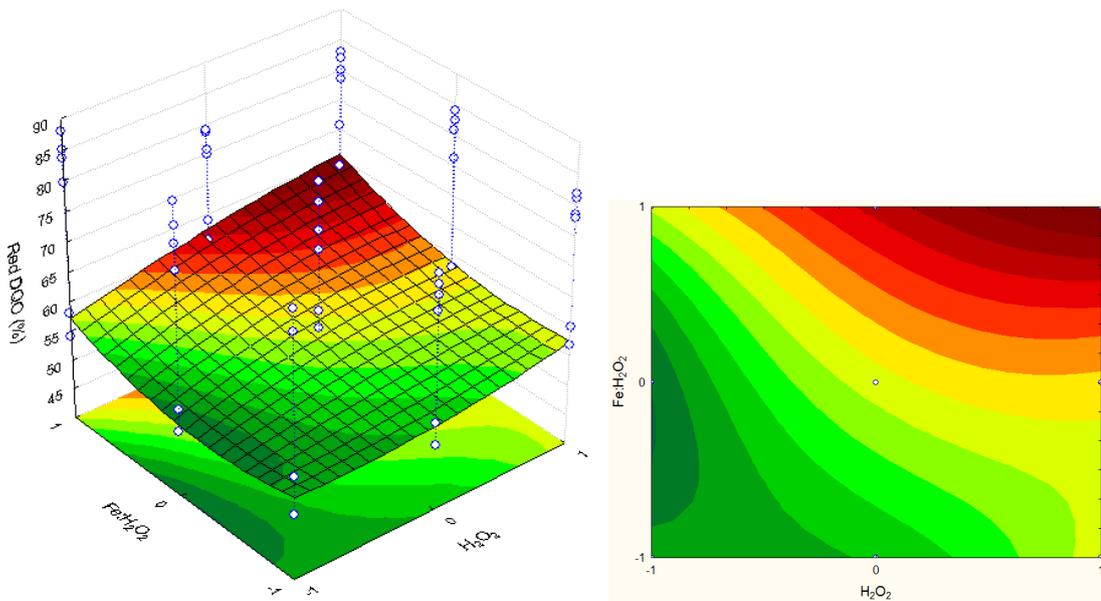


Figura 4.24: Superfície e contorno de resposta em função do percentual de redução da DQO (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Analisando os gráficos anteriores, percebeu-se que, com pH igual a 3 e 4,5, em níveis mínimos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e de concentração de H_2O_2 foram obtidas as maiores degradações de DQO. No entanto, em $\text{pH} = 6,0$, foram necessários níveis mais altos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e da concentração de H_2O_2 para se ter uma remoção máxima em torno de 68%.

b) Análise estatística da variável de resposta: redução de COT

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.13 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão dos dados, dos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.13: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático remoção de COT do lixiviado do Aterro da Muribeca.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	6217,706	$p - 1 = 18$	345,428
Resíduos	328,764	$n - p = 35$	9,393
Falta de Ajuste	29,058	$m - p = 8$	3,632
Erro Puro	299,707	$n - m = 27$	11,100
Total	6546,470	$n - 1 = 53$	
% de variação explicada	0,9498		
% máxima de variação explicável	0,9542		

$p = 19$ (parâmetros da equação do modelo), $n = 54$ (número de repetições), $m = 27$ (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9498, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 36,775, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}), foi encontrado um valor de 0,327 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança, indicou que o modelo se ajustou aos resultados experimentais, já que $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) < F_{8,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.25), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado da Muribeca, esse gráfico mostra a influência das variáveis no percentual de remoção do COT.

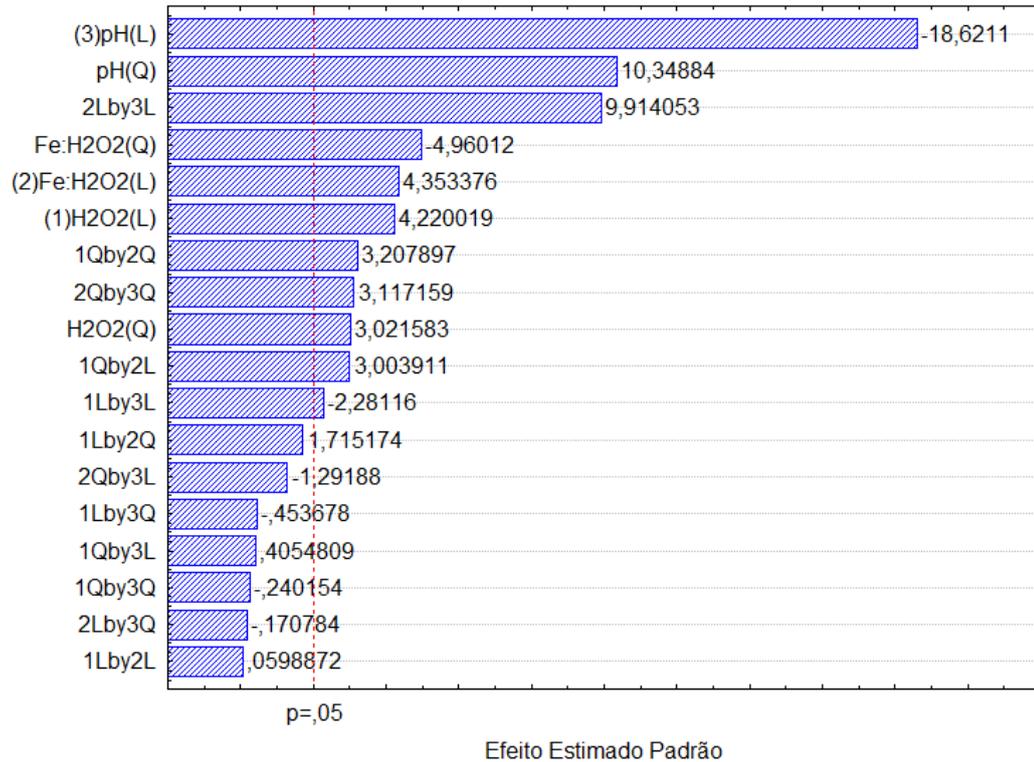


Figura 4.25: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução do COT para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção de COT, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as três variáveis foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.7 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. COT (\%)} = 61,02 + 2,16x_1 + 1,34x_1^2 + 2,22x_2 - 2,19x_2^2 - 9,51x_3 + 4,58x_3^2 + 1,63x_1^2x_2 + 1,51x_1^2x_2^2 - 1,43x_1x_3 + 6,20x_2x_3 + 1,46x_2^2x_3^2 \quad (4.7)$$

A análise gráfica entre os valores observados (valores experimentais) e os valores obtidos pelo modelo matemático acima (valores preditos) está apresentada pela Figura 4.26.

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.26 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de COT. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 37 a 79%, e que uma maior parte da remoção de COT que ocorreram foram superiores a 55%.

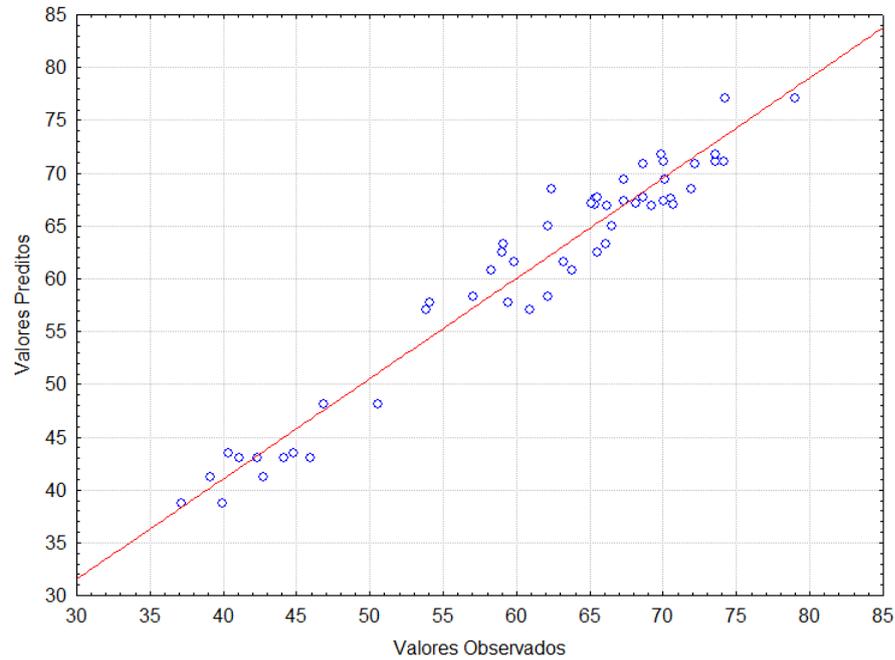


Figura 4.26: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.7 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução do COT em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

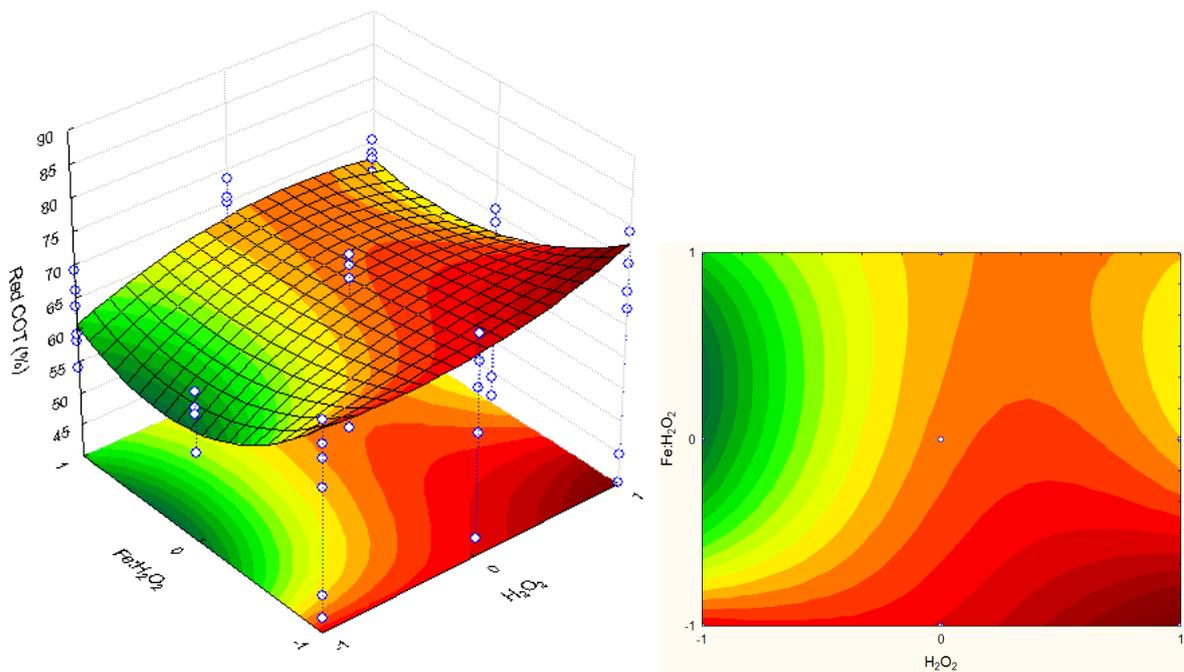


Figura 4.27 Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

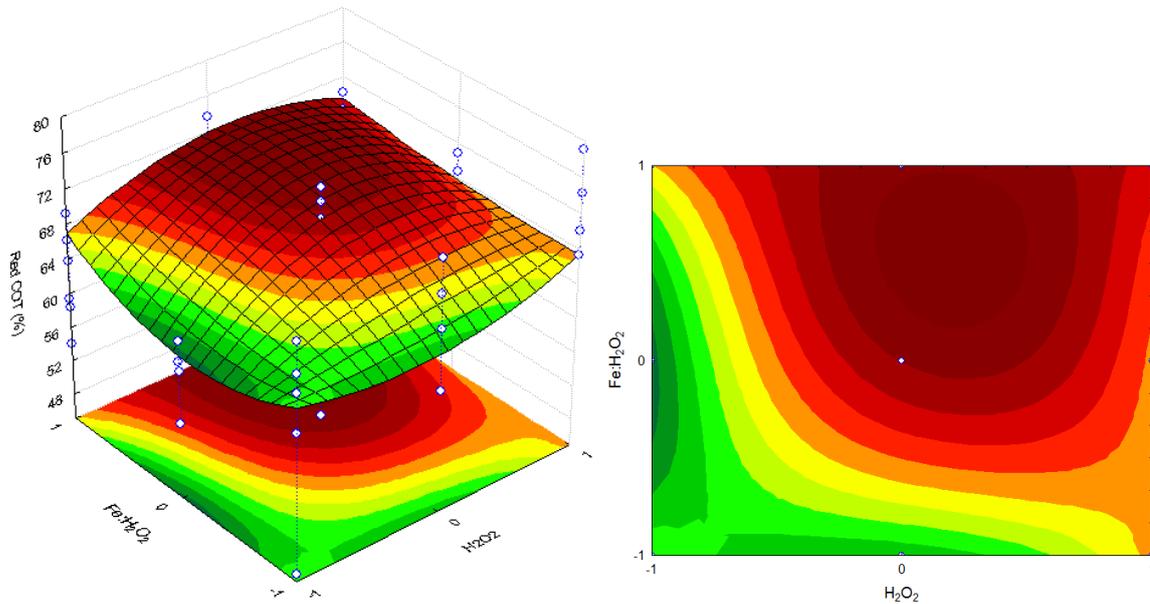


Figura 4.28: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

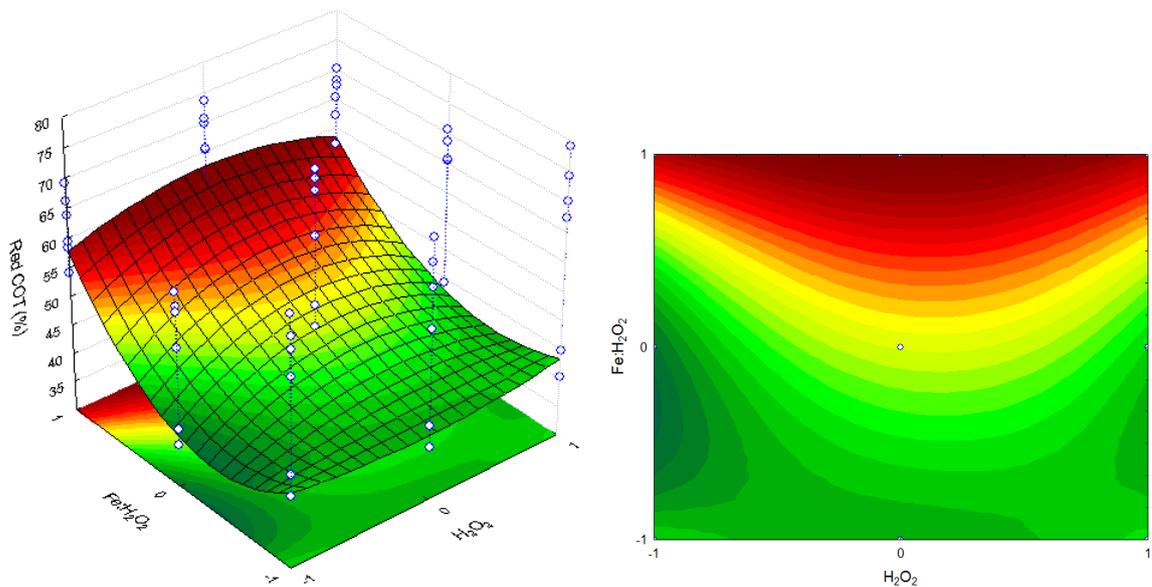


Figura 4.29: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução do COT (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Observando os gráficos acima, notou-se que, em pH = 3, já foram obtidas boas reduções de COT nos níveis mínimos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e de concentração de H_2O_2 . Utilizando o pH igual a 4,5 e 6, foram obtidas as maiores degradações de COT nos níveis máximos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e de concentração de H_2O_2 , ressaltando-se que essas degradações foram menores do que as encontradas no menor pH (3).

c) *Análise estatística da variável de resposta: redução de SH*

Inicialmente, foi realizada uma avaliação estatística, conforme a Análise de Variância (ANOVA), do modelo empírico obtido por meio da regressão dos resultados experimentais e desses dados experimentais. Nessa avaliação, pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais. A Tabela 4.14 apresenta de forma resumida as somas e médias quadráticas devido à regressão dos dados, dos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro. Essa Tabela também mostra o percentual de variação explicada e o percentual de máxima variação explicável do ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo proposto.

Tabela 4.14: Tabela de ANOVA para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do modelo matemático para remoção de SH do lixiviado do Aterro da Muribeca.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	6298,5420	$p - 1 = 18$	699,8380
Resíduos	801,2463	$n - p = 35$	18,2101
Falta de Ajuste	240,7570	$m - p = 8$	14,1622
Erro Puro	201,5046	$n - m = 27$	7,4631
Total	7099,7883	$n - 1 = 53$	
% de variação explicada	0,8871		
% máxima de variação explicável	0,9716		

$p = 19$ (parâmetros da equação do modelo), $n = 54$ (número de repetições), $m = 27$ (número de níveis distintos da variável independente)

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,8871, indicando que os resultados experimentais se ajustaram, de uma forma geral, ao modelo proposto, visto que seu valor ficou próximo da unidade.

O teste F foi realizado para a validação estatística do modelo matemático gerado por meio da regressão dos resultados obtidos experimentalmente, o resultado desse teste foi de 38,4312, sendo esse maior do que o $F_{18,35}$ tabelado (2,31), para 95% de confiança. Esse resultado indicou uma regressão estatística significativa e um modelo preditivo, já que $[(MQ_R/MQ_r) / F_{18,35}] > 5,0$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Realizando o teste F para o ajuste do modelo (MQ_{faj}/MQ_{ep}), foi encontrado um valor de 1,8976 que quando comparado com $F_{8,27}$ tabelado (1,91), para 95% de confiança, indicou que o modelo se ajustou aos resultados experimentais, já que $(MQ_{faj}/MQ_{ep}) < F_{17,27}$.

Foi gerado o Gráfico de Pareto (Figura 4.30), em um intervalo de 95% de confiança para o lixiviado da Muribeca, esse gráfico mostra a influência das variáveis no percentual de remoção das SH.

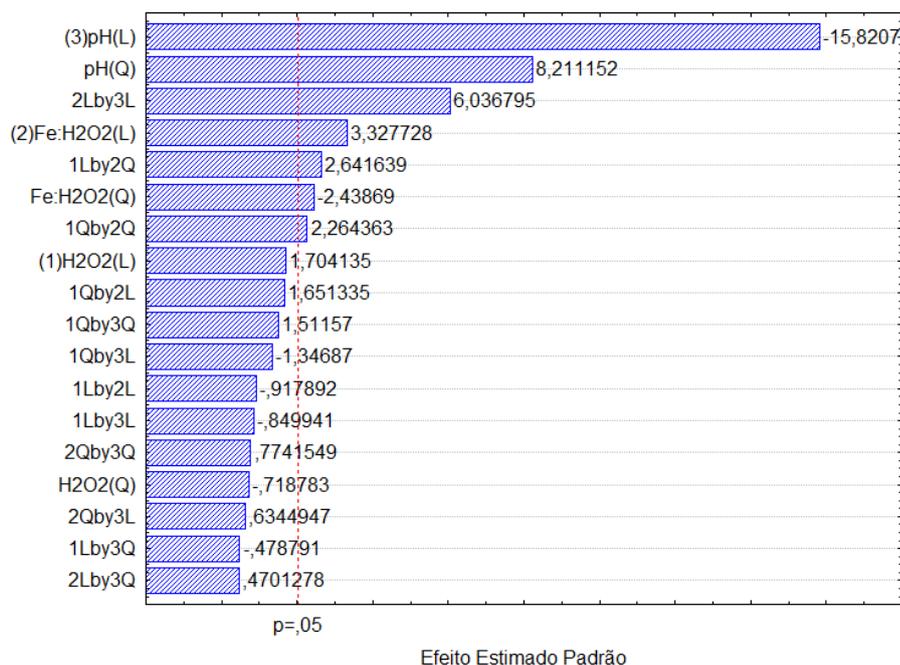


Figura 4.30: Gráfico de Pareto com as variáveis que influenciaram na análise de redução das SH para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Após essas análises, foi possível se obter um modelo estatístico representativo do percentual de remoção das SH, em função das variáveis de estudo desse sistema. O Gráfico de Pareto mostrou que as três variáveis foram significativas, sendo a variação do pH a mais relevante. A Equação 4.8 ilustra o modelo empírico proposto para esse sistema, com domínio pertencente ao intervalo $[-1,1]$.

$$\text{Red. SH (\%)} = 51,98 + 1,97x_2 - 1,25x_2^2 + 3,75x_2 - 9,37x_3 + 4,21x_3^2 + 1,66x_1x_2^2 + 1,23x_1^2x_2^2 + 4,38x_2x_3 \quad (4.8)$$

A análise gráfica entre os valores observados (valores experimentais) e os valores obtidos pelo modelo matemático acima (valores preditos) está apresentada pela Figura 4.31.

A partir do ajuste dos pontos por métodos de regressão não linear foi verificado o modelo proposto. A Figura 4.31 representa o ajuste realizado entre os valores observados e os preditos do modelo para obter a melhor resposta do percentual de remoção de SH. Nesse, foi observado que os pontos estão bem distribuídos ao longo da linha de tendência, numa faixa de operação que varia de aproximadamente 28 a 66%, e que uma maior parte da remoção de SH que ocorreram foram superiores a 48%.

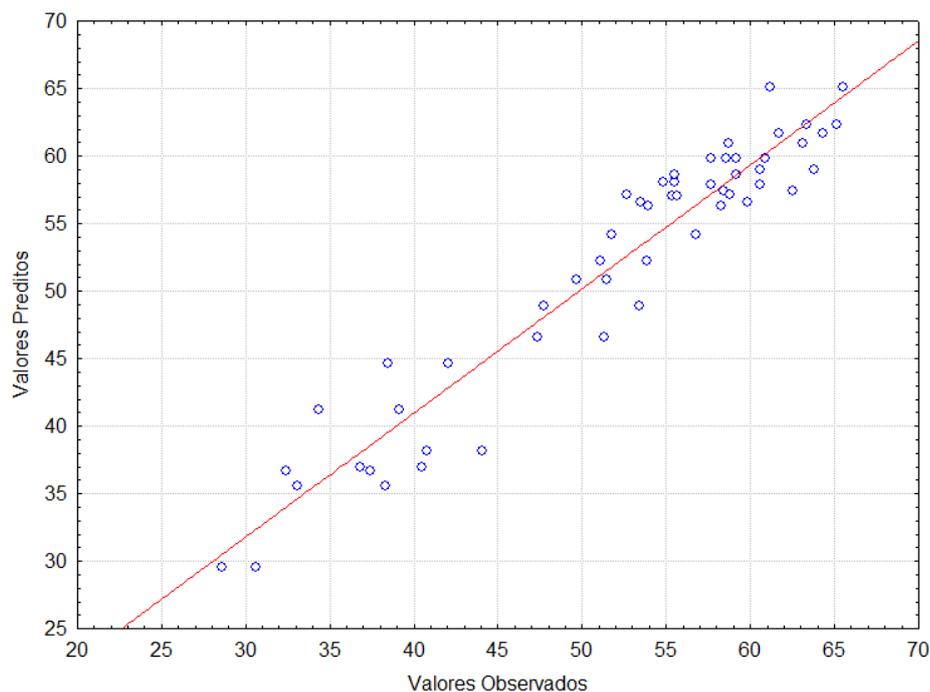


Figura 4.31: Valores observados versus valores preditos pelo modelo, de acordo com a Equação 4.8 para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Em seguida, foram plotados os Gráficos de Superfície e de Contorno de Resposta, mostrando vínculo do percentual de redução das SH em relação às variáveis significativas ao processo. Esses gráficos estão representados pelas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34, para o sistema com pH igual a 3 (-1), 4,5 (0) e 6 (1), respectivamente.

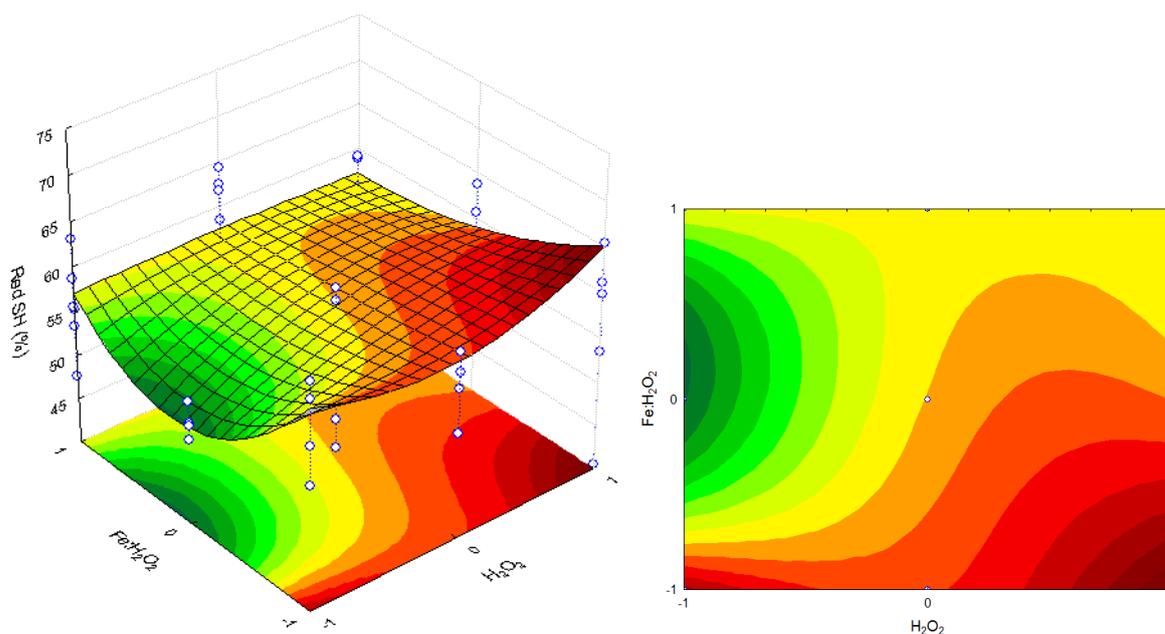


Figura 4.32: Superfície e contorno de resposta em função do percentual de redução das SH (pH = 3) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

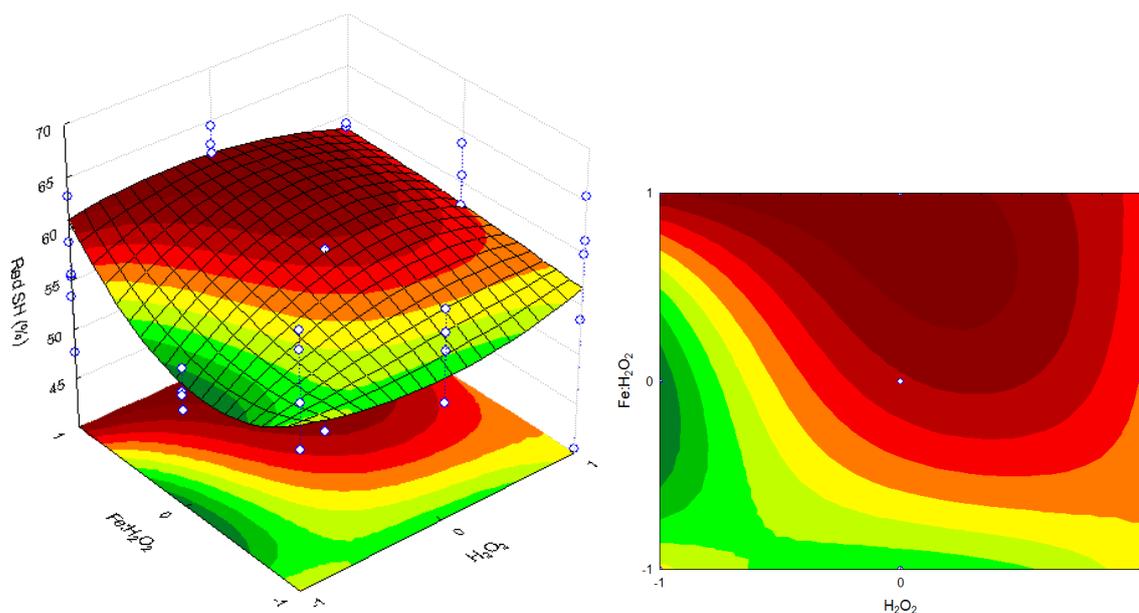


Figura 4.33: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução das SH (pH = 4,5) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

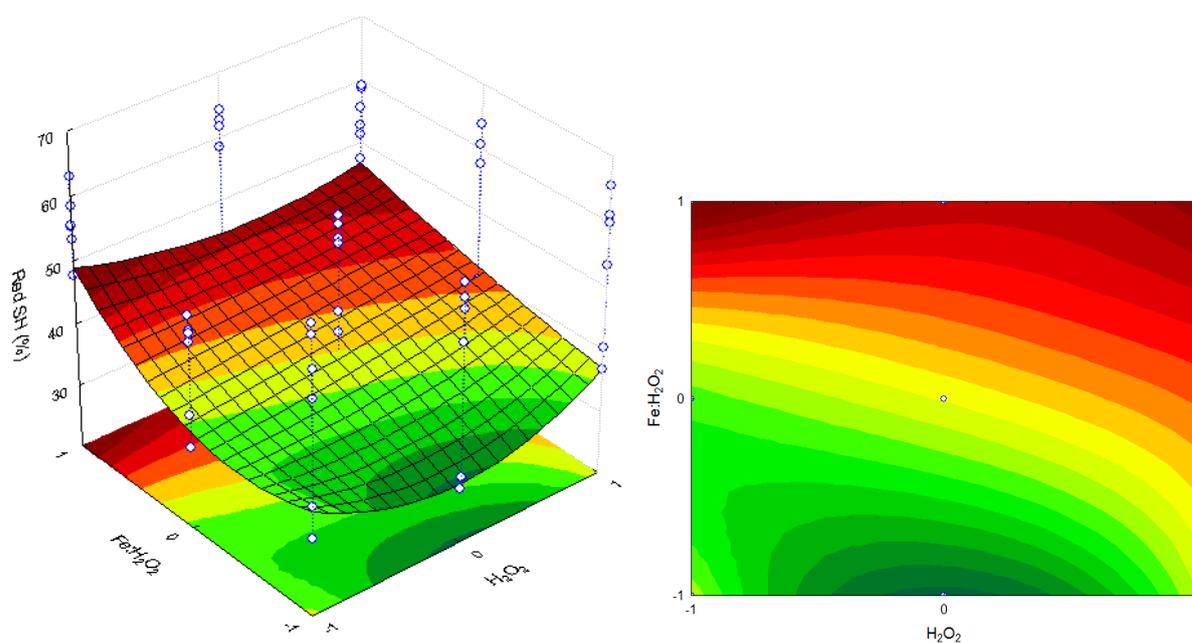


Figura 4.34: Superfície e contorno de resposta em função do percental de redução das SH (pH = 6) para o lixiviado do Aterro da Muribeca.

Os gráficos acima mostraram que para pH = 3, foram obtidas as melhores degradações de SH utilizando níveis mínimos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$. Para os pH igual a 4,5 e 6, foram obtidas as maiores remoções de SH nos níveis máximos da proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e mínimos de concentração de H_2O_2 .

4.2.2.3 Análise da correlação entre pares de variáveis dependentes do processo de tratamento

Após a análise de variância, foi realizada uma análise da correlação entre pares de variáveis utilizando os resultados do planejamento fatorial 3^3 , afim de estimar as correlações duas a duas entre as variáveis “Média de redução DQO”, “Média de redução COT” e “Média de redução SH”.

Inicialmente, foi necessário testar o pressuposto de normalidade dos dados do planejamento para ser possível a escolha mais adequada da medida de correlação, para tanto foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov. Caso os pares de variáveis analisados fossem normalmente distribuídas seria utilizada a metodologia a correlação de Pearson; e caso o pressuposto de normalidade dos dados não fosse respeitado, seria utilizado uma alternativa não paramétrica para medir a correlação entre as variáveis, sendo a correlação de Spearman uma das alternativas possíveis e mais utilizadas.

As hipóteses do teste de Kolmogorov-Smirnov são as seguintes: os dados seguem uma distribuição normal (H_0) e os dados não seguem uma distribuição normal (H_1).

Para a realização desse teste de correlação entre pares de variáveis “Média de Redução DQO”, “Média de redução COT” e “Média de redução SH” dos lixiviados de Altinho e da Muribeca foi utilizado o *software IBM SPSS Statistics 23.0*. A Tabela 4.15 mostra os resultados do teste de Kolmogorov-Smirnov para o lixiviado de Altinho e da Muribeca.

Tabela 4.15: Teste de Kolmogorov-Smirnov das variáveis dos dois lixiviados.

	Lixiviado de Altinho			Lixivado da Muribeca		
	Média Red DQO	Média Red COT	Média Red SH	Média Red DQO	Média Red COT	Média Red SH
n	27	27	27	27	27	27
Média	75,65	65,59	60,87	72,97	61,02	51,98
Desvio Padrão	10,43	12,14	12,65	11,86	10,96	10,05
Estatística do teste	0,187	0,328	0,364	0,219	0,177	0,183
p-valor	0,017	0,000	0,000	0,002	0,030	0,021

Para um nível de significância de 0,05, o p-valor deve ser menor do que 0,05 (p-valor < 0,05), então para todas as variáveis o teste foi significativo, sendo assim as variáveis testadas não seguem a distribuição normal, ou seja, rejeita-se a hipótese nula de normalidade dos dados para as duas amostras de lixiviado.

Conforme pode ser observado, nenhuma variável segue uma distribuição normal, o que torna isso suficiente para descartar o uso da medida de correlação de Pearson. Como uma alternativa, foi usada a medida de correlação de Spearman. As Tabelas 4.16 e 4.17 mostram os resultados dessas correlações para o lixiviado de Altinho e da Muribeca, respectivamente.

Tabela 4.16: Coeficientes de correlação de Spearman calculados para as variáveis do lixiviado de Altinho

		Média Red DQO	Média Red COT	Média Red SH
Média Red DQO	Coeficiente de Correlação de Spearman	1,000	0,654**	0,506**
	p-valor	—	0,000	0,007
Média Red COT	Coeficiente de Correlação de Spearman	—	1,000	0,857**
	p-valor	—	—	0,000
Média Red SH	Coeficiente de Correlação de Spearman	—	—	1,000
	p-valor	—	—	—

** A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

Tabela 4.17: Coeficientes de correlação de Spearman calculados para as variáveis do lixiviado da Muribeca

		Média Red DQO	Média Red COT	Média Red SH
Média Red DQO	Coeficiente de Correlação de Spearman	1,000	0,593**	0,696**
	p-valor	—	0,001	0,000
Média Red COT	Coeficiente de Correlação de Spearman	—	1,000	0,915**
	p-valor	—	—	0,000
Média Red SH	Coeficiente de Correlação de Spearman	—	—	1,000
	p-valor	—	—	—

**A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

O coeficiente de correlação de Spearman quanto mais próximo da unidade mais forte é a correlação entre as variáveis. Então, analisando os resultados da Tabela 4.16 para o lixiviado de Altinho, esses indicaram uma correlação de Spearman moderada entre as variáveis “Média de Redução DQO” e “Média de Redução COT” na ordem de 0,654. A correlação entre as variáveis “Média de Redução DQO” e “Média de redução SH” apresenta magnitude também moderada na ordem de 0,506. Já o coeficiente de correlação de Spearman calculado entre as variáveis “Média de redução COT” e “Média de redução SH” indicou uma correlação muito forte, na ordem de 0,857.

Observando os resultados da Tabela 4.17 para o lixiviado da Muribeca, obteve-se uma correlação parecida com a anterior entre os pares de variáveis. Os resultados indicaram uma correlação de Spearman moderada entre as variáveis “Média de Redução DQO” e “Média de Redução COT” na ordem de 0,593. A correlação entre as variáveis “Média de Redução DQO” e “Média de redução SH” apresenta magnitude também moderada na ordem de 0,696. Finalmente, o coeficiente de correlação de Spearman calculado entre as variáveis “Média de redução COT” e “Média de redução SH” indicou uma correlação muito forte, na ordem de 0,915.

Ressalta-se que foi efetuado também o teste de correlação de Spearman, a fim de também verificar a significância da correlação entre as variáveis. As hipóteses do referido teste são as seguintes: não existe correlação entre as variáveis (H_0) e existe correlação entre as variáveis (H_1).

Conforme se pode observar na Tabela 4.16, os p-valores calculados para o teste de correlação de Spearman indicaram que todas as correlações são altamente significativas, ou seja, deve ser rejeitada a hipótese de ausência de correlação entre as variáveis testadas uma vez que os referidos p-valores apresentaram valores menores ou iguais a 0,007. Os p-valores mostrados na Tabela 4.17 também indicaram que todas as correlações são altamente significativas, já que esses foram menores do que 0,001.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVADOS TRATADOS POR FOTO-FENTON

Após a realização dos planejamentos experimentais do tipo fatorial 3^3 , foram julgadas, considerando o custo-benefício, como condições ótimas de tratamento por foto-Fenton os ensaios 2 (-1, -1, 0) e 1 (-1, -1, -1) os lixiviados de Altinho e Muribeca, respectivamente. A caracterização foi realizada após a neutralização do filtrado. A Tabela 4.18 mostra esses resultados.

Tabela 4.18: Caracterização dos dois lixiviados após o tratamento por foto-Fenton

Parâmetros	Lixiviado Bruto Altinho	Lixiviado Tratado Altinho	Lixiviado Bruto Muribeca	Lixiviado Tratado Muribeca
DQO (mg.L ⁻¹)	7890,01	1132,43	1225,49	109,76
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	2700,00	550,00	150,00	35,00
DBO ₅ /DQO	0,34	0,49	0,12	0,32
COT (mg.L ⁻¹)	2886,00	811,00	702,00	217,00
SH (mg.L ⁻¹)	1956,50	625,57	512,00	188,23
Cor (Hazen)	4850	640	1810	280
pH	8,70	7,60	8,40	7,00
Turbidez (NTU)	194,00	40,00	66,20	18,40
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	37,50	26,9	735,00	653,00
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	1,00	1,0	0,20	< 0,1

Em relação à caracterização do lixiviado do aterro de Altinho tratado por foto-Fenton, pode-se observar um percentual de remoção de 85% de DQO, 71% de COT e 68% de SH, indicando que o tratamento foi eficiente na degradação da MO. A biodegradabilidade desse lixiviado aumentou (DBO/DQO = 0,49), reforçando a observação feita por Lopez *et al.* (2014), que, tratando lixiviado por processo de Fenton, conseguiu aumentar sua biodegradabilidade, o lixiviado bruto apresentava a razão DBO/DQO igual 0,21 e após o tratamento essa ficou igual a aproximadamente 0,5. Uma razão de DBO/DQO na faixa de 0,4 – 0,6 pode ser considerada relativamente elevada, indicando uma boa biodisponibilidade (OZKAYA *et al.*, 2014).

Esse incremento da biodegradabilidade pode ser explicado devido à forte oxidação dos contaminantes orgânicos pelos radicais hidroxila gerados, levando esses contaminantes a uma mineralização parcial ou total, além disso pode ocorrer alteração da estrutura química das substâncias recalcitrantes, tornando-as mais simples e biodegradável (GOGATE, 2004; PANDIT, 2004).

Já no lixiviado da Muribeca se obtiveram reduções percentuais de 90% de DQO, 70% de COT e 63% de SH, o tratamento por foto-Fenton também pode ser considerado que o eficiente para esse lixiviado. As SH apresentaram uma remoção menor em relação ao lixiviado de Altinho possivelmente por causa de sua composição possuir uma fração maior de ácidos húmicos que são menos biodegradáveis do que os ácidos fúlvicos.

A razão DBO/DQO foi igual 0,32, indicando um aumento na biodegradabilidade desse lixiviado.

Os valores de ferro para os dois lixiviados foram baixos, apesar de se ter adicionado grande concentração de sulfato ferroso heptahidratado para aplicar o processo foto-Fenton. Esse fato evidencia a eficácia da etapa de neutralização e filtração após o processo foto-Fenton.

Após o tratamento, houve redução da cor e da turbidez em 87% e 79%, respectivamente, para o lixiviado de Altinho e 79% e 72% para o lixiviado da Muribeca, porém houve uma pequena remoção em relação ao nitrogênio amoniacal, sendo o tratamento não eficiente para esse tipo de poluente. O pH ficou em torno da neutralidade pois esse foi ajustado para que a precipitação do ferro ocorresse.

4.4. ESTUDO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DO LIXIVIADO

O estudo cinético foi realizado para os lixiviados de Altinho e Muribeca, utilizando as variáveis dos ensaios 2 (-1, -1, 0) e 1 (-1, -1, -1), respectivamente, julgadas como condições otimizadas considerando o custo-benefício devido ao gasto excessivo de reagentes.

4.4.1. Estudo cinético de oxidação para o lixiviado do Aterro de Altinho

A condição ótima utilizada para a realização desse estudo foi o ensaio 2 (-1, -1, 0). Os resultados para esse estudo estão apresentados pelas Tabelas 4.19 para o lixiviado de Altinho.

Tabela 4.19: Valores do COT obtidos experimentalmente a partir da cinética de oxidação do lixiviado de Altinho

Tempo (min)	[COT]exp (mg.L ⁻¹)	Desv. Padrão	ln(COT ₀ /COT)
0	2994,000	0,00	0,000
1	2876,500	6,36	0,040
2	2883,000	7,07	0,038
3	2861,500	3,54	0,045
4	2811,500	3,54	0,063
5	2755,000	8,49	0,083
10	1935,000	21,21	0,437
20	1275,500	16,26	0,853
30	895,000	4,24	1,208
60	847,000	5,66	1,263
120	835,500	9,90	1,277
240	838,000	9,19	1,273

Os resultados indicaram uma degradação de 70% do COT após 30 minutos de reação.

Foi possível determinar a ordem global da cinética, variando as concentrações iniciais do COT e do H₂O₂ considerando os primeiros 5 minutos de reação. Os valores experimentais médios de n e m calculados estão descritos na Tabela 4.20 para os dois lixiviados.

Tabela 4.20: Valores da ordem da reação para lixiviado de Altinho.

	COT m	Desvio Padrão	H ₂ O ₂ n	Desvio Padrão
Lix. Altinho	1,142	0,073	0,121	0,079

Logo, considerou-se convenientemente $m = 1$ e $n = 0$ para a reação da cinética, ou seja, o modelo cinético foi de primeira ordem. Fato observado por estudos de degradação da MO utilizando oxidação avançada tipo Fenton (BERGENDAHL *et al.*, 2003; RODRIGUEZ *et al.*, 2003b, FILHO *et al.*, 2012). Portanto, a equação da cinética é dada pela Equação 4.9.

$$\frac{d[\text{COT}]}{dt} = -k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^0 \cdot [\text{COT}]^1 \quad (4.9)$$

Resolvendo a Equação 4.7, tem-se a Equação 4.8.

$$\ln\left(\frac{[\text{COT}]}{[\text{COT}_0]}\right) = -k \cdot t \quad (4.10)$$

A Figura 4.35 representa o modelo da cinética de primeira ordem dado pela Equação 4.10, considerando os intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20 e 30 minutos.

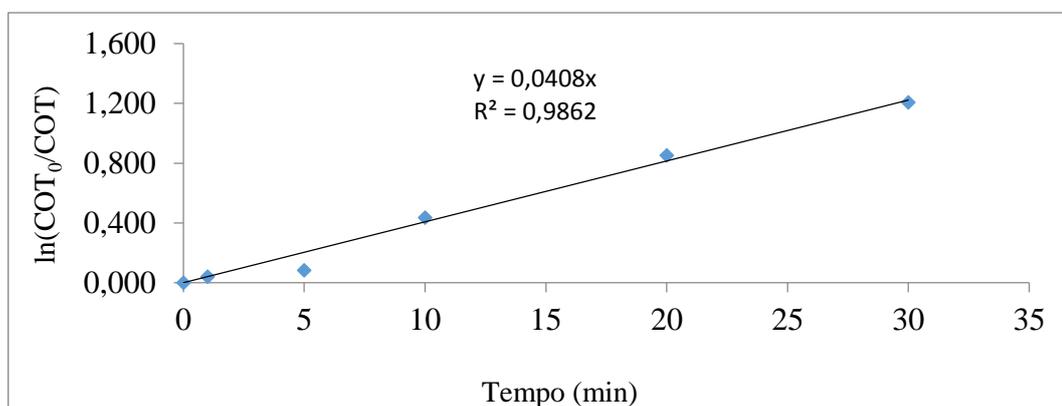


Figura 4.35: Cinética de degradação do COT (♦) e modelo cinético de primeira ordem para o lixiviado de Altinho.

A partir da regressão linear, obteve-se o valor da constante da cinética, $k=0,0408 \text{ min}^{-1}$, com o coeficiente de regressão linear (R^2) 0,9862, caracterizando um bom ajuste linear pois esse ficou próximo da unidade.

A Figura 4.36 mostra a curva do modelo cinético e os valores obtidos experimentalmente. Como pode ser visto, os valores obtidos experimentalmente foram

próximos aos teóricos, logo os resultados são satisfatórios e se adequaram ao modelo cinético desenvolvido.

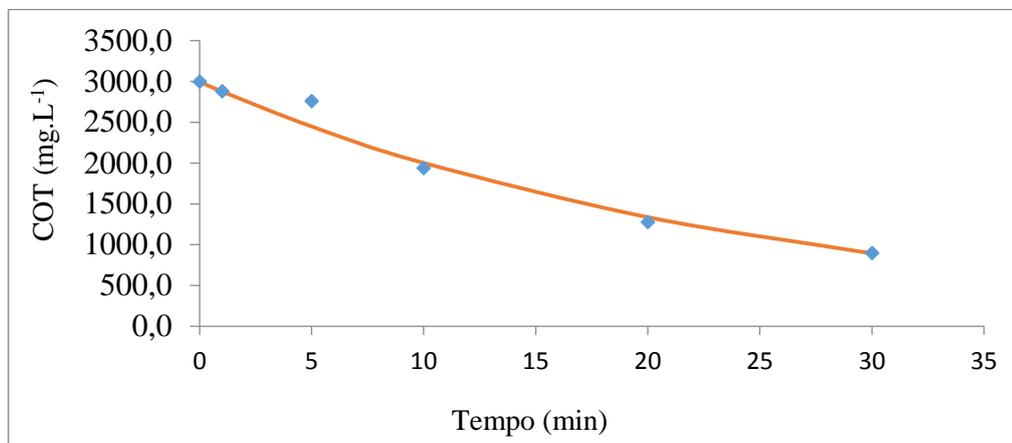


Figura 4.36: Curva do modelo cinético (linha vermelha) e valores experimentais (♦) para o lixiviado de Altinho.

4.4.2. Estudo cinético de oxidação para o lixiviado do Aterro da Muribeca

A condição ótima utilizada para a realização desse estudo foi o ensaio 1 (-1, -1, -1). Os resultados para esse estudo estão apresentados pelas Tabelas 4.21 para o lixiviado da Muribeca.

Tabela 4.21: Valores do COT obtidos experimentalmente a partir da cinética de oxidação do lixiviado da Muribeca.

Tempo (min)	[COT]exp (mg.L ⁻¹)	Desv. Padrão	ln(COT ₀ /COT)
0	702,000	0,000	0,000
1	657,250	8,839	0,066
2	631,000	2,121	0,107
3	644,500	5,657	0,085
4	603,250	5,303	0,152
5	581,750	8,132	0,188
10	421,500	13,435	0,510
20	358,500	23,335	0,672
30	228,500	27,577	1,122
60	198,500	13,435	1,263
120	194,500	0,000	1,284
240	199,000	8,839	1,261

Os resultados indicaram também uma degradação de quase 70% do COT após 30 minutos de reação.

De forma análoga ao item anterior, foi possível determinar a ordem global da cinética, variando as concentrações iniciais do COT e do H_2O_2 considerando os primeiros 5 minutos de reação. Os valores experimentais médios de n e m calculados estão descritos na Tabela 4.22 para os dois lixiviados.

Tabela 4.22: Valores da ordem da reação para o lixiviado da Muribeca.

	COT m	Desvio Padrão	H_2O_2 n	Desvio Padrão
Lix. Altinho	1,246	0,249	0,183	0,134

Logo, foi considerado $m = 1$ e $n = 0$ para a reação da cinética, ou seja, o modelo cinético foi de primeira ordem. A Equação 4.10 também representa, para esse caso, o modelo cinético de primeira ordem da reação. A Figura 4.37 ilustra esse modelo, considerando os intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20 e 30 minutos.

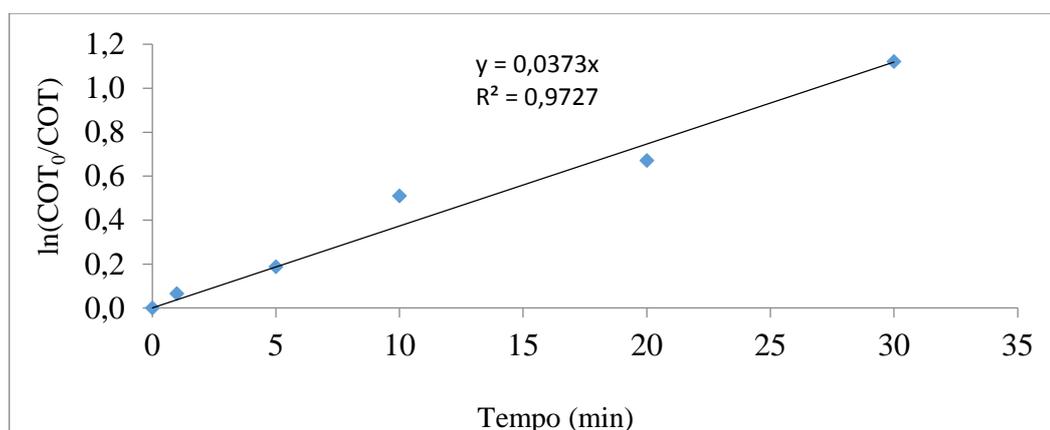


Figura 4.37: Cinética de degradação do COT (♦) e modelo cinético de primeira ordem para o lixiviado da Muribeca.

A partir da regressão linear, obteve-se o valor da constante da cinética, $k=0,0373 \text{ min}^{-1}$, com o coeficiente de regressão linear (R^2) 0,9727, caracterizando um bom ajuste linear pois esse ficou próximo da unidade.

A Figura 4.38 mostra a curva do modelo cinético e os valores obtidos experimentalmente. Observando o Gráfico, pode-se concluir que os resultados obtidos experimentalmente foram satisfatórios e se adequaram ao modelo cinético desenvolvido.

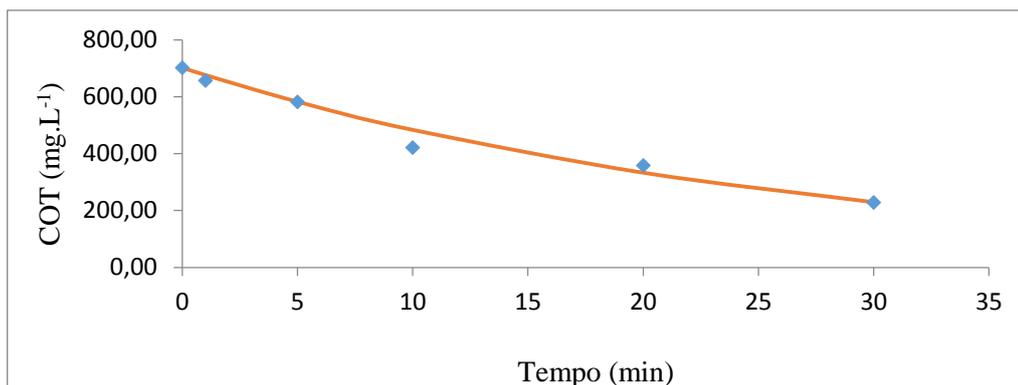


Figura 4.38: Curva do modelo cinético (linha vermelha) e valores experimentais (♦) para o lixiviado da Muribeca.

4.5. TESTE DE TOXICIDADE

Foram realizados dois ensaios de toxicidade, conforme apresentado no item 3.11.

O ensaio de toxicidade foi realizado utilizando sementes de alface (*Lactuca Sativa L.*). A Tabela 4.23 mostra os resultados desses ensaios em termo do percentual de inibição dado pela Equação 3.9.

$$Inibição(\%) = 100 - \left(100 \frac{L_{amostra}}{L_{controle}} \right) \quad (3.9)$$

Tabela 4.23: Ensaio de toxicidade para sementes de alface (*Lactuca Sativa L.*)

Experimento	Comprimento médio (cm)	Inibição (%)
Controle negativo (água mineral)	4,54 ± 0,30	0,00
Controle positivo [Zn ²⁺] = 10 mg.L ⁻¹	1,40 ± 0,39	69,16
Lixiviado bruto de Altinho	0,00 ± 0,00	100,00
Lixiviado tratado de Altinho (sem diluição)	0,00 ± 0,00	100,00
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:10)	4,20 ± 0,28	7,49
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:100)	4,46 ± 0,26	1,76
Lixiviado bruto da Muribeca	0,00 ± 0,00	100,00
Lixiviado tratado da Muribeca (sem diluição)	0,00 ± 0,00	100,00
Lixiviado tratado da Muribeca (diluição 1:10)	3,56 ± 0,50	21,59
Lixiviado tratado da Muribeca (diluição 1:100)	4,24 ± 0,25	6,61

Analisando os resultados, observa-se que houve um grande percentual de inibição do crescimento das sementes de alface nos ensaios utilizando amostras contaminadas com Zn²⁺, inclusive nos ensaios que foram utilizadas as amostras brutas dos lixiviados, como esperado, não ocorreu nenhuma germinação dessas sementes.

As sementes também não germinaram nos ensaios em que se utilizaram as amostras tratadas dos dois lixiviados sem diluição, ou seja, ainda estando tóxico, o que não era esperado. Essa toxicidade se deve, possivelmente, à presença de nitrogênio amoniacal, que ainda

continuou acima do máximo permitido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (máximo permitido igual a 20 mg de N. L⁻¹), como também alguns outros compostos inorgânicos, metais pesados e subprodutos indesejáveis da reação de foto-Fenton. Não se pode relacionar a toxicidade do lixiviado a um único composto e nem à totalidade desses compostos no efluente, essa toxicidade se deve à sinergia existente entre eles (SILVA *et al.*, 2004, KOHN *et al.*, 2004).

Por outro lado, nos ensaios em que se utilizaram os lixiviados tratados e diluídos nas proporções 1:10 e 1:100, houve uma considerável diminuição do percentual de inibição em todos esses ensaios, deixando esse efluente de ser tóxico à semente de alface. Ressalta-se que as diluições de 1:10 para os lixiviados de Altinho e da Muribeca já foram suficientes para uma acentuada redução do percentual de inibição (7,49% e 21,59%, respectivamente) conforme mostra a Figura 4.39, devendo então ser desconsiderada a diluição 1:100 por questões de economia de água.

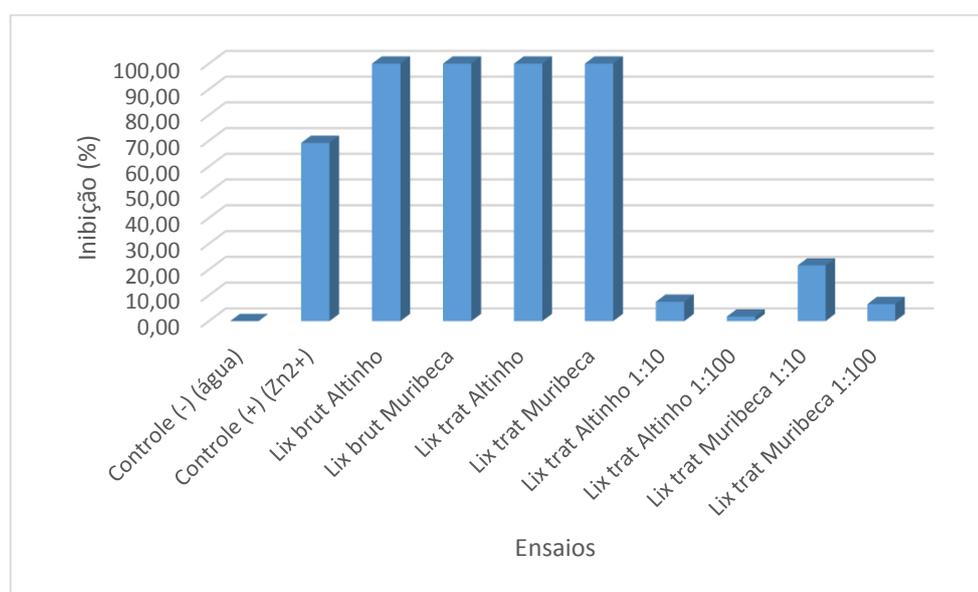


Figura 4.39: Percentual de inibição em relação aos ensaios realizados para o teste de toxicidade utilizando as sementes de alface.

A Figura 4.40 mostra o crescimento ou não das raízes das sementes nos ensaios dos lixiviados tratados sem diluição e com diluição 1:10 e 1:100.

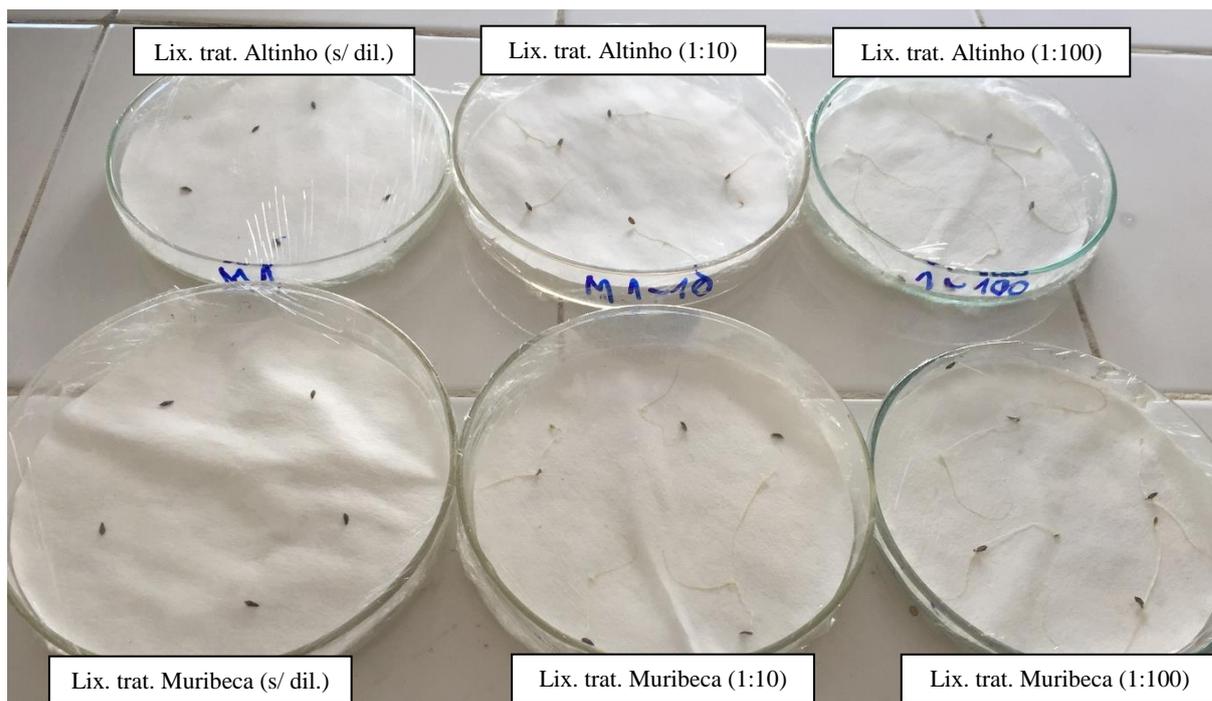


Figura 4.40: Crescimento ou não das raízes das sementes de alfaca nos ensaios utilizando os lixiviados tratados sem diluição e com diluições 1:10 e 1:100.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os lixiviados utilizados neste trabalho foram tratados por processos de coagulação/floculação, utilizando como coagulante o hidróxido de cálcio da Qualical, e processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton.

A fim de avaliar a viabilidade desse pré-tratamento, foi aplicado o tratamento de foto-Fenton nas mesmas condições para o lixiviado tratado por CF e no bruto. Após a caracterização simplificada, concluiu-se que os percentuais de remoção de DQO e COT ficaram relativamente próximos, então julgou-se fazer o tratamento diretamente no lixiviado bruto, evitando-se gastos extras e menor geração de lodo. Ressalta-se que essa conclusão sobre o tratamento por CF é considerando o agente coagulante utilizado, o hidróxido de cálcio, e as condições utilizadas no planejamento.

No planejamento experimental tipo fatorial 3^3 realizado para obter as condições ótimas de tratamento por foto-Fenton para os dois lixiviados, foram tidas como remoções máximas os percentuais de 87% de DQO, 77% de COT e 74% de SH para o lixiviado de Altinho e 91% de DQO, 77% de COT e 64% de SH para Muribeca. Em relação ao estudo estatístico realizado para cada variável dependente do processo para os dois lixiviados, foi possível afirmar que os modelos empíricos (Equações de 4.3 a 4.8) foram estatisticamente significativos e preditivos, para um nível de 95% de confiança.

A análise estatística de correlação entre pares de variáveis dependentes do processo de foto-Fenton, mostrou por meio do coeficiente de correlação de Spearman que, para o lixiviado da Muribeca, as médias de redução de DQO e de COT, como também as médias da redução de DQO e da SH obtiveram correlação moderada. Já para as médias de redução de COT e das SH, teve-se uma correlação altamente forte.

A caracterização dos lixiviados tratados por foto-Fenton mostrou que o tratamento oxidativo por foto-Fenton foi eficiente na remoção da MO do efluente, inclusive tornando o efluente mais biodegradável. Como também atuou na redução da cor e da turbidez, porém não foi eficiente na remoção do nitrogênio amoniacal.

No estudo cinético de oxidação do lixiviado, observou-se que com o tempo de reação de 30 minutos já houve uma degradação de COT de, aproximadamente, 70% para os dois lixiviados.

O teste toxicidade utilizando sementes de alface indicou que os lixiviados tratados ainda se encontravam tóxicos pois a inibição foi de 100%, um resultado não esperado. No entanto, ao realizar a diluição desses lixiviados tratados nas proporções 1:10 e 1:100, conseguiu-se uma redução drástica das inibições. Para o lixiviado de Altinho nas diluições 1:10 e 1:100, a inibição foi de 7,49% e 1,76, respectivamente, e para o lixiviado da Muribeca nessas mesmas diluições, alcançou-se 21,59% e 6,61%. Já que os resultados das diluição 1:10 indicaram um efluente não tóxico, pode-se descartar a diluição de 1:100 para evitar o gasto desnecessário de água.

Finalmente, este trabalho mostrou que o tratamento por foto-Fenton foi eficiente para a degradação da MO do lixiviado, como também para redução de outros parâmetros, como cor e turbidez. Entretanto, seria necessária a combinação de tratamento(s) adicional(is) para a remoção significativa dos poluentes que persistiram, e assim atender ao estabelecido na Resolução CONAMA nº 430/2011 sobre condições e padrões de lançamento de efluentes.

5.2 PERSPECTIVAS

Como possíveis perspectivas para continuação deste trabalho, sugere-se uma caracterização completa do lodo gerado no processo de tratamento por foto-Fenton e realização da recuperação do ferro precipitado a fim de reutilizá-lo como catalisador no processo.

Outra sugestão seria indicação de um pré ou pós-tratamento para a remoção dos poluentes que persistiram ao tratamento proposto nesta tese. Como um pré-tratamento, poderia ser feito um *stripping* de amônia para a retirada desse poluente e prosseguir com o tratamento por foto-Fenton. Como pós tratamento, já que a biodegradabilidade dos lixiviados aumentou, poderia ser realizado um tratamento biológico para alcançar uma maior remoção dos poluentes.

Uma proposta para a aplicação do processo de foto-Fenton seria o desenvolvimento de um reator descontínuo automatizado, incluindo espelhos concentradores de radiação solar. Com essa concentração maior da radiação, possivelmente seria necessária uma menor quantidade de ferro disponibilizado no processo, diminuindo também o volume de lodo gerado após o tratamento por foto-Fenton. Nesta pesquisa foi idealizado esse reator sem os concentradores solares, em que foi feito o projeto, compra de materiais de baixo custo e desenvolvimento da automação, porém não se teve tempo hábil para colocá-lo em funcionamento.

REFERÊNCIAS

ALKHAFAJI, R. A. ; JIANGUO, B. ; JIANGKUN, D. ; DAN, Z.; YE, L. Non biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Management*, v. 34, p. 439 – 447, 2014.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, *Water Research*, v. 31, p. 2775–2782, 1997.

AMOR, C.; TORRES-SOCIAS, E.; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, v. 286, p. 261 – 268, 2015.

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW. American Public Health Association – APHA, 21th ed. Washington - USA, 2005.

ARAGÃO, I. L. S.; LIMA, N. S.; LIMA, A. S.; CAVALCANTI, E. B. Tratamento de chorume pelo processo oxidativo avançado Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

ARRUDA, T. L.; JARDIM, W. F. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de fenton. *Química Nova*, v. 30 (7), p. 1628-1632, 2007.

AL-YAQOUT, A. F.; HAMODA, M. F., Evaluation of Landfill Leachate in Arid Climate – a case study. *Environment Internatinal*, v. 1054 p. 1 – 8, 2003

AZIZ, H.A.; OTHMAN, O. M.; AMR, S.S.A. The performance of Electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate. *Waste Manage.*, v. 33, p. 396 - 400, 2013.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L.A.; BJERG, P.L.; CHRISTENSEN, T.H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills - chemical analysis and toxicity tests. *Water Research*, v. 38, p. 3845 – 3858, 2004.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, v. 83, p. 1323–1338, 2008.

BELTRAN, J. F.; GONZALEZ, M.; RIVAS, J. F.; ALVAREZ, P. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 105, p. 685-700, 1998.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. *Comunicado Técnico*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Rio de Janeiro, 2003.

BERNARDO-BRICKER, A. R.; SINGH, S. K.; TROVO, A. G.; TANG, W. Z.; TACHIEV, G. Biodegradability enhancement of mature landfill leachate using fenton process under different COD loading factors. *Environ. Process*, v. 1, p. 207 – 219, 2014.

BERGENDAHL J.; HUBBARD, S.; GRASSO, D. Pilot-scale Fenton's oxidation of organic contaminants in groundwater using autochthonous iron. *Journal of Hazardous Materials*, v. 99, p. 43-56, 2003.

BERGENDAHL, J. ; O'SHAUGHNESSY, J. Applications of advanced oxidation for wastewater treatment. *International Business and Education Conference "A Focus on Water Management"*, Worcester Polytechnic Institute, 2004.

BIDONE, F.R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: Estudo de caso – Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão - RS. *Dissertação de Mestrado*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BOHDZIEWICZ, J. ; BODZEK, M.; GORSKA, J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *Process Biochem*. v. 36, p.641–646, 2001.

BONDUELLE, G. M. Aplicação do planejamento de experimentos no controle da fabricação de chapas de fibras de madeira. *Revista Cerne 2000*, v. 6 (1), p. 1 – 10, Lavras, 2000.

- BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; GARRIDO, J. A. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochim Acta*; v. 48, p. 1697–705, 2003
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$) in aqueous solutions. *Journal of Physico-Chimie*, v. 17, p. 513, 1988.
- CALACE, N.; LIBERATORI, A.; PETRONIO; B.M., PIETROLETTI, M., Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113, p. 331–339, Roma, 2001.
- CASSINI, A.S. Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Proteicos. *Tese de Doutorado*. Departamento de Engenharia Química - PPGEQ - UFRGS. Rio Grande do Sul, 2008.
- CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; LANGE, L. C.; GOMES, L. P.; PESSIN, N. (org.). Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: ABES / RiMa, 294 p., 2003.
- CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Química Nova*, Vol. 32, No. 8, 2051-2057, 2009.
- CAVALCANTI, J. V. F. L. Tratamento por oxidação avançada de solo argiloso contaminado por derivados do petróleo. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2012.
- CHAMARRO, E., MARCO, A. e ESPLUGAS, S., Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, vol. 35, nº 4, pp. 1047- 1051, 2001.
- CHEIBUB AF, CAMPOS JC, DA FONSECA FV. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. *J Environ. Sci. Health (part A Tox Hazard Subst. Environ. Eng.)*, v. 49(14), p. 1718 - 1726, 2014.
- CHEN, P. H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment. *Environment International*. v. 22 (2), p. 225 – 237, 1996.
- CHOFQI, A., YOUNSI, A., LHADI, E.K., MANIA, J., MUDRY, J., VERON, A. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). *J. African Earth Sci.* v. 39 (3 – 5), p. 509 – 516, 2004.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*. v.16, p. 659 - 718, 2001.

CLEMENT, B.; COLIN, J. R.; ANNE, L. Estimation of the hazard of landfill leachates through toxicity testing of leachates. *Chemosphere*, v. 35, p. 2783 – 2796, 1997.

COELHO, M. G.; SANTOS, C. L; ANDRADE, S. M.; SANTOS, L. P. Caracterização e tratabilidade por coagulação-floculação de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário municipal de Uberlândia-MG/Brasil. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, ABES Cancun, 2002.

COMSTOCK, S.E.H.; BOYER, T.H.; GRAF, K.C.; TOWNSEND, T.G. Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability. *Chemosphere*. v. 81, p. 976–983, 2010.

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

COSTA, F. M.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V.; BILA, D. M.. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando processos Fenton e foto-Fenton solar. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 10, num. 1, 2015.

CUNHA, R. L.; SILVA, L. M.; GOZZI, F.; MACHULEK Júnior, A.; BLANCO, M.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA S. C. Estudo da degradação de medicamentos da classe dos quimioterápicos pelo processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

CUINICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Revista Visão Acadêmica*, v. 9, num. 1, NIPCF – UFPR, Curitiba – PR, 2008.

DAUD, Z.; LATIF, A.; RUI, L.M. Coagulation-flocculation in leachate treatment by using ferric chloride and alum as coagulant. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, v. 2, p. 1929 – 1934, 2012.

DEZOTTI, M. Apostila do curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos – processos oxidativos avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DIAS, F. F. S.; PACHECO FILHO, J. G. A.; CHIAVONE FILHO, O.; MELO, R. P. F. Utilização de luz solar no processo foto-Fenton para o tratamento fotoquímico de efluente têxtil. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

ENGLEHARDT, J. D.; DENG, Y.; MEEROFF, D.; LEGRENZI, Y.; MOGNOL, J.; POLAR, J. Options for managing municipal landfill leachate: year 1 development of iron-mediated treatment processes, *Tech. Rep.*, Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, 2006.

ENGLEHARDT, J. D.; YANG, D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, v. 40 (20), p. 3683–3694, 2006.

EL FADEL, M., BOU-ZEID, E., CHAHINE, W., ALAYLI, B. Factors influencing solid waste generation and management. *Waste Management*, v. 22, p. 269-282, 2002.

FARES, A- M. Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. *Tese de Doutorado*, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal-Lúrgia, 2003.

FERRARESE, E.; ANDREOTOOLA, G.; OPREA, I. A, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 128 – 139, 2008.

FILHO, G. M. R.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, A. D.; NETO, J. F. L.; LIMA, D. A.; BENACHOUR, M.; SILVA, G. L.; BASTOS, A. M. R.; SILVA, V. L. Development of advanced oxidation processes for landfill leachate treatment in Muribeca (PE - Brazil). *Scientia Plena*, v. 8, num. 7, 2012.

FORTINO, P. Pós-Tratamento de Efluentes Têxtil usando Coagulação/Floculação combinado com Processos de Separação por Membranas. *Dissertação de Mestrado*. UFRS, Porto Alegre, 2012

GERALDO FILHO, P. R.; MOSCIATTI J. V. D.; DIAS, N. C.; BRAGA, M. C. B.; Sottoriva, P. R. S. Tratamento do chorume gerado no aterro sanitário do Cachimba na RM de Curitiba-PR. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

GIANNAKIS, S.; VOUMARD, M.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; DE ALENCASTRO, L. F., PULGARIN, C. Micropollutant degradation, bacterial inactivation and regrowth risk in

wastewater effluents: Influence of the secondary (pre)treatment on the efficiency of Advanced Oxidation Processes. *Water Res*, v. 102, p. 505 – 515, 2016.

GOMES, L. P. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro, RJ: PROSAB; ABES, 2009.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment ii: hybrid methods. *Advances in Environment Research*, v. 8, p.553-597, 2004.

GOZZI, F.; FLORIANO A. P.; CUNHA, R. L.; MACHULEK JÚNIOR, A.; BLANCO, M.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. C. Degradação foto-química do herbicida Clorimurrom Etilico utilizando o Processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

GUALBERTO, F. F. Otimização de Processos de Precipitação Química na Remoção de Fósforo de Esgotos Sanitários mediante a utilização de Sais de Ferro como Coagulante. *Dissertação de Mestrado*. Politécnica da Universidade de São Paulo. SP, 2009.

GUIMARÃES, J. E. P. A cal – Fundamentos e aplicações na engenharia civil. São Paulo: PINI, 1998.

GUIMARÃES, J. R.; FARAH, C.R.; MANIERO, M.G.; FADINI, P.S. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* v. 107, p. 96– 101, 2012.

HAMADA, J., Estimativas de geração e caracterização do chorume em aterros sanitários. In: *19º Congresso da ABES*, foz do Iguaçu – PR, 1997.

HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA. In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, Porto Seguro. Anais. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1515-1524, 2000.

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

HONG, S.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 132, n. 2, p. 159-181, 1997.

HUO, S.; XI, B.; YU, H.; HE, L.; FAN, S.; LIU, H. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages, *Journal Environmental Sciences*, v. 20 p. 492–498, 2008.

IM, J.H., WOO, H.J, CHOI, M.W., HAM, K.B., KIM, C.W., Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic–aerobic system, *Water Res.*, v.35, p. 2403–2410, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. Estações e dados, <www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo.php?QTMwMQ>. Acesso em 15 dez. 2015.

IWAY, C. K. Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos. *Dissertação de Mestrado* – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru-SP. 205 p, 2005.

JUCÁ, J. F. T.; MONTEIRO, V. E. D.; MELO, M. C. Monitorio ambiental de la recuperación del vertedero de residuos sólidos de muribeca, Brasil. *Revista Técnica Meio Ambiente. Espanha: Alegrus*. v. 12, n. 64, p. 100-106, 2002.

KANG, Y. W. & HWANG, K., Effects of reaction conditions of the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, vol. 34, nº 10, pp. 2786-2790, 2000.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Simultaneous adsorption and biological treatment of pre treated landfill leachate by fed-batch operation. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1413 – 1420, 2003.

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*. v. 304, p. 646 – 654, 2016.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55 (9), p. 1235 – 1243, 2004.

KIM, Y. K.; HUH, I. R. Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. *Environ Eng. Sci.*, v. 14, p. 73 – 79, 1997.

KOCHANY, J; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation--a comparative study. *J. Hazard. Mater.*, v. 166 (1), p. 248 – 254, 2009.

KOHN, O.; CHEN-HAMACHER, X.; HICKE, K.; THIERMANN, W. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. *Journal of Photochemical Photobiology*, v. 162, p. 261-271, 2004.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S., Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chem. Eng. J.*, n. 125, p. 35–57, 2006a.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, n. 28, p. 80-100, 2006b.

LI, H. et al. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. *Waste Management*, v. 30, n. 11, p. 2122 - 2129, 2010.

LIANG, C.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfateoxidation for insitu remediation of TCE. I.Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiulfate redox couple. *Chemosphere*, v. 55, p. 1213 – 1223, 2004.

LIMA, L.M.Q. *Remediações de Lixões Municipais (Aplicações da Biotecnologia)*. Editora Hemus. São Paulo. 283p., 2005.

LIMA, C. A. A.; MUCHA, M. S.; TELES, R. B.; CUNHA, R. Estudos preliminares de estimativa de produção de chorume e avaliação de alternativas de tratamento – Estudo de caso: novo Aterro de Ribeirão Preto - SP. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1 – 8, Campo Grande – MS, 2005.

LINS, E. A. M.; JUCÁ, J. F. T. A utilização de métodos empíricos para a estimativa do percolado gerado no aterro da Muribeca. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22, 2003, Joinville, SC. Anais, Joinville; ABES, 2003.

LINS, E. A. M.; SILVA, F. M. S.; FIRMO, A. L. B.; LINS, C. M. M.; ALVES, I. R. F. S. Utilização do hidróxido de cálcio como pré-tratamento do lixiviado da estação de tratamento do Aterro da Muribeca – PE. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO'2007 e o V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos – Geossintéticos'2007, Recife – PE, 2007.

- LINS, C.M.M. Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento de lixiviados do aterro da Muribeca/PE. *Dissertação de Mestrado*. UFPE – Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE. 132p. 2008.
- LINS, E.A.M. Proposição e avaliação de um sistema experimental de processos físicos e químicos para tratamento de lixiviado. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. 277p. 2011.
- LIRA, S. A.; Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicações. *Dissertação de Mestrado*. Setores de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFPR, Curitiba, 2004.
- LIRA, S. A.; CHAVES NETO, A. Coeficientes de correlação para variáveis ordinais e dicotômicas derivados do coeficiente linear de pearson. *Revista Recie*, v. 15, n. 1/2, p. 45 - 53, Uberlândia, 2006.
- LOPES, M. M.; CASTELO BRANCO, V. T. F.; SOARES, J. B. Utilização dos testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk para verificação da normalidade para materiais de pavimentação. *Revista Transportes*, v. 21, n. 1, p. 59–66, 2013.
- LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, v.54, p. 1005 – 1010, 2004.
- LUSTOSA, G. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de efluente têxtil pela reação de fenton. *Rev. Virtual de Quím.*, v. 5 (5), p. 973 – 980, 2013.
- MARANON, E.; CASTRILLON, L.; FERNANDEZ-NAVA, Y.; FERNANDEZ-MENDEZ, A. Tertiary treatment of landfill leachates by adsorption. *Waste Manage. Res.* v. 27, p. 527–533, 2009.
- MARTÍNEZ, N. S. S., FERNÁNDEZ, J. F., SEGURA, X. F. e FERRER, A. S., Pre oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, 2003.
- MASSAI, L. R.; RIBEIRO, C. A.; MASSAI, R. L. D. Tratamento de chorume de aterros sanitários por precipitação química com hidróxido de sódio e álcool etílico. In: *VIII Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica*, Cusco – Peru, 2007.
- MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. *Oxford University Press*, p. 406 . New York, USA, 1994.

- MELLO, V. F. B. Otimização do tratamento de lixiviados e corantes por processos físico-químicos. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2011.
- METCALF & EDDY. Waste engineering: Treatment and reuse. 4. ed., Boston: McGraw-Hill. 1819 p. 2003.
- MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F.H.; PALACIO, S. M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *J. Environ. Manage.* v.104, p. 1–8, 2012.
- MONJE-RAMIREZ, I.; ORTA DE VELÁSQUEZ, M. T.; Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes, *Water Research.* 38 (9), p. 2358 - 2366, 2004.
- MORAES, J. E. F.; SILVA, D. N.; QUINA, F. H.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 3746-3751, 2004.
- MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 207 p, 2005.
- MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. Tese de Doutorado. UFMG, 2010.
- MUKHERJEE, S., MUKHOPADHYAY, S., HASHIM, M.A., SEN GUPTA, B., Contemporary environmental issues of landfill leachate: assessment and remedies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* v. 45 (5), p. 472 – 590, 2014.
- NAGASHIMA, L. A.; BARROS JR, C.; FUJIMURA, A. S.; RECANELLO, T. D. Tratamento de lixiviado com coagulante orgânico derivado do tanino e caracterização do lodo gerado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25, Recife, PE, Brasil, 2009.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal Hazardous Materials*, v. 98 p. 33–50, 2003.
- NOGUEIRA, Raquel F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova.*, v. 30(2), p. 400-408, 2007.

NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A.I.; SAMARAS, P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere*, v. 62, p. 722-730, 2006.

OLIVEIRA, C. ; GRUSKEVICA , K. ; JUHNA, T. ; TIHOMIROVA, K., ALVES, A. ; MADEIRA, L. M. Removal of paraquat pesticide with Fenton reaction in a pilot scale water system. *Drink. Water Eng. Sc*, v. 7, p. 11 – 21, 2014.

OLIVEIRA, J. G. C.; BRANDÃO, Y. B.; TEODÓSIO, J. R.; BENACHOUR, M. Tratamento de efluentes líquidos industriais contaminados com fenol por oxidação termoquímica aplicando a tecnologia DiCTT. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

OZKAYA, B., DENKTAS, C., CETINKAYA, A.Y., CAKMAKCI, M., KARADAG, D., SAHINKAYA, E. Change of surface and structure properties of cation exchange membrane in a microbial fuel cell. *Int. J. Global Warm.* v. 6, p. 222 – 233, 2014.

PAES, R.F.C. Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca – PE. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2003.

PANDIYAN, T.; MARTINEZ RIVAS, O.; OROZCO MARTINEZ, J.; BURILLO AMEZCU, A. G.; MARTINEZ-CARRILLO, M. A. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry.*, v. 146(3), p. 149-155. 2002.

PASTOR, J., HERNANDEZ, A.J., Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: determinants for restoring their impact. *J. Environ. Manage.* 95, p. 42–49. 2012.

PAULINO, P. M. S. Avaliação do processo de coagulação/floculação seguido de radiação gama para tratamento de lixiviados. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2011.

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

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS J. L. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, *J. Hazard. Mater.* B123, 181–186, 2005.

PETRELLI, L.; BUDAY, J.; CIAFANI, S. Leachate treatment processes comparison. In: Proceedings Sardinia, Eight International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 2001.

PIECZYKOLAN, B. ; BARBUSINSKI, K.; PLONKA, I.; COD removal from landfill leachate using H₂O₂, UV radiation and combination these processes. *Environment Protection Engineering*, v. 38 (3), p. 5 – 13, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

POUPOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 64-68, 2006.

POZNYAK, T.; BAUTISTA, G. L.; CHAÍREZ, I.; CÓRDOVA, R.I., RÍOS, L. E. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment, *J. Hazard. Mater.* v. 152, p. 1108–1114, 2008.

PRIMO, O., RUEDA, A., RIVERO, M.J., ORTIZ, I., An integrated process, Fenton reaction ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: pilot plant operation and analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (3), p. 946–952, 2008.

REBELATTO, M. F. Avaliação de métodos de desinfecção de resíduo infeccioso e de seu percolado. *Dissertação de Mestrado*. Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 117 p., 2006.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*. v. 150, p. 468 - 493, 2007.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates: lime precipitation – prefiltration – reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*. v. 313, p. 9-22, 2008.

RIVAS, F.J.; BELTRAN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation plus chemical oxidation process. *J. Hazard. Mater.* v. 116, p. 95–102. 2004.

- ROCHA, E. E. M. Monitoramento físico-químico e microbiológico do lixiviado do aterro controlado de resíduos sólidos urbanos de aguaninha em Olinda PE. *Dissertação de Mestrado*. Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- ROCHA, E.M.R.; VILAR, V.J.P.; FONSECA, I.; SARAIVA, A. I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Sol. Energy*, v. 85, p. 46–56, 2011.
- ROCHA, E. E. M. Precipitação química associada aos processos de tratamento de lixiviados. *Tese de Doutorado*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.
- RODRIGUEZ, M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. *Tese de Doutorado*. Barcelona, Catalunha: Universidade de Barcelona, 2003a.
- RODRIGUEZ, M. L.; TIMOKHIN, V. I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-modificado' reagent. *J. Advances in Environmental Research*, v. 7(2), p. 583-595, 2003b.
- SANTANA-SILVA, F. M. Avaliação do método de precipitação química associados do stripping de amônia no tratamento do lixiviado do Aterro Muribeca-PE. *Dissertação de Mestrado*, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 133 p., 2008.
- SANTANA-SILVA, F. M.; SANTOS, R. F. V.; LINS, E. A. M.; LINS, C. M. M.; JUCÁ, J. F. T. Avaliação do método de precipitação química utilizando hidróxido de cálcio no tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca-PE. In: *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Recife – PE, 2009.
- SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. Ed. Genesis, Porto alegre, 491p., 1999.
- SANTOS, L. S.; SILVA, H. P. B; PEREIRA, E. C. G. Cerrado em área disjunta em brejo de altitude no agreste pernambucano, brasil. *Boletim Goiano de Geografia*. v. 34, n. 32, p.337-353, 2014.
- SANTOS FILHO, D. Avaliação temporal do lixiviado da muribeca. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Recife, 2013.
- SARASA, J.; LLABRÉS, T.; ORMAD, P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J.L. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. *J Hazard. Mater.*, v. 36, p. 74 – 88, 2006.

SCHULTEN, H.R. e SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. *Soil Science*, Baltimore, v.162, p.115 - 130. 1997.

SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Journal Advances in Environmental Research*, v. 7 (2), p. 389 – 403, 2003.

SERAFIM, A.C.; GUSSAKOV, K.C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, S. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamento. In: *III Fórum de Estudos Contábeis*. Rio Claro: Centro Superior de Educação Tecnológica – SP, 2003.

SHINODA, G. Apostila da empresa Carbotex. Carbotex Indústrias e Comércio de Cal Ltda, Santo André – SP, p. 6, 2009.

SILVA, A.C.; DEZOTTI, M.; SANT’ANNA JR., G. L. Treatment and detoxification of sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55 (2), p. 207 - 214, 2004.

SILVA, T. C. Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Recife, 2008.

SILVA, T.F.; FERREIRA, R.; SOARES, P.A.; MANENTI, D.R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I., BOAVENTURA, R.A., VILAR, V.J. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. *J. Environ. Manage.*, v. 164, p. 32 - 40, 2015.

SINGH, S.K., TOWNSEND, T.G., BOYER, T.H. Evaluation of coagulation (FeCl₃) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and highpressure membrane pretreatment. *Sep. Purif. Technol.* v. 96, p. 98–106, 2012a.

SINGH, S.K., TOWNSEND, T.G., MAZYCK, D., BOYER, T.H., Equilibrium and intraparticle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon. *Water Research*. v. 46, p. 491–499, 2012b.

SOUTO, G. D. B. Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). Tese Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

- SOUTO, G. D. B. POVINELLI, J. Sanitary Landfills in Brazil: Leachate Strength Data. *In: 3º Simpósio Brasil-Alemanha Desenvolvimento Sustentável*, 2007.
- STEVENSON, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. *John Wiley and Sons*, New York, USA, 1994.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. *John Wiley & Sons*, 3 ed. New York, 1996.
- TANG, W. Z., SINGH, S. K. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, Department of Civil and Environmental Engineering, Florida International University, v. 33, p.81–88, 2013.
- TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; SAMARAS, P. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere*, v. 53, p. 737–744, 2003.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos – Caderno 03. 1. ed. Campinas: Unicamp, 1-65 p., 2004.
- TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *J. Hazard. Mater.* v.140, p. 316–324. 2007.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Integrated solids waste management: Engineering principles and management issues. McGraw Hill, New York, USA, 1993.
- TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J. P.; JAOUEN, P.; QUÉMÉNÉOUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process. *Environmental Technology*, v. 20, p. 587–596, 2001.
- 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, p. 2113 – 2121, 2010.
- VERMA, M.; CHAKRABORTY, S.; KUMAR, R. N. Evaluation of coagulation-flocculation process as pretreatment option for landfill leachate using alum, ferric chloride and polyacrylamide grafted gum ghatti. *Journal of Solid Waste Technology & Management*, v. 41 (4), p. 1016 - 1026, 2015.
- VILAR, V.J.P.; MOREIRA, J.M.S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Application of Fenton and solar photo-Fenton processes to the treatment of a sanitary landfill leachate in a pilot plant with CPCs, *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 15, p. 107 – 116, 2012.

- VILHUNEN, S.; VILVE, M.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 776-782, 2010.
- XU, M.J.; WANG, Q.S.; HAO, Y.L. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *J Hazard. Mater.*, v. 148, p. 103-109, 2007.
- WANG, Y., PELKONEN, M., KAILA, J. Optimization of landfill leachate management in the aftercare period. *Waste Management e Research*, v. 30, n. 8, p 789 – 799, 2012.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, p. 51-61, 2006
- WU, J.; WU, C.; MA, H.; CHANG, C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes, *Chemosphere*, vol. 54, no. 7, pp. 997–1003, 2004.
- YAP, C. L.; GAN, S.; NG, H. K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, v. 83, p. 1414-1430, 2011.
- YILMAZ, T.; APAYDIN, S.; BERKTAY, A. Coagulation-flocculation and air stripping as a pretreatment of young landfill leachate. *The Open Environmental Engineering Journal*, v. 3, p. 42 – 48, 2010.
- ZAZOULI, M. A; YOUSEFI, Z.; ESLAMI, A.; ARDEBILIAN, M. B. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng*, v. 9 (1), num. 3, 2012.
- ZHANG, Z.; WANG, Z. P.; Y. J. LIN, N.S.; DENG, T.; TAO, ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation–photooxidation process, *J. Hazard. Mater.* v. 95, p.153–159, 2002.
- ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X.; KATSOYIANNIS, J. A. The application of bioflocculant for the removal of humics acids from stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, v. 70, p. 35 – 41, 2004.