



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA TRATAMENTO DE  
LIXIVIADO UTILIZANDO PROCESSO FENTON**

**MESTRANDA: EDLAMARA JESSAMYNNE SILVA**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES**

**CAMPINA GRANDE-PB**

**2014**

**EDLAMARA JESSAMYNE SILVA**

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA TRATAMENTO DE  
LIXIVIADO UTILIZANDO PROCESSO FENTON**

Dissertação apresentada ao Mestrado de  
Ciência e Tecnologia Ambiental da  
Universidade Estadual da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
título de Mestre em Ciência e Tecnologia  
Ambiental.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2014**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S586o Silva, Edlamara Jessamynne.

Otimização de parâmetros operacionais para tratamento de  
lixiviado utilizando processo Fenton [manuscrito] / Edlamara  
Jessamynne Silva. - 2014.

67 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -  
Universidade Estadual da Paraíba, Pró-Reitoria de Pós-Graduação,  
2014.

"Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de  
Engenharia Sanitária Ambiental".

1. Aterro sanitário. 2. Tratamento de lixiviado. 3.  
Tratamento de esgoto. 4. Processo Fenton. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

**EDLAMARA JESSAMYNE SILVA**

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA TRATAMENTO DE  
LIXIVIADO UTILIZANDO PROCESSO FENTON**

Aprovado em 21 / 02 / 2014

**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES**  
*Orientador*  
**(Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)**



**Prof. Dr. VALDERI DUARTE LEITE**  
*Examinador interno*  
**(Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)**



**Prof. Dr. ALDRE JORGE MORAIS BARROS**  
*Examinador externo*  
**(Universidade Federal de Campina Grande - UFCG)**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2014**

## **DEDICATÓRIA**

**Ao grandioso Deus, por possibilitar a concretização dos meus objetivos. Aos meus pais EDGAR CIRILO e LUZIA LÚCIA que, apesar da luta e esforços, viabilizaram o meu crescimento, visto que me proporcionaram a chance de conquistar melhores espaços e oportunidades. Cada meta alcançada será sempre dedicada a vocês.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por iluminar os meus passos e guiá-los sempre pelo caminho certo;

À minha família, o bem mais precioso, por me encorajar e apoiar na realização dos meus sonhos, mesmo ante as dificuldades. Em especial, à minha mãe, Luzia Lúcia, pelo apoio constantemente me dado durante a obtenção de projetos cada vez mais grandiosos; ao meu pai, Edgar Cirilo, por sempre me oferecer forças para continuar na minha jornada pessoal e profissional; e aos meus irmãos, Netinho e Edinho, pelo carinho e amizade. Possuo por vocês um amor incalculável, e esse sentimento é o precursor da nossa união que nos dá forças para vivermos e continuarmos cada etapa que advier em nossas vidas;

A Vinício, meu noivo e amigo, encorajador nas horas obscuras e preciso nos momentos de dúvida, por me ajudar na superação dos obstáculos encontrados durante o meu percurso. Por isso, agradeço a Deus cada momento vivenciado ao seu lado. Serei sempre grata por acreditar em meus objetivos e apoiar as minhas decisões; tais atitudes me fazem amá-lo com substancial veemência;

Às minhas amigas, que considero família, Jeanne, Ana Maria, Suely e, com mais apreço, Jamille, portadora de uma força admirável que me sustenta nas difíceis ocasiões enfrentadas em minha vida. Eu as amo;

Ao meu orientador, Wilton Silva Lopes, pelos seus ensinamentos e dicas de pesquisa para o aprimoramento deste trabalho. Suas sugestões foram sempre de grande relevância e utilidade;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba;

A todos os colegas e amigos da minha turma de Mestrado: Erivanna, Risoneide, Isabelle, Lilian, Elaine, Suely, Marília, Samara, Lucas, Franknairy, Joseilton,

Alessandra, Alane. Em especial, Aninha, Romenia, Vanessa e Paulo que, além de colegas de sala, tornaram-se grandes amigos;

A Andreza, pela calma que sempre me tranquilizou;

Aos alunos de Iniciação Científica da EXTRABES: Albiery, Railson e Flávia, pela ajuda e colaboração;

Aos meus amigos e companheiros da EXTRABES;

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de Mestrado;

A todas as pessoas que se fizeram presentes, foram solidárias, preocuparam-se e torceram por mim, serão guardadas com gratidão em minha memória.

**“Nenhum mal te atingirá, nenhum flagelo chegará à tua tenda, porque aos seus anjos Ele mandou que te guardem em todos os teus caminhos.”**

**(Salmo 90, 10-11)**

## RESUMO

**SILVA, E. J. (2014).** Tratamento de lixiviado utilizando processo Fenton. 67 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

Este trabalho teve por objetivo determinar as melhores condições operacionais do processo Fenton para tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O lixiviado coletado pertence ao aterro sanitário da região metropolitana de João Pessoa-PB e o sistema experimental foi monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, localizada na cidade de Campina Grande–PB. Foram realizados ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação para analisar os seguintes parâmetros operacionais: dosagem do reagente Fenton (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, e 12  $\text{gFe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ ), razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  (1, 2, 3, 6, 9 e 12), pH de oxidação (2, 3 e 4), tempo de oxidação (5, 10, 15, 20 e 30 min), tempo de floculação (10, 20 e 30 min) e tempo de sedimentação (10, 15, 20 e 25 min). Os ensaios foram realizados em *Jar Test*. Todas as etapas foram submetidas à seguinte metodologia: para cada jarro, adicionou-se o lixiviado, o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ajustou-se o pH de oxidação com HCl. Sob agitação mecânica (400 rpm) e após 10 segundos de mistura rápida, começou a contar o tempo de oxidação. Após a oxidação, adicionou-se o agente alcalinizante (NaOH) até pH 8,0, seguida de um tempo de mistura rápida de 10 segundos (400 rpm). Esperou-se, então, o tempo de floculação (40 rpm) e, posteriormente, o tempo de sedimentação. Coletou-se uma amostra e realizaram-se as análises de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005). Ao final de cada Etapa, foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o método GT-2 para a definição do melhor resultado. Os melhores resultados encontrados, dentro das condições deste estudo, foram obtidos com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  9, pH de oxidação 2, tempo de oxidação de 20 min, tempo de floculação de 10 min e tempo de sedimentação de 15 min, com remoção de 67% de DQO e 93% de cor verdadeira. A DQO remanescente final foi de 3,84  $\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e a cor verdadeira remanescente final foi de 394 uH. Obteve-se uma elevada remoção de nitrito (93%), nitrato (69%), fósforo total (97%), ortofosfato solúvel (99,8%) e nitrogênio amoniacal (87%). A adição de sulfato ferroso propiciou o aumento da concentração de sólidos totais no lixiviado, visto que a concentração de Fe contribui para produção de lodo no processo.

**Palavras-chave:** Aterro sanitário. Processo Fenton. Tratamento de lixiviado.

## ABSTRACT

**SILVA, E. J. (2014).** Leachate treatment process using Fenton. 67 p. Dissertation (MA) – State University of Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brazil.

This study aimed to determine the best operating conditions of Fenton process for treatment of landfill leachate. The leachate collected from the landfill belongs to the metropolitan area of João Pessoa-PB and the experimental system was monitored on the premises Experiment Station Biological Treatment of Sewage (EXTRABES) of the State University of Paraíba in the city of Campina Grande-PB. Oxidation tests, coagulation/flocculation and sedimentation were carried out to examine the following operating parameters: Fenton reagent dosing (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 and 12  $\text{gFe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ ), molar ratio  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  (1, 2, 3, 6, 9 and 12), pH of oxidation (2, 3 and 4), oxidation time (5, 10, 15, 20 and 30 min), flocculation time (10, 20, and 30 min) and settling time (10, 15, 20 and 25 min). Assays were performed in Jar Test. All steps were submitted to the following methodology: for each jar, added the leachate, the  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and pH oxidation was adjusted with HCl. Under mechanics stirring (400 rpm) and after 10 seconds of rapid mixing, begins to count the oxidation time. After oxidation, added the alkalizing agent (NaOH) to pH 8.0, followed by a rapid mixing time of 10 seconds (400 rpm). Waited, then, the flocculation time (40 rpm) and, then, the settling time. A sample was collected and analyzes were performed according to the methods recommended by APHA (2005). After each step, was realized analysis of variance (ANOVA) and GT-2 method for defining the best result. The best results, under the conditions of this study were obtained with a  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , molar ratio  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  9, pH of oxidation 2, oxidation time 20 min, flocculation time of 10 min, sedimentation time 15 min, with removal of 67% COD and 93% of true color. The final remaining COD was  $3.84 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  and the true color of the final remnant was 394 uH. Obtained a high removal nitrite (93%), nitrate (69%), total phosphorous (97%), soluble orthophosphate (99.8%) and ammonia (87%). The addition of ferrous sulphate led to an increase in the concentration of total solids in the leachate, since the concentration of Fe contributes to the production of sludge in the process.

**Keywords:** Landfill. Fenton process. Leachate treatment.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Destino dado aos resíduos sólidos nos anos de 1989, 2000 e 2008.....	20
<b>Figura 2.</b> Fluxograma da metodologia utilizada no tratamento do lixiviado.....	35
<b>Figura 3.</b> Jar Test da marca PoliControl, apto a conferir gradientes de velocidade máximos de $1000\text{ s}^{-1}$ .....	36
<b>Figura 4.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) na Etapa I.....	43
<b>Figura 5.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa I.....	44
<b>Figura 6.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) na Etapa II.....	46
<b>Figura 7.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa II.....	47
<b>Figura 8.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa III.....	48
<b>Figura 9.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) na Etapa III.....	49
<b>Figura 10.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa IV.....	51
<b>Figura 11.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) na Etapa IV.....	51
<b>Figura 12.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) na Etapa VI.....	54
<b>Figura 13.</b> Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa VI.....	54
<b>Figura 14.</b> Lixiviado bruto e lixiviado tratado.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificações dos lixiviados relacionados à idade do aterro.....	22
<b>Tabela 2.</b> Característica do lixiviado de aterros sanitários no Brasil.....	22
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de controle e os respectivos valores que foram utilizados nos ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação.....	36
<b>Tabela 4.</b> Dosagens de $\text{Fe}^{2+}$ e de $\text{H}_2\text{O}_2$ que foram testadas na Etapa I.....	38
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros que foram analisados e o seu respectivo método (APHA, 2005).....	40
<b>Tabela 6.</b> Resultados referentes à definição da dosagem do reagente de Fenton (ETAPA I).....	42
<b>Tabela 7.</b> Resultados referentes à definição da razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (ETAPA II).....	45
<b>Tabela 8.</b> Resultados referentes à definição do pH de oxidação (ETAPA III).....	48
<b>Tabela 9.</b> Resultados referentes à definição do tempo de oxidação (ETAPA IV).....	50
<b>Tabela 10.</b> Resultados referentes à definição do tempo de floculação (ETAPA V).....	52
<b>Tabela 11.</b> Resultados referentes à definição do tempo de sedimentação (ETAPA VI).....	53
<b>Tabela 12.</b> Caracterização do lixiviado bruto e do lixiviado tratado.....	56
<b>Tabela A.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa I.....	65
<b>Tabela B.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa I.....	65
<b>Tabela C.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa II.....	65
<b>Tabela D.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa II.....	65
<b>Tabela E.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa III.....	66

<b>Tabela F.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa III.....	66
<b>Tabela G.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa IV.....	66
<b>Tabela H.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa IV.....	66
<b>Tabela I.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa V.....	67
<b>Tabela J.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa V.....	67
<b>Tabela L.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa VI.....	67
<b>Tabela M.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa VI.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV: Ácidos graxos voláteis

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono

CV: Coeficiente de variação de Pearson

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

e<sup>-</sup>: Elétron

E<sup>o</sup>: Potencial padrão de redução

Eq.: Equação

EXTRABES: Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários

Fe: Ferro

Fe<sup>2+</sup>: Íon ferroso

Fe<sup>3+</sup>: Íon férrico

Fe(OH)<sub>3</sub>: Hidróxido de ferro (III)

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: Sulfato Ferroso heptahidratado

FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis

H<sup>+</sup>: Íon hidrônio

HCl: Ácido clorídrico

H<sub>2</sub>O: Água

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Peróxido de hidrogênio

HO<sub>2</sub><sup>o</sup>: Radical hidroperoxila

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: Ácido fosfórico

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

k: Velocidade de reação

MT: Mato Grosso

N: Nitrogênio

NaOH: Hidróxido de sódio

NBR: Norma brasileira de referência

NTK: Nitrogênio total Kjeldahl

O<sub>2</sub>: Gás oxigênio

O<sub>3</sub>: Ozônio

•OH: Radical hidroxila

OH<sup>-</sup>: Íon hidroxila

PB: Paraíba

pH: Potencial hidrogeniônico

POA: Processos Oxidativos Avançados

PROSAB: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

PVC: Policloreto de polivinila

rpm: Rotação por minuto

RSU: Resíduos sólidos urbanos

s: Desvio-padrão

ST: Sólidos totais

STV: Sólidos totais voláteis

TiO<sub>2</sub>: Dióxido de titânio

UEPB: Universidade Estadual da Paraíba

US: Ultrassonografia

UV: Radiação ultravioleta

$\bar{X}$ : Média

X<sub>i</sub>: Menor valor

X<sub>s</sub>: Maior valor

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>19</b>
2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	19
2.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO.....	23
2.3 PROCESSO FENTON .....	27
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO .....	34
3.2 LIXIVIADO.....	34
3.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO, COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO.....	34
3.3.1 ETAPA I: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM DO REAGENTE DE FENTON ..	37
3.3.2 ETAPA II: DEFINIÇÃO DA RAZÃO MOLAR $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ .....	38
3.3.3 ETAPA III: DEFINIÇÃO DO pH DE OXIDAÇÃO.....	38
3.3.4 ETAPA IV – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO .....	39
3.3.5 ETAPA V – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE FLOCULAÇÃO.....	39
3.3.6 ETAPA VI – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO .....	39
3.3.7 ETAPA VII – TRATAMENTO DO LIXIVIADO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS.....	40
3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>42</b>
4.1 ETAPA I: DEFINIÇÃO DA DOSAGEM DO REAGENTE DE FENTON .....	42
4.2 ETAPA II: DEFINIÇÃO DA RAZÃO MOLAR $H_2O_2/Fe^{2+}$ .....	45
4.3 ETAPA III: DEFINIÇÃO DO pH DE OXIDAÇÃO.....	47
4.4 ETAPA IV – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO .....	50
4.5 ETAPA V – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE FLOCULAÇÃO.....	52
4.6 ETAPA VI – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO .....	53
4.7 ETAPA VII – TRATAMENTO DO LIXIVIADO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS.....	55
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>59</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>64</b>

<b>APÊNDICE A.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa I.....	65
<b>APÊNDICE B.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa I.....	65
<b>APÊNDICE C.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa II.....	65
<b>APÊNDICE D.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa II.....	65
<b>APÊNDICE E.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa III.....	66
<b>APÊNDICE F.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa III.....	66
<b>APÊNDICE G.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa IV.....	66
<b>APÊNDICE H.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa IV.....	66
<b>APÊNDICE I.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa V.....	67
<b>APÊNDICE J.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa V.....	67
<b>APÊNDICE L.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa VI.....	67
<b>APÊNDICE M.</b> Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa VI.....	67

## 1 INTRODUÇÃO

O Lixiviado, gerado em aterros de resíduos sólidos urbanos, é um líquido resultante da interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica de resíduos e da infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos. Apresenta cor escura e alto potencial de contaminação para o solo e às águas superficiais e subterrâneas, além disso, tem composição variada dependendo da idade do aterro sanitário, do grau de estabilização e características do material sólido aterrado e do regime de chuvas. No geral, possui como características altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica e compostos orgânicos de difícil degradação, tais como substâncias húmicas e fúlvicas, requerendo, portanto, tratamentos específicos que reduzam sua carga tóxica e poluidora (CASTRO *et al.*, 2012).

Já que o lixiviado representa um fator de risco para o ambiente e à saúde humana, deve ser submetido a tratamento adequado antes de ser lançado no ambiente. O tipo de tratamento representa um dos principais temas para ser defrontado na fase de concepção, construção e gestão de um aterro sanitário.

As características construtivas do aterro sanitário permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o gás do aterro e o lixiviado (POVINELLI *et al.*, 2009).

Novas tecnologias têm sido estudadas no Brasil e no mundo com o objetivo de minimizar os efeitos tóxicos causados por componentes desse efluente. Os processos biológicos são o tratamento mais usual para lixiviados de aterro sanitário, mas têm se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação, principalmente, no caso de lixiviados de aterro sanitário estabilizados. Uma alternativa para esse tipo de lixiviado são os tratamentos baseados em processos químicos capazes de promover a degradação ou, até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, podendo haver a combinação com processos biológicos (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Dentre os processos químicos, o processo oxidativo avançado tem despertado interesse científico para tratamento de lixiviados por envolver geração de radicais hidroxilas, que têm um potencial de redução muito elevado, permitindo a rápida degradação de grande variedade de compostos orgânicos e, na grande

maioria, possibilitando a sua completa mineralização à forma não tóxica, como gás carbônico e água.

O processo Fenton vem sendo extensivamente estudado nos últimos anos e tem sido considerado a técnica de melhor custo-benefício entre os processos oxidativos avançados. Neste processo, o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é empregado para geração de radicais hidroxilas, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, para produzir a alta taxa de radical requerida. A reação ocorre em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua menor complexidade operacional em relação a outras técnicas de processo oxidativo avançado, como os processos fundamentados em ozônio e radiação ultravioleta. (MORAIVA *et al.*, 2011).

Devido a diferentes características de cada efluente a ser tratado, para a obtenção de maiores remoções no tratamento baseado no processo oxidativo avançado, é fundamental a otimização do processo através de seus parâmetros operacionais.

Portanto, este trabalho teve por objetivo otimizar os parâmetros operacionais do processo Fenton para tratamento de lixiviado, visando à remoção de matéria orgânica e cor. Para maximizar tal remoção, os parâmetros operacionais otimizados foram: dosagem de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $H_2O_2$ , razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , pH de oxidação, tempo de oxidação, tempo de floculação e tempo de sedimentação.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

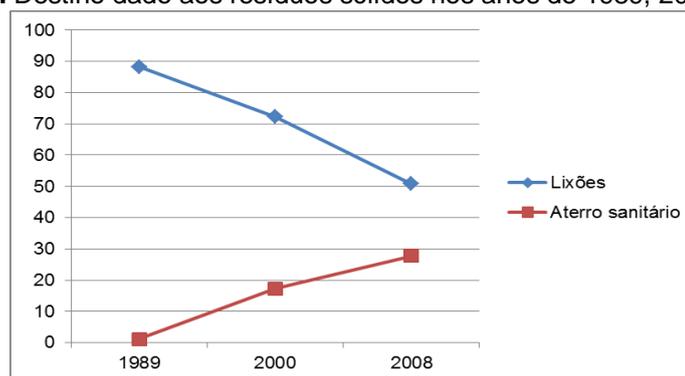
Um dos maiores desafios com que se defronta a sociedade é a geração excessiva e a disposição final ambientalmente segura dos resíduos sólidos. A disposição inadequada destes resíduos causam impactos ambientais, tais como: degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos, catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (JACOBI *et al.*, 2011).

Segundo a ABNT, NBR 8419/1992 o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou intervalos menores, se for necessário.

Entretanto, o aterro sanitário requer preocupações cotidianas no que se refere às medidas de proteção do ambiente local e próximo. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o gás do aterro e o lixiviado. Entretanto, minimizar não é sinônimo de eliminar, de modo que o aterro por si só não consegue resolver todos os problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos (POVINELLI *et al.*, 2009).

Observa-se na Figura 1, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008 do IBGE, que nos últimos anos o destino dado ao resíduo sólido tem alcançado mudanças positivas.

**Figura 1.** Destino dado aos resíduos sólidos nos anos de 1989, 2000 e 2008.



Fonte: dados do IBGE.

Em 1989, os lixões representavam o destino final de resíduos sólidos em 88,2% dos municípios; em 2000, o índice caiu para 72,3%, chegando aos 50,8%, em 2008. Os aterros sanitários, medida mais adequada para o despejo do resíduo sólido, saltaram de 1,1%, em 1989, para 17,3%, em 2000, e 27,7%, em 2008. As regiões que mais destinam seus resíduos sólidos aos lixões, segundo dados de 2008, são Nordeste (89,3%) e Norte (85,5%). Já as regiões Sudeste e Sul apresentaram os menores percentuais: 18,7% e 15,8%, respectivamente.

A substituição dos lixões por aterros sanitários de 2008 até o presente momento, provavelmente, deve ter aumentado, já que a Política Nacional de Resíduos Sólidos, criada pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, obriga a substituição de lixões por aterros, e possui como prazo máximo para o referido procedimento o ano de 2015.

A NBR 10005 (ABNT, 2004) define lixiviação como processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Os lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos (RSU) são resultado da interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica desses resíduos e da infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos. Conseqüentemente, o fator determinante na vazão de lixiviados de um aterro sanitário é o volume de águas pluviais infiltradas, enquanto o fator determinante das características físicas, químicas e microbiológicas do lixiviado são as características dos resíduos aterrados (LANGE *et al.*, 2009).

A composição do lixiviado depende do tipo de resíduo, quantidade de precipitação, hidrologia local, compactação dos resíduos, a interação do lixiviado

com o meio ambiente, operação e idade do aterro sanitário. A escolha do método de tratamento baseia-se essencialmente sobre a composição e propriedades do lixiviado (UMAR *et al.*, 2010).

O lixiviado, portanto, contém componentes orgânicos e inorgânicos, mas também outras substâncias tóxicas, provenientes do recebimento de resíduos industriais, ou mesmo perigosas de maneira inadvertida nos aterros. Essas substâncias perigosas que eventualmente existem na massa de resíduos sólidos podem causar danos ambientais se atingirem o lençol freático ou as águas superficiais, além de serem prejudiciais em caso de emissões de gases voláteis para a atmosfera. Esses efeitos danosos podem se estender à comunidade animal e vegetal e aos seres humanos que dela dependem. Além disso, sabe-se que o lixiviado contém altas concentrações de nitrogênio amoniacal e que desse fato provêm vários problemas. Os efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal, quando descartados em cursos d'água sem prévio tratamento, podem estimular o crescimento de algas, provocar depleção do oxigênio dissolvido e serem tóxicos à biota do ecossistema aquático (LANGE *et al.*, 2009).

Zamora *et al.* (2005) descrevem que os lixiviados podem conter grandes quantidades de matéria orgânica recalcitrante, em que as substâncias húmicas representam um importante grupo, bem como nitrogênio amoniacal, metais pesados, cloretos de sais orgânicos e inorgânicos, entre outros. Em geral, os lixiviados provenientes de lixo doméstico de aterro recente têm altos valores de DBO<sub>5</sub> e, conseqüentemente, uma DQO ainda maior.

Um exemplo do risco ambiental que o lixiviado acarreta foi descrito por Laureano e Shiraiwa (2008), os quais, por meio de estudo geofísico no aterro sanitário de Cuiabá-MT, verificaram altas possibilidades de contaminação do subsolo por lixiviado, mesmo com a impermeabilização da parte inferior do aterro.

A contaminação provocada pelo lixiviado é capaz de provocar câncer, doenças genéticas, esterilidade, doenças cardíacas e outros efeitos crônicos. Esses efeitos podem ser súbitos ou demorar décadas para se manifestarem (CASTILHOS JR., 2006)

Na Tabela 1 pode ser observada a classificação dos lixiviados relacionados à idade do aterro.

**Tabela 1.** Classificações dos lixiviados relacionadas à idade do aterro

Variáveis	Recente	Intermediário	Antigo
Idade (ano)	< 5	5-10	> 10
pH	6,5	6,5,-7,5	>7,5
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	> 10000	4000-10000	< 4000
DBO <sub>5</sub> /DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	> 0,3	0,1-0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % ácidos graxos voláteis (AGV)	5-30 % AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	baixo-média		Baixa
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: FREITAS, 2009.

Na Tabela 2 são apresentadas as características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil.

**Tabela 2.** Característica do lixiviado de aterros sanitários no Brasil.

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	750 – 11400	750 – 7100	69
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	< 20 – 30000	< 20 – 8600	75
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	190 – 80000	190 – 22300	83
N-NTK (mg.L <sup>-1</sup> )	80 – 3100	–	–
N-Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	0,4 – 3000	0,4 – 1800	72
Sólido Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	3200 – 21900	3200 – 14400	79

FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Fonte: SOUTO e POVINELLI, 2007.

Atesta-se que a composição dos lixiviados pode variar de um local para outro, assim como, em um mesmo local em diferentes épocas do ano, não podendo ser lançado diretamente num corpo receptor porque suas características físico-químicas lhe conferem um elevado potencial poluidor.

A biodegradabilidade do lixiviado varia com o tempo e pode ser determinada pela variação da razão DBO<sub>5</sub>/DQO. Em aterros jovens, a razão DBO<sub>5</sub>/DQO fica em torno de 0,3 a 0,6. Em aterros mais velhos, esta razão varia, geralmente, entre 0,05 e 0,1. Os lixiviados com índices de biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO) superiores a

0,3, são efetivamente tratados por processos biológicos; entretanto, para lixiviados de aterros antigos, estes tratamentos não são suficientes (DACANAL *et al.*, 2010).

Visto que o lixiviado representa um fator de risco para o ambiente e à saúde humana, deve ser submetido a um tratamento adequado antes de ser lançado no ambiente.

## 2.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Para o licenciamento ambiental dos aterros sanitários é necessário um sistema de tratamento de efluentes que atinja os padrões exigidos pela legislação. Para atender esta demanda das prefeituras, considerando os problemas no tratamento por processos biológicos e físico-químicos convencionais, é necessária a busca de alternativas de tratamento eficientes dentro de um padrão de sustentabilidade técnica e econômica (LANGE *et al.*, 2006).

Novas tecnologias têm sido estudadas no Brasil e no mundo com o objetivo de minimizar os efeitos tóxicos causados por componentes desse efluente. As alternativas mais conhecidas de tratamento de lixiviado são as seguintes: remoção de amônia por aeração mecânica, adsorção em carvão ativado; processos com membrana (osmose inversa); evaporação; aspersão sobre o solo; coagulação/floculação, sedimentação ou flotação; oxidação química; processos fotoeletrolíticos; lagoas anaeróbias e lagoas facultativas; tratamento conjunto em estação de tratamento de esgoto; recirculação; tratamento em leito de vermicomposto; processos biológicos aeróbios e/ou anaeróbios; banhados construídos (BIDONE, 2007).

A escolha da tecnologia de tratamento mais adequada deve levar em consideração a característica físico-química do lixiviado, a eficiência que se almeja, além de outras especificidades (BASSANI, 2010).

Os processos biológicos são os mais empregados no tratamento de lixiviados. Mas, geralmente, ocorrem dificuldades ao utilizar tratamentos biológicos para lixiviado por causa da vazão e carga orgânicas muito variáveis, necessidade de uma grande área para implantação, baixa eficiência para lixiviado estabilizado ou pouco

biodegradável, e muitas vezes o efluente não se enquadra nos padrões estabelecidos pela legislação (LANGE et al., 2006).

Os métodos biológicos são tipicamente aplicados para tratamento de lixiviados jovens, caracterizados por elevada razão  $DBO_5/DQO$  e compostos orgânicos de baixa massa molecular. No entanto, tais métodos não são eficazes para o tratamento de lixiviados maduros, devido à sua baixa razão  $DBO_5/DQO$  e altas concentrações de elevada massa molecular orgânico refratário (DENG, 2007). Por isso, essa forma de tratamento deve sempre vir acompanhada de outras tecnologias de tratamento.

As lagoas de estabilização são largamente aplicadas no Brasil para o tratamento dos lixiviados de aterros sanitários, principalmente, devido às condições climáticas favoráveis e disponibilidade de área territorial. Vários fatores contribuem para tornar o tratamento em lagoas uma opção interessante para esse tipo de efluente, tais como: apresentam baixo custo de implantação e manutenção; podem operar em condições de flutuações das cargas aplicadas; conseguem remover compostos orgânicos, nitrogênio, fósforo e microrganismos patogênicos. Utiliza-se com grande frequência sistemas de lagoas em série (anaeróbias, facultativas, maturação), nas quais ocorre a remoção da matéria orgânica e inorgânica dos lixiviados, pela ação conjugada das bactérias e do fitoplâncton. Estudos realizados relatam, no entanto, as dificuldades que os sistemas de lagoas apresentam na remoção dos compostos refratários, causadores de elevada demanda química de oxigênio (DQO), e na remoção de amônia, apresentando, geralmente, concentrações finais efluentes superiores àquelas exigidas pelos órgãos ambientais (MARTINS et al., 2010).

Os processos físico-químicos foram aplicados com sucesso para a remoção de substâncias recalcitrantes (taxa de biodegradação baixa) do lixiviado estabilizado ou aperfeiçoar o lixiviado biologicamente pré-tratado.

Nesse contexto, o pós-tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação pode ser uma alternativa para a remoção de compostos indesejáveis, como os recalcitrantes e os de difícil biodegradação, que não foram removidos pelo tratamento de natureza biológica, visando, principalmente, à remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e cor a níveis satisfatórios para, posteriormente, ser lançado no ambiente (CASTRO et al., 2012). No entanto, métodos de tratamento de lixiviados convencionais, tais como a coagulação,

floculação e sedimentação, sofrem a desvantagem de capital elevado, custo do equipamento da planta, os requisitos de energia e o uso frequente de aditivos químicos (XIE *et al.*, 2010).

Felici (2010), utilizando lixiviado proveniente do aterro controlado de resíduos sólidos urbanos de Londrina, verificou que o uso combinado do processo biológico de lodo ativado em batelada e físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação apresentou remoções de 98 e 80,9%, respectivamente, para a variável cor verdadeira e DQO no tratamento. Entretanto, a velocidade de sedimentação encontrada não se mostrou aplicável à escala real, sendo necessário obter uma alternativa para aumentar a velocidade e, conseqüentemente, reduzir o tempo de sedimentação.

No tratamento por ozonização, por ser fortemente oxidante ( $E_o = 2,08$  V), o ozônio consegue reagir com uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos e organometálicos, por promover a quebra de duplas ligações carbono-carbono e originar subprodutos de menor peso molecular, muitas vezes, mais biodegradáveis que seus antecessores (MONACO, 2006). Portanto, o processo de ozonização é eficiente para a remoção de cor do lixiviado, além de aumentar a sua biodegradabilidade (razão  $DBO_5/DQO$ ), mas não é tão efetivo na remoção de carbono orgânico total e amônia. As desvantagens do processo de ozonização se referem ao seu alto custo, do ozônio ter que ser gerado "in situ", da impossibilidade de se ter ozônio em água por um período longo e de não ocorrer à oxidação a  $CO_2$  e  $H_2O$  de certos compostos (FERREIRA *et al.*, 2005).

Segundo Ferreira *et al.* (2005), os processos de filtração que utilizam membranas para o tratamento do lixiviado, apresentam as seguintes desvantagens: problemas relacionados a eventuais limpezas da membrana, para aumentar a sua vida útil, disposição de corrente concentrada gerada, além do custo elevado das membranas.

Processos oxidativos avançados (POA) têm sido propostos nos últimos anos como uma alternativa eficaz para a mineralização dos produtos orgânicos recalcitrantes presentes em águas residuais e lixiviados de aterro sanitário (XIE *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POA) envolvem a geração de radicais hidroxilas ( $\cdot OH$ ), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres formados atacam o composto

orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAIVA *et al.*, 2011).

Os processos oxidativos podem ser considerados como tecnologias limpas, isto porque na oxidação não há transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são o  $\text{CO}_2$  e a  $\text{H}_2\text{O}$  (FERREIRA *et al.*, 2005).

Certo número de sistemas pode ser denominado como POA e a maioria deles utilizam: uma combinação de dois oxidantes ( $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), catalisador mais oxidante ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), oxidante mais irradiação ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ), oxidante mais fóton-catalisador ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$ ), oxidante mais ultrassonografias ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{US}$ ). Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos com irradiação ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ,  $\text{US}$ ,  $\text{UV} / \text{US}$ , feixe de elétrons,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (foto-Fenton)), sistemas homogêneos, sem irradiação ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (Fenton)), sistemas heterogêneos com irradiação ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), e em sistema heterogêneo sem irradiação (eletro-Fenton)). Os processos homogêneos são os mais empregados por possuir transferência de massa, e, portanto, favorecer a rápida degradação dos poluentes (UMAR *et al.*, 2010).

Entre os processos oxidativos avançados, a oxidação utilizando o reagente de Fenton é muitas vezes considerada o melhor método para tratamento de efluentes contendo compostos refratários e tóxicos (XIE *et al.*, 2010).

Estudos realizados pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) percorreram diversas técnicas de tratamento físico-químico: precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de Fenton, sendo que os melhores resultados foram obtidos com o processo de coagulação/floculação e oxidação com reagente de Fenton. Na filtração direta, a floculação e a retenção de impurezas ocorrem no próprio filtro, aspecto que limita sua aplicação ao tratamento de águas com baixa concentração de sólidos, entre outras características (AMORIM *et al.*, 2009).

Novelo *et al.* (2009), comparou quatro tratamentos físico-químicos para o tratamento de lixiviado: coagulação – floculação, flotação, adsorção e oxidação utilizando Fenton. Os processos de coagulação – floculação, que envolve a remoção de partículas em suspensão por adição de produtos químicos (coagulantes), ambos

não foram eficientes. Verificou-se que lixiviado de aterros sanitários têm baixas concentrações de sólidos em suspensão, o que explica a baixa eficiência de remoção. O processo de adsorção pode eliminar ambos os sólidos suspensos e dissolvidos, no entanto, o processo de adsorção é caro devido à regeneração do carvão ativado. O processo de oxidação de Fenton foi o processo mais eficiente entre todos os testados neste estudo.

Portanto, vários métodos de tratamento de lixiviado são propostos, destacando-se o processo Fenton uma etapa primordial na busca de redução da carga poluente desses efluentes.

### 2.3 PROCESSO FENTON

Dentre os processos oxidativos avançados, o processo Fenton tem despertado grande interesse nos últimos anos, tendo em vista esta alta eficiência para gerar radicais hidroxilas através da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{Fe}^{2+}$ , em condições ácidas (Equação 1) (ZAMORA *et al.*, 2005):



Este método fundamenta-se na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante ( $E = 2,73 \text{ V}$ ) e pode promover a degradação de vários compostos orgânicos tóxicos e persistentes, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e com maior potencial de contaminação (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010).

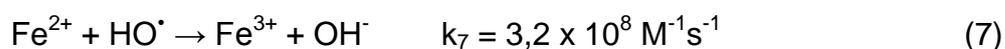
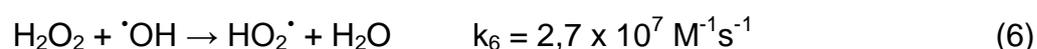
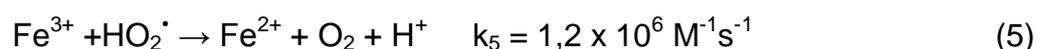
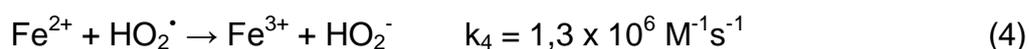
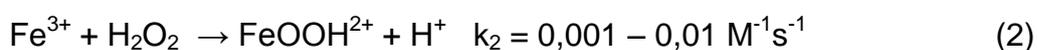
A reação de Fenton foi observada pela primeira vez por Fenton (1984) e é baseada numa transferência de elétrons entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e um íon de metal, tal como o sulfato ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), o qual atua como um catalisador. É um método econômico por não ter necessidade de energia necessária para os dispositivos como em outros processos oxidativos avançados (ozonizadores, lâmpadas UV, e ultrassons) (LOPEZ *et al.*, 2004).

O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo. Ele é empregado para a geração de radicais hidroxilas, espécie chave para a oxidação de compostos orgânicos. Entretanto, é necessária a adição de ativadores como sais ferrosos (MORAIVA *et al.*, 2011).

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros processos oxidativos avançados, pois utiliza um catalisador de baixo custo, o sulfato ferroso, que é resíduo de indústrias de produção de aço. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação aos processos de ozonização e utilizando radiação ultravioleta (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Geralmente, o processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios (LANGE *et al.*, 2006), que são: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação, e precipitação.

Os íons férricos formados podem decompor  $H_2O_2$  cataliticamente a  $H_2O$  e  $O_2$ , cujos passos são dependentes do pH, como exposto nas Equações 2 - 7, formando também íons ferrosos e radicais (NOGUEIRA *et al.*, 2007):



No processo Fenton, a proporção em massa de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  é muito importante em termos de custo global e eficiência do processo. O excesso ou falta de qualquer um destes dois reagentes resulta na ocorrência de reações eliminadoras através de equações (6) e (7) (LOPEZ *et al.*, 2004).

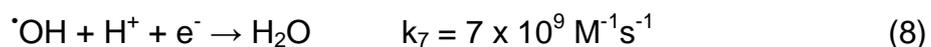
Conforme visto na Equação 6, o  $H_2O_2$  pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ), o qual apresenta um menor potencial de redução ( $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ ) que  $\bullet OH$  ( $E^\circ = 2,73 \text{ V}$ ), prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de  $H_2O_2$ , pois, neste caso, a concentração de  $Fe^{2+}$  no meio é baixa em relação à de  $Fe^{3+}$ , uma

vez que a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 2) é muito mais lenta que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 1) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O pH é um dos principais fatores que limitam a performance do processo Fenton. Ela afeta a eficiência do ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2005).

O ajuste de pH é necessário, pois a reação deve se dar em meio ácido em virtude de vários fatores como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes empregados, tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido evitando a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (LANGE *et al.*, 2006).

De acordo com Nogueira *et al.* (2007), abaixo de pH 2,0, a velocidade de degradação diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de íon  $\text{H}^+$  podem sequestrar radicais hidroxilas, como se observa na Equação 8:



Valores de pH até 4,0 são considerados como ideais para as reações do tipo Fenton, uma vez que valores de pH mais alto podem diminuir a eficiência de oxidação do reagente de Fenton, devido à formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Em relação ao pH de coagulação, o ideal é um pH alcalino, no qual o pH 8, de acordo com a literatura (Deng, 2007; Zhang *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2010; entre outros) é o mais utilizado. Acontece a coagulação porque em pH alcalino ocorre a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$ , como se verifica na Equação 9:



Esta espécie,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação dos radicais hidroxila. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção destes radicais (SILVA, 2009).

A coagulação/floculação – que apresenta relação direta com o desempenho da sedimentação – objetiva a aglomeração de impurezas, que se encontram em suspensão e dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por sedimentação ou filtração. Este fenômeno de aglomeração ocorre pela neutralização das forças elétricas superficiais, anulação das forças repulsivas (coagulação) e aglomeração dos colóides “descarregados”, até a formação de flocos que sedimentam a uma velocidade adequada. Esta aglomeração é facilitada pela agitação suave, porém, suficiente para facilitar o contato dos flocos uns com os outros (GIRARDI, 2009).

A eficiência da coagulação química-floculação-sedimentação depende das características do líquido a ser tratado e sofre os efeitos do tipo e da dosagem de coagulante utilizados, do pH de coagulação, do tempo e do gradiente de velocidade de mistura rápida e de floculação, entre outros (DI BERNARDO *et al.*, 2005).

A coagulação química é realizada, geralmente, com a adição de um sal à base de ferro ou alumínio. O Teste de Jarro é ainda o ensaio mais largamente utilizado no controle da coagulação/floculação. Estes ensaios devem reproduzir, da melhor maneira possível, as condições de projeto da coagulação/floculação, no que diz respeito ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento do “Jar Test” pode realizar até seis testes ao mesmo tempo, o que possibilita uma comparação imediata e avaliação da melhor dosagem de coagulante e floculante a ser usada no processo, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação e a qualidade do líquido clarificado (SILVA, 2009).

Então, dentre os fatores que influenciam no desempenho do processo Fenton, destacam-se: dosagem dos reagentes, relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, tempo de reação e pH do meio.

Umar *et al.* (2010), avaliaram as tendências no uso de Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton para o tratamento do lixiviado. A reação de Fenton provou ser uma das melhores técnicas para o tratamento de lixiviados do aterro devido às suas vantagens ambientais e econômicas. O reagente de Fenton foi utilizado com sucesso para mineralizar ampla gama de componentes orgânicos presentes no lixiviado, particularmente, aqueles recalcitrantes à degradação biológica.

Xie *et al.* (2010), estudaram uma série de processos por biofiltro e oxidação com reagente de Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro estabilizado. A condição ideal para a oxidação de Fenton foi selecionado para ser um pH inicial 5,

uma dose de 0,01 e 0,02 mol.L<sup>-1</sup> de FeSO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, e uma duração de 3 horas. A remoção de DQO chegou a 58,6 %, e a razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi gerado entre 0,05 e 0,20. O tratamento subsequente por um biofiltro embalado com escória reduz a DQO e o nitrogênio amoniacal para menos de 100 e 25 mg/L, respectivamente. Um experimento em escala piloto realizado in situ demonstra que esta série de processos exibe uma alta eficiência na remoção de poluentes do lixiviado maduro, e é viável para a aplicação.

Salem *et al.* (2012), avaliaram a ozonização combinada ao processo de Fenton (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), no tratamento do lixiviado de aterro estabilizado. A eficácia da razão molar do reagente de Fenton, a concentração dos reagentes de Fenton, a variação do pH, e o tempo de reação foram avaliados sob condições operacionais ideais. Durante 90 minutos de ozonização utilizando uma razão molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] de 1, a uma concentração de 0,05 mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,05 mol/L de Fe<sup>2+</sup> com um pH 7, foram encontrados remoções de DQO, cor e nitrogênio amoniacal de 65 %, 98 % e 12 %, respectivamente. A remoção máxima de nitrogênio amoniacal foi de 19% em 150 min. Para avaliar a eficácia, os resultados obtidos no tratamento de lixiviados estabilizados foram comparados aos obtidos a partir de outros processos de tratamento, tais como ozônio isoladamente; a reação de Fenton isoladamente; bem como o combinado de Fenton e ozônio. O método combinado (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) alcançou maiores eficiências para as remoções de DQO, cor e nitrogênio amoniacal em comparação a outras aplicações estudadas.

Lak *et al.* (2012), analisaram a eficácia do processo de Fenton no tratamento de lixiviados de aterros municipais, como pré ou pós- tratamento. Verificou-se que a interação inicial entre o pH e a dosagem de Fe<sup>2+</sup> tem um efeito significativo na remoção de DQO. Embora, a razão molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] ótima fosse independente da dosagem do íon ferroso. As condições ótimas para a máxima remoção de DQO com 50,76 % para os parâmetros de pH inicial, razão molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>], dosagem Fe<sup>2+</sup>, pH de coagulação e tempo de oxidação foram encontrados: 5,8, 8,0, 22,5 mg/L, 8,7 e 30 min, respectivamente .

Gotvajn *et al.* (2011), avaliaram o tratamento oxidativo utilizando o processo Fenton para lixiviado de aterro municipal como uma alternativa para processo biológico. A oxidação foi realizada em diferentes proporções molares (M(Fe<sup>2+</sup>)/M(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi 1/1; 1/3.3; 1/6.6 e 1/13.3) e várias temperaturas (20 - 45 °C), assegurando uma boa remoção de compostos orgânicos (80 % de DQO), bem como

outros poluentes e toxicidade ligeiramente reduzida, mas os limites de efluentes nem sempre foram atendidos. Concluíram, então, que o processo Fenton não poderia substituir o SBR (reator em batelada sequencial) em uma estação de tratamento, no entanto, pode ser uma opção viável para o pré-tratamento do lixiviado.

Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) fizeram um estudo comparativo entre dois métodos de pré-tratamento para o lixiviado: a precipitação de estruvita, usando aeração com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , e a oxidação por processo Fenton. A precipitação de estruvita utilizou um elevado teor de magnésio ( $172 \text{ mg.L}^{-1}$ ); e para o tratamento de Fenton, uma alta concentração de ferro ( $56 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A precipitação de estruvita ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $700 \text{ mg.L}^{-1}$ ) removeu 36 % de nitrogênio amoniacal e 24 % de DQO solúvel. O tratamento de Fenton (a pH 3,5) com  $650 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  removeu 66% de DQO solúvel. A razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}_s$  aumentou de 0,63 (lixiviados bruto) a 0,82 (estruvita) e 0,88 (Fenton). A estimativa de custos no total (capital e operacional) para o tratamento de lixiviados indicou que a aeração com precipitação de estruvita seguida de tratamento biológico, seria a opção preferida.

Deng (2007) avaliou a remoção física e oxidativa de compostos orgânicos de lixiviado maduro de aterro sanitário municipal, utilizando o reagente de Fenton. Em seu experimento, obteve uma remoção de DQO de 61% a partir de uma  $\text{DQO}_{\text{inicial}}$  de  $1295 \text{ mg.L}^{-1}$ , resultado obtido com um pH de oxidação 3, razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  3,240 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH de coagulação 8, tempo de floculação de 20 min, adição do reagente de Fenton dividido em 6 etapas e um tempo de sedimentação de 90 min. O diferencial de seu experimento é que o lixiviado bruto foi filtrado para manter a uniformidade da amostra e, após a floculação, a amostra foi submetida a aquecimento em banho-maria durante 30 min a  $50^\circ\text{C}$  para remover qualquer resíduo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução.

Wu *et al.* (2010) analisaram a modelagem das propriedades do processo Fenton para o tratamento de lixiviados de aterros, avaliando a remoção física e oxidativa utilizando a metodologia de superfície de resposta. Os pesquisadores avaliaram e otimizaram os efeitos interativos de três variáveis operacionais: pH inicial e doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Comprovou-se que o pH inicial, dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  teve efeitos significativos na remoção de DQO total, mineralização e remoção de substâncias húmicas devido aos seus respectivos efeitos sobre a remoção de oxidação e coagulação. Os resultados indicaram as condições ótimas: 3,64 de pH inicial, com 100 mM de  $\text{Fe}^{2+}$  e 240 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e um pH de coagulação 8. A

remoção de DQO total, DQO de oxidação e coagulação, mineralização, remoção de substâncias húmicas foram de 71,81 %, 46,22 %, 25,80 %, 63,81 %, 91,53 %, respectivamente.

Cortez *et al.* (2010) analisaram a oxidação do processo Fenton como pós-tratamento de lixiviados dos aterros municipais estabilizados. O efeito de vários parâmetros, tais como: razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , dosagem de  $Fe^{2+}$ , pH inicial e tempo de oxidação, foi estudado. Uma razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  3, uma dosagem de  $Fe^{2+}$  4  $mmol.L^{-1}$ , pH 3, e um tempo de oxidação de 40 min foram encontrados para alcançar melhores performances de oxidação. Nessas condições favoráveis, a remoção de DQO foi de 60,9% e 31,1% para DQO inicial de 93 e 743  $mg.L^{-1}$ , respectivamente (lixiviado diluído e não diluído). A oxidação do processo Fenton também apresentou resultados positivos para a remoção de cor.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

O sistema experimental foi monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, localizada na cidade de Campina Grande-PB, situada na zona do Agreste do Estado da Paraíba, Brasil.

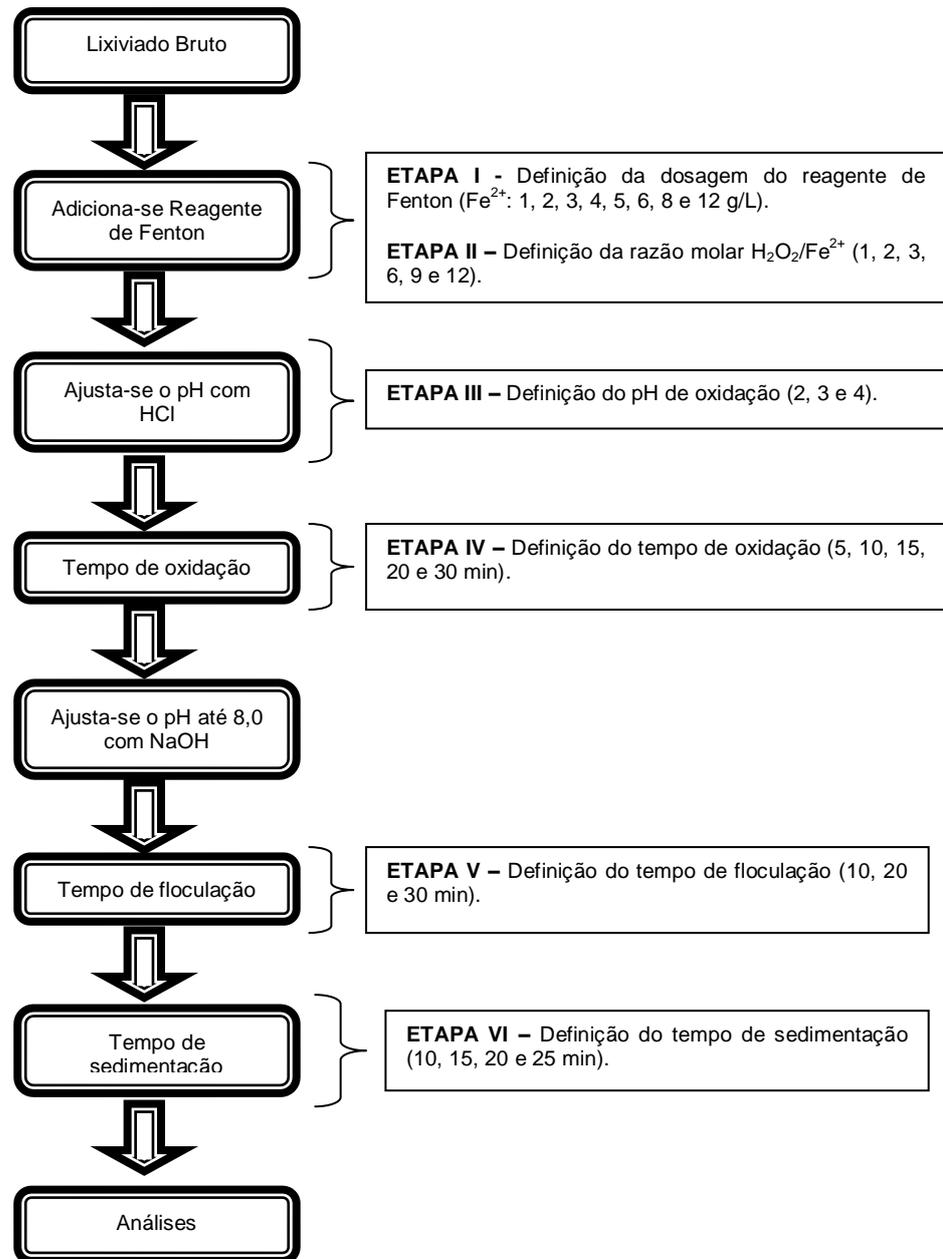
#### 3.2 LIXIVIADO

O lixiviado foi coletado do aterro sanitário localizado no Engenho Mussuré, Distrito Industrial da região metropolitana de João Pessoa-PB, a 5 km da BR-101, onde recebem os resíduos do Consórcio de Desenvolvimento Intermunicipal da Região Metropolitana, constituído pelas cidades: Santa Rita, Bayeux, Cabedelo, Lucena, Conde, Cruz do Espírito Santo e João Pessoa. O lixiviado coletado foi transportado em caminhões tanques para as dependências da EXTRABES e armazenado em reservatórios de PVC.

#### 3.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO, COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

Foram realizados ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação para avaliar a influência da dosagem do reagente de Fenton, razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , pH de oxidação, tempo de oxidação, tempo de floculação e tempo de sedimentação. Para estas determinações, o trabalho foi dividido em sete etapas e o fluxograma da metodologia está apresentado na Figura 2.

**Figura 2.** Fluxograma da metodologia utilizada no tratamento do lixiviado.



Todas as etapas foram submetidas à seguinte metodologia: para cada jarro, adicionou-se o lixiviado, o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (colocado lentamente devido à formação de espuma) e ajustou-se o pH de oxidação com HCl. Sob agitação mecânica (400 rpm) e após 10 segundos de mistura rápida, foi iniciada a contagem do tempo de oxidação. Após a oxidação, adicionou-se o agente alcalinizante (NaOH) até pH 8,0, seguido de um tempo de mistura rápida de 10 segundos (400 rpm). Esperou-se, então, o tempo de floculação (40 rpm) e, posteriormente, o tempo de sedimentação. Foi coletada uma amostra e

realizaram-se as análises de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005). Os parâmetros de controle que foram utilizados se apresentam na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros de controle e os respectivos valores que foram utilizados nos ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação.

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de Mistura rápida	10 segundos
Gradiente médio de mistura rápida	1000 s <sup>-1</sup>
Gradiente médio de oxidação	1000 s <sup>-1</sup>
Gradiente médio de floculação	30 s <sup>-1</sup>
pH de coagulação	8,0

Para realização dos ensaios, foi utilizado um equipamento de *Jar test* da marca PoliControl, apto a conferir gradientes de velocidade máximos de 1000 s<sup>-1</sup> (Figura 3).

**Figura 3.** *Jar Test* da marca PoliControl, apto a conferir gradientes de velocidade máximos de 1000 s<sup>-1</sup>.



Na Etapa I, fixou-se a razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  3, devido a vários resultados encontrados na literatura com esta razão molar, evidenciados nos trabalhos de Deng (2007), Cortez *et al.* (2010), Zhang *et al.* (2006), entre outros.

Também foi fixado o pH de oxidação 2 nas Etapas I e II, uma vez que este valor é o limite mínimo; pois, de acordo com Nogueira *et al.* (2007), abaixo de pH 2,0 a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, já que altas concentrações de íon H<sup>+</sup> podem sequestrar radicais hidroxilas.

Com relação ao pH de coagulação, foi fixado o pH 8 em todas as etapas, porque o pH ideal para a coagulação é um pH alcalino, na qual o pH 8 de acordo com a literatura (Deng (2007), Zhang *et al.* (2005), Wu *et al.* (2010), entre outros) é o mais utilizado.

Nas Etapas I, II e III também foi fixado o tempo de oxidação de 30 min e o tempo de floculação de 20 min (Etapa IV), em virtude de vários resultados encontrados com estes tempos, assim como nos trabalhos de Lange *et al.* (2006), Zhang *et al.* (2005), Lak *et al.* (2012), Deng (2007).

Ao final de cada etapa definiu-se o melhor resultado com um tratamento estatístico, e cada valor adquirido desse resultado foi utilizado nas etapas posteriores.

### 3.3.1 ETAPA I – DEFINIÇÃO DA DOSAGEM DO REAGENTE DE FENTON

Metodologia adotada para realização do experimento: para cada jarro do *Jar Test* adicionou-se 1 L de lixiviado, peróxido de hidrogênio (adicionou-se lentamente devido à formação de espuma – cerca de 25 mL) e sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Ajustou-se o pH até 2,0 com HCl (foram realizadas curvas de titulação para saber a quantidade de HCl a ser adicionada). Sob agitação mecânica a 400 rpm, esperaram-se os 10 segundos de mistura rápida mais 30 minutos do tempo de oxidação. Após este tempo, adicionou-se o NaOH até o pH 8 (foram realizadas curvas de titulação para saber a quantidade de NaOH a ser adicionado), começando o processo de coagulação/floculação. Sob agitação mecânica a 400 rpm esperaram-se os 10 segundos de mistura rápida e, automaticamente, sob agitação mecânica a 40 rpm, o tempo de floculação de 20 min. Por fim, após 10 min de sedimentação, coletou-se uma amostra de 50 mL de cada jarro (para cada dosagem foram realizados 12 ensaios) a fim de submetê-las à centrifugação (5 min a 3400 rpm). Em seguida, análises de DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado e do lixiviado bruto foram realizadas.

As dosagens que foram testadas de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Dosagens de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que foram testadas na Etapa I.

DOSAGEM DE $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{g.L}^{-1}$	DOSAGEM DE $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{g.L}^{-1}$
1	1,83
2	6,65
3	5,48
4	7,31
5	9,13
6	10,96
8	14,61
12	21,92

Nesta Etapa foi fixada a razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  em 3, então, a dosagem de peróxido de hidrogênio é igual a três vezes o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton (1). Exemplificando, tem-se: 1 mol de  $\text{Fe}^{2+}$  reage com 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sendo a relação de 34,02/55,85). Sendo assim, uma dosagem de 1  $\text{gFe}^{2+}.\text{L}^{-1}$  corresponde a 1,83  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3 \times 34,02 / 55,85$ ). Seguiu-se o mesmo raciocínio com as demais dosagens.

### 3.3.2 ETAPA II - DEFINIÇÃO DA RAZÃO MOLAR $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Esta etapa consistiu na determinação da razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  a partir da melhor dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  definido na Etapa I, ou seja, fixou-se a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  encontrado na Etapa I e variou-se a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com a razão molar. A metodologia foi a mesma citada na Etapa I; e as razões molares verificadas foram 1, 2, 3, 6, 9 e 12.

### 3.3.3 ETAPA III – DEFINIÇÃO DO pH DE OXIDAÇÃO

A finalidade dessa etapa foi determinar o pH de oxidação a partir da dosagem do reagente de Fenton, definido na Etapa I; e da razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ , definida

na Etapa II. Seguiu-se a mesma metodologia citada na Etapa I, com a qual foram analisados, na presente etapa, o pH 2, 3 e 4.

#### 3.3.4 ETAPA IV – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO

Após definido o pH de oxidação, foram realizados ensaios com os seguintes tempos de oxidação (min): 5, 10, 15, 20 e 30.

Seguiu-se a mesma metodologia citada na Etapa I, exceto, o tempo de oxidação. Todos os ensaios foram feitos com a dosagem do reagente de Fenton definido na Etapa I; razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  encontrada na Etapa II; e o pH de oxidação encontrado na Etapa III.

#### 3.3.5 ETAPA V – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE FLOCULAÇÃO

Nesta etapa consistiu a definição do tempo de floculação, em que foram analisados os tempos de 10, 20 e 30 min.

Os ensaios foram realizados seguindo a mesma metodologia citada na Etapa I, substituindo a dosagem do reagente de Fenton definido na Etapa I, a razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  pela encontrada na Etapa II, o pH de oxidação encontrado na Etapa III e o tempo de oxidação encontrado na Etapa IV.

#### 3.3.6 ETAPA VI – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

Esta etapa teve por objetivo a definição do tempo de sedimentação, na qual, foram analisados os tempos de 10, 15, 20 e 25 min.

Consiste na etapa final de definição dos valores deste trabalho. Logo, seguiu a mesma metodologia citada na Etapa I, sendo os melhores valores encontrados nas Etapas anteriores: dosagem de  $Fe^{2+}$  e razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  encontrados

nas Etapas I e II; o pH de oxidação encontrado na Etapa III; o tempo de oxidação encontrado na Etapa IV; e o tempo de floculação encontrado na Etapa V.

### 3.3.7 ETAPA VII – TRATAMENTO DO LIXIVIADO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS

Após a definição dos melhores resultados (dosagem do reagente de Fenton, razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , pH de oxidação, tempo de oxidação, tempo de floculação e tempo de sedimentação), o lixiviado tratado com estes melhores resultados foi submetido a análises para a sua caracterização; e os seus parâmetros físicos e químicos que foram analisados estão apresentados na Tabela 5. Foram utilizados os métodos preconizados por APHA (2005).

**Tabela 5.** Parâmetros que foram analisados e suas respectivas referências (APHA, 2005).

PARÂMETRO	REFERÊNCIA
Cor verdadeira (uH)	2120 – C
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	5220 – C
Sólidos Totais e Frações (mg.L <sup>-1</sup> )	2540 – B
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	4500 N-NH <sub>3</sub> – B
Nitrato (mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )	4500 N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – B
Nitrito (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )	4500 N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – B
Fósforo e Frações (mg P.L <sup>-1</sup> )	4500 P – E
Ferro (mg Fe.L <sup>-1</sup> )	3500 Fe – B

### 3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados obtidos durante o monitoramento do sistema experimental foram tratados com ferramentas estatísticas. Para os parâmetros físico-químicos, realizou-se comparação múltipla das médias através de análise de variância (ANOVA), no intervalo de confiança de 95%. A hipótese nula (H<sub>0</sub>) foi a não existência de

diferenças significativas entre as médias, ou seja, se o valor da probabilidade calculada ( $p$ ) for menor que 0,05 ( $p_0$ ); ou se  $F_{\text{calculado}}$  for maior que o  $F_{\text{crítico}}$ , rejeita-se  $H_0$ ; caso contrário, aceita-se  $H_0$ . Em caso de diferença significativa, foi utilizado o método GT-2, método gráfico para identificar diferenças significativas entre os tratamentos para a definição dos melhores resultados, conforme Sokal e Rohlf (1981).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ETAPA I – DEFINIÇÃO DA DOSAGEM DO REAGENTE DE FENTON

A Tabela 6 apresenta os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referente à definição da dosagem do reagente de Fenton. O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $16,3 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de 8675 uH.

**Tabela 6.** Resultados referentes à definição da dosagem do reagente de Fenton (ETAPA I).

Dosagem $\text{Fe}^{2+}$ (g/L)	Nº de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	$\bar{X}$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
1	12	9,7 – 11,2	10,4	192,1	1,8	915 – 1575	1168	192,1	16,4
2	12	8,6 – 10,8	9,8	206,9	2,1	694 – 1292	914	206,9	22,6
3	12	7,6 – 9,5	8,7	108,6	1,2	669 – 1009	804	108,6	13,5
4	12	6,5 – 8,4	7,6	292,8	3,9	783 – 1707	1135	292,8	25,8
5	12	5,6 – 7,0	6,0	96,5	1,6	164 – 496	303	96,5	31,8
6	12	5,5 – 7,0	6,5	185,8	2,8	311 – 896	582	185,8	31,9
8	12	3,7 – 6,5	5,0	82,4	1,7	179 – 481	273	82,4	30,2
12	12	0,9 – 2,7	2,1	119,4	5,5	224 - 613	401	119,4	29,8

( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação de Pearson)

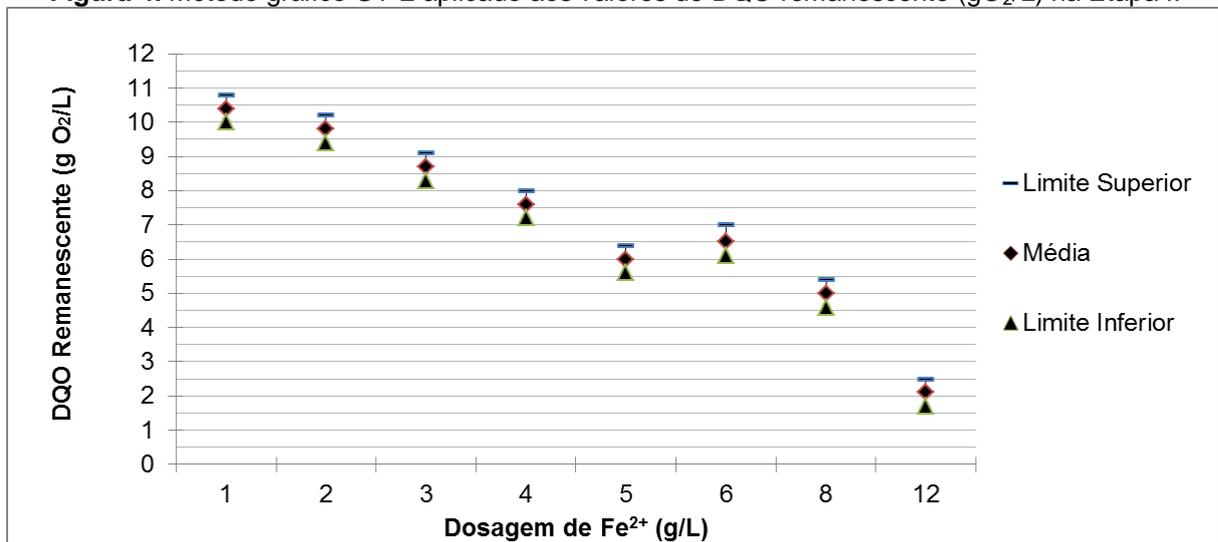
Observa-se na Tabela 6, para a DQO remanescente, a variação dos valores para as dosagens de  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , apresentando coeficientes de variação de Pearson (CV) mais pronunciados que as outras dosagens analisadas: 3,9% e 5,5%, respectivamente. Para a cor verdadeira remanescente, percebe-se a variação dos valores, principalmente, para as dosagens  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (31,8%) e  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (31,9%). Os valores do CV para as outras dosagens foram inferiores, apresentando menor grau de dispersão.

Verifica-se, também, redução na DQO remanescente de acordo com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . De acordo com Villa *et al.* (2007), o aumento da

concentração de ferro aumenta a velocidade da reação de Fenton, fazendo com que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminua rapidamente minimizando o sequestro de radicais hidroxilas.

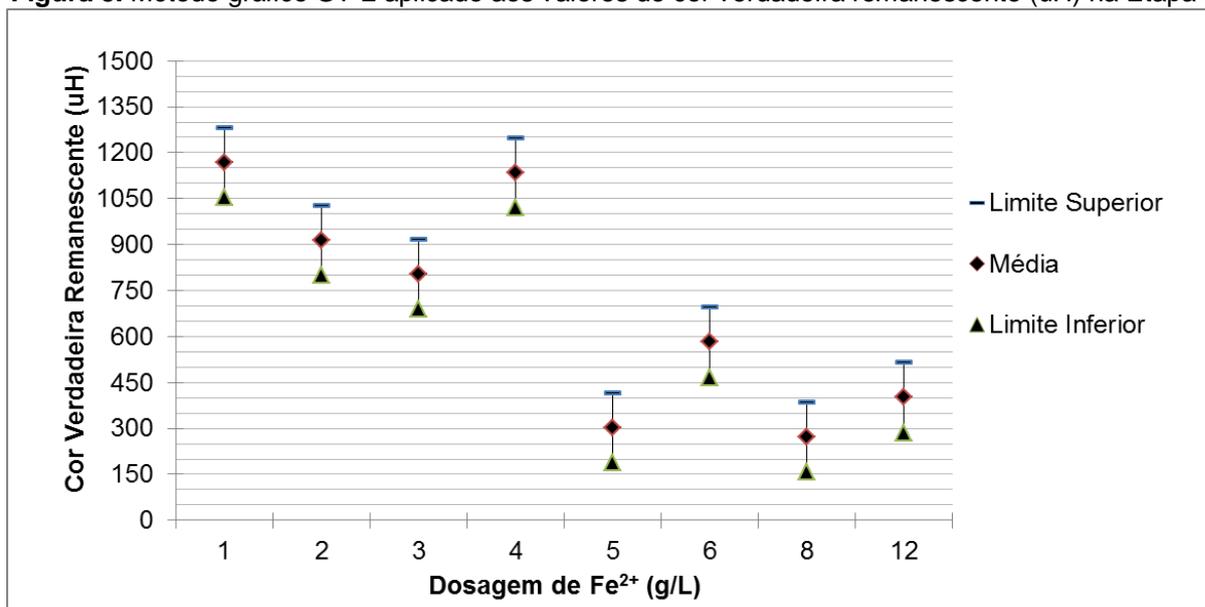
Utilizando comparação múltipla das médias, através de análise de variância (ANOVA), foi verificado que houve diferença significativa tanto em relação à DQO remanescente ( $F_{\text{cal}} = 237,42$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,11$ ) quanto à cor verdadeira remanescente ( $F_{\text{cal}} = 51,47$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,11$ ), sendo necessário aplicar o método gráfico GT-2, conforme Sokal e Rohlf (1981), para demonstrar em que ocorreram as diferenças significativas. Na Figura 4 apresenta-se o gráfico GT-2 para os resultados de DQO remanescente.

**Figura 4.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2/\text{L}$ ) na Etapa I.



Percebe-se, na figura 4, que a dosagem de  $12 \text{ gFe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$  removeu maior quantidade de matéria orgânica, correspondente a 87%. A Figura 5 apresenta o gráfico GT-2 para os resultados de cor verdadeira remanescente.

**Figura 5.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa I.



Em relação à cor verdadeira remanescente (Figura 5), pode-se notar que a dosagem de 8 gFe<sup>2+</sup>.L<sup>-1</sup> foi a que obteve uma maior remoção de cor verdadeira (97%), no entanto, não apresenta diferença significativa com as dosagens 5 e 12 gFe<sup>2+</sup>.L<sup>-1</sup>.

Logo, foi definida a dosagem de Fe<sup>2+</sup> de 5 g.L<sup>-1</sup> para ser utilizada durante as etapas seguintes, por ser a menor dosagem dentre as que obteve maior remoção de cor verdadeira. A DQO remanescente após a oxidação, coagulação/floculação e sedimentação foi reduzida de 16,3 gO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> para 6,0 gO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, e a cor verdadeira remanescente de 8675 uH para 303 uH, apresentando percentuais de remoção de 63% e 96,5%, respectivamente.

Deng (2007) avaliou a remoção física e oxidativa dos compostos orgânicos de lixiviado de aterro municipal estabilizado, utilizando o processo Fenton, no qual, se obteve uma remoção de DQO de 61% com a dosagem de 4,5 gFe<sup>2+</sup>.L<sup>-1</sup> e razão molar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] 3. Observou-se uma dosagem de Fe<sup>2+</sup> menor com uma remoção de DQO próxima à encontrada neste trabalho. Tal resultado pode ser possivelmente explicado, já que em seu trabalho o tempo de oxidação foi de 9 horas e a adição do reagente de Fenton foi gradual (6 etapas), no qual, segundo o autor, o efeito positivo da adição gradual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser por causa de uma redução da alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, impedindo que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sequestre os radicais hidroxilas.

Kochany e Lipczynska-Kochany (2009) também encontraram a concentração de 5 gFe<sup>2+</sup>.L<sup>-1</sup> como a melhor dosagem, com uma remoção de 66% de DQO. Esta

remoção foi obtida com uma razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  19 e pH de oxidação 3,5, sendo, possivelmente, a explicação de uma maior remoção de DQO quando comparada à encontrada nesta etapa.

#### 4.2 ETAPA II - DEFINIÇÃO DA RAZÃO MOLAR $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

A Tabela 7 mostra os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referentes à definição da razão molar  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $14,6 \text{ gO}_2.L^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de 8562 uH.

**Tabela 7.** Resultados referentes à definição da razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  (ETAPA II).

Razão Molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Nº de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ ( $\text{gO}_2/L$ )	$\bar{X}$ ( $\text{gO}_2/L$ )	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
1	12	4,5 – 5,7	5,2	358,5	6,9	1009 – 1678	1208	220,9	18,3
2	12	5,4 – 8,9	6,4	1364,8	21,2	637 – 1494	1072	372,5	34,7
3	12	5,6 – 7,0	6,0	506,5	8,4	164 – 443	294	81,4	27,7
6	12	3,6 – 6,8	5,4	998	18,4	157 – 477	372	110,8	29,8
9	12	1,6 – 4,2	3,0	943,7	31,3	202 – 696	454	217	47,8
12	12	2,0 – 4,7	3,4	791,7	23,2	519 – 839	639	100,7	15,7

( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

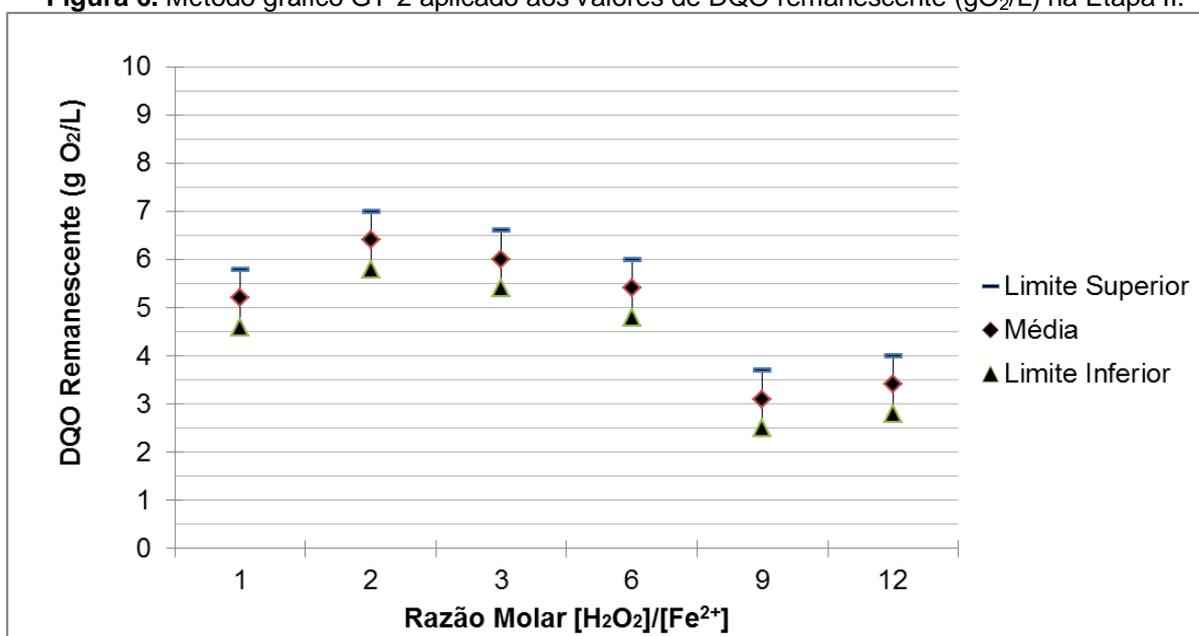
Observam-se os dados da Tabela 7 para a DQO remanescente, e, também, para a cor verdadeira remanescente, é evidente a variação dos valores para a razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  9, apresentando coeficientes de variação de Pearson (CV) mais pronunciados que as outras razões molares analisadas, 31,3% e 47,8%, respectivamente.

No que concerne à cor verdadeira remanescente, percebe-se uma alta remoção quando a razão molar aumenta de 2 para 3; e para as razões molares acima de 3, observa-se que de acordo com a proporção que a razão molar aumenta, a cor vai aumentando e, conseqüentemente, a remoção vai diminuindo. Umar *et al.* (2010) descreve em seu trabalho que uma dose reduzida de  $H_2O_2$  não gera os radicais hidroxilas suficientes para atingir completa mineralização. Dosagens mais

elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , geralmente, resultam em um aumento da degradação, embora a eficácia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seja reduzida quando a sua dosagem é aumentada para além de certo ponto, em razão da formação de compostos orgânicos que são difíceis de serem oxidados.

De acordo com a ANOVA, foi verificado que houve diferença significativa tanto em relação à DQO remanescente ( $F_{\text{cal}} = 28,09$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,35$ ) quanto à cor verdadeira remanescente ( $F_{\text{cal}} = 39,79$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,35$ ), sendo necessário aplicar o método gráfico GT-2 para evidenciar em que ocorreram as diferenças significativas, conforme as Figuras 6 e 7.

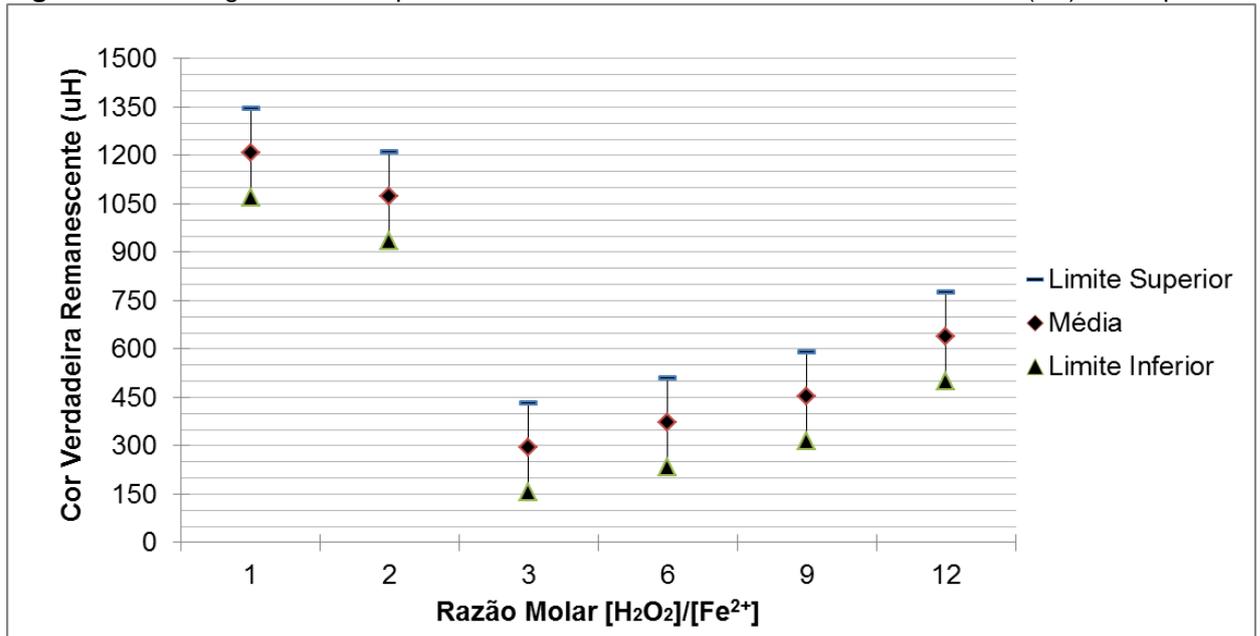
**Figura 6.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2/\text{L}$ ) na Etapa II.



Verifica-se, na Figura 6, que as razões molares 1, 2, 3 e 6 não apresentam diferenças significativas entre si, mas todas apresentaram diferenças significativas das razões molares 9 e 12. Porém, as razões molares 9 e 12 não apresentam diferenças significativas entre si e foram as que removeram uma maior quantidade de matéria orgânica.

Na Figura 7, nota-se que as razões molares 3, 6, 9 e 6, 9, 12 não apresentaram diferenças significativas entre si e obtiveram os melhores resultados com relação à remoção de cor verdadeira remanescente.

**Figura 7.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa II.



Foi definida a razão molar  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  9 a ser utilizada durante as etapas seguintes de tratamento, por se tratar da menor dosagem que removeu uma maior quantidade de matéria orgânica. A DQO remanescente foi reduzida de  $14,6 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  para  $3,0 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de  $8562 \text{ uH}$  para  $454 \text{ uH}$ , apresentando percentuais de remoção de 79% e 95%, respectivamente.

#### 4.3 ETAPA III – DEFINIÇÃO DO pH DE OXIDAÇÃO

A Tabela 8 apresenta os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referente à definição do pH de oxidação. O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $14,6 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de  $8562 \text{ uH}$ .

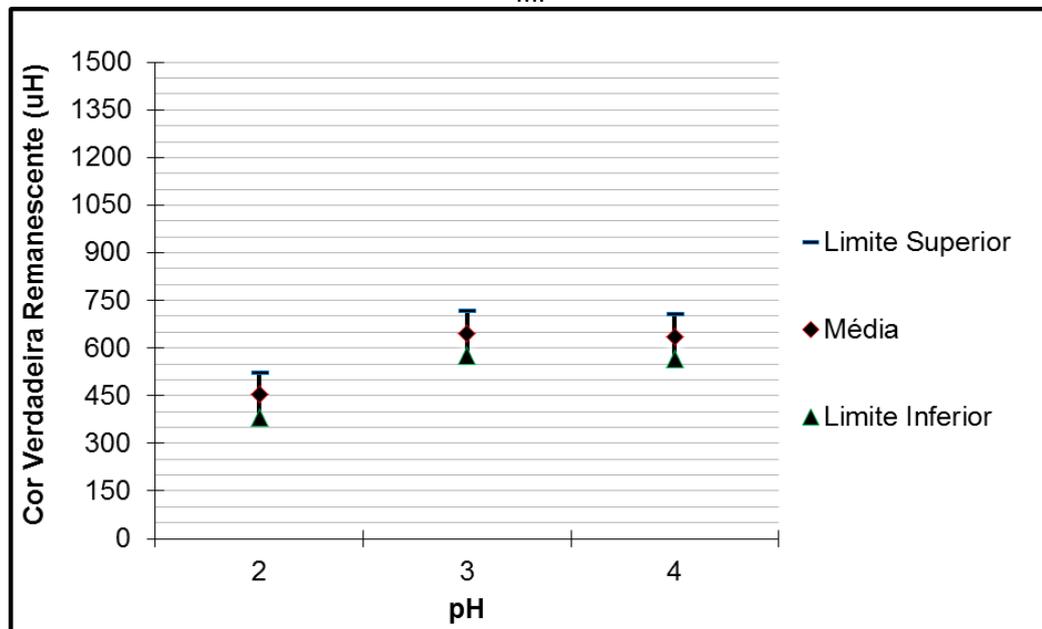
**Tabela 8.** Resultados referentes à definição do pH de oxidação (ETAPA III).

pH	N° de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ (gO <sub>2</sub> /L)	$\bar{X}$ (gO <sub>2</sub> /L)	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
2	12	1,6 – 4,2	3,0	943,7	31,3	202 – 696	454	217	47,8
3	12	8,6 – 10,9	9,9	747,3	7,5	577 – 796	646	59,6	9,2
4	12	4,0 – 9,6	7,0	2003,9	28,4	524 – 743	637	80,4	12,6

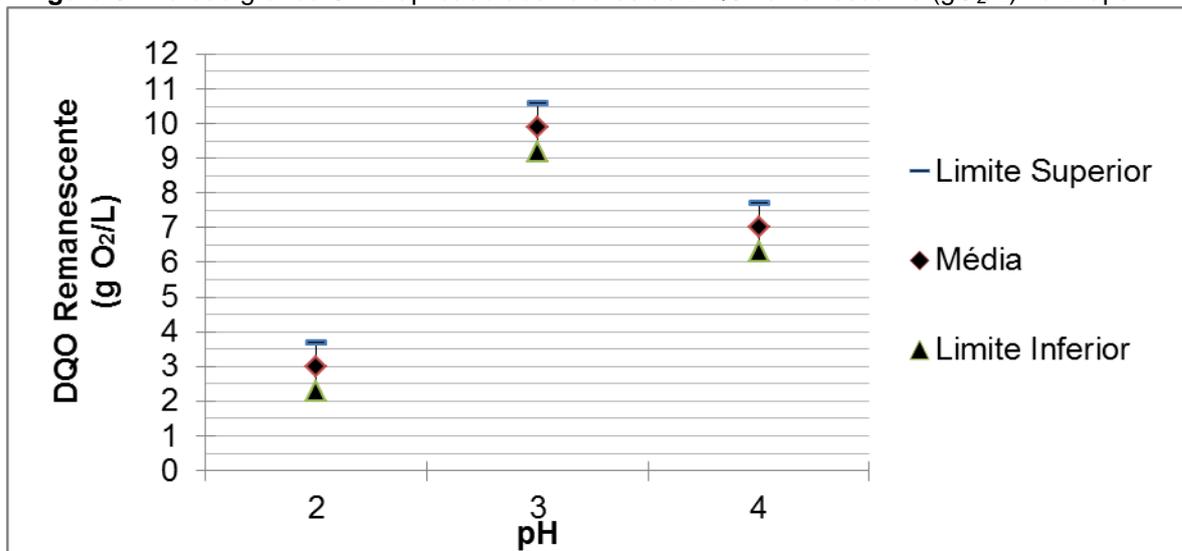
( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

Na Tabela 8 observa-se, para a DQO remanescente e cor verdadeira remanescente, a variação dos valores para o pH 2, apresentando coeficientes de variação de Pearson (CV) mais acentuado que os outros pH analisados: 31,3% e 47,8%, respectivamente.

A cor verdadeira remanescente apresentou diferenças significativas, de acordo com a ANOVA ( $F_{cal} = 7,42$ ;  $F_{crítico} = 3,28$ ), e a DQO remanescente também ( $F_{cal} = 78,91$ ;  $F_{crítico} = 3,28$ ), sendo necessário aplicar o método gráfico GT-2 para demonstrar em que ocorreram as diferenças significativas, conforme as Figuras 8 e 9.

**Figura 8.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa III.

**Figura 9.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2/\text{L}$ ) na Etapa III.



Percebe-se nas Figuras 8 e 9, com pH igual a 2, que foi propiciada maior remoção de cor verdadeira e matéria orgânica. A DQO remanescente foi reduzida de  $14,6 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  para  $3,0 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de  $8562 \text{ uH}$  para  $454 \text{ uH}$ , apresentado percentuais de remoção de 79% e 95%, respectivamente. Este resultado pode estar relacionado a uma maior precipitação de substâncias húmicas em pH baixo, de acordo com Silva *et al.* (2006), que em seu experimento estudaram a influência do pH inicial no tratamento do lixiviado, utilizando processo Fenton, no qual, analisaram o pH 2, 3 e 4 e obtiveram com o pH 2 as melhores remoções.

Nesta etapa foi observado que o ferro e o peróxido de hidrogênio acidificam o lixiviado, visto que foi constatada a redução significativa de pH de 8,53 para 3,98, apenas com a adição do ferro e do peróxido de hidrogênio, reduzindo o custo com ácido para diminuição de pH. A redução do pH para 3,98 foi o principal motivo deste trabalho ter variado o pH até 4. Goi *et al.* (2010), estudaram o tratamento do lixiviado bruto com reagente de Fenton, sem pré-ajuste de pH, e descobriram que a necessidade de acidificação direta durante o tratamento pode ser evitada com o aumento da dosagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em seu experimento, o pH diminuiu 8,1 para 2,75 quando ambos,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , foram adicionados.

#### 4.4 ETAPA IV – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO

Foi definido nesta etapa o tempo de oxidação, para o qual, foram analisados os tempos de 5, 10, 15, 20 e 30 min. A Tabela 9 expõe os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referente à definição do tempo de oxidação. O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $18,7 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de 6525 uH.

**Tabela 9.** Resultados referentes à definição do tempo de oxidação (ETAPA IV).

Tempo de Oxidação (min)	Nº de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ (gO <sub>2</sub> /L)	$\bar{X}$ (gO <sub>2</sub> /L)	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
5	12	6,0 – 15,2	12,1	3545,5	29,3	726 - 1122	882	145,4	16,5
10	12	8,9 – 12,8	11,0	1508,7	13,7	613 – 1084	870	156,2	17,9
15	12	9,4 – 13,6	11,0	1499,7	13,8	500 – 1386	913	383,5	42
20	12	4,1 – 7,9	6,1	1544,2	25,5	519 – 1028	722	181,5	25,1
30	12	1,6 – 4,2	3,0	943,7	31,3	202 – 696	454	217	47,8

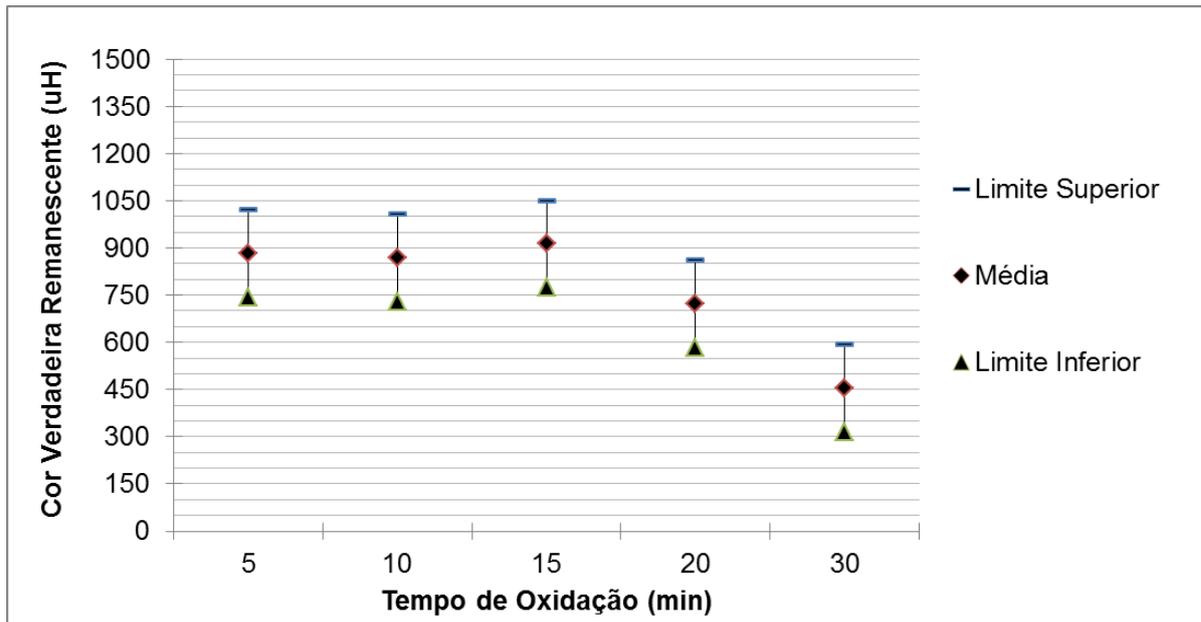
( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

Constata-se, na Tabela 9, a variação dos valores para o tempo de oxidação de 30 min com relação à DQO remanescente e também para a cor verdadeira remanescente, apresentando coeficientes de variação de Pearson (CV) mais acentuado que os outros tempos analisados: 31,3% e 47,8%, respectivamente.

Verifica-se, também, uma maior remoção de DQO com o aumento do tempo de oxidação. De acordo com Moraiva (2010) a interação entre a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tempo de reação aumenta a probabilidade de geração de radicais hidroxilas em função de um maior tempo de exposição contribuindo assim positivamente para a eficiência do tratamento.

De acordo com a ANOVA, houve diferença significativa tanto em relação à DQO remanescente ( $F_{\text{cal}} = 44,69$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,54$ ) quanto à cor verdadeira remanescente ( $F_{\text{cal}} = 7,99$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,54$ ), sendo necessário aplicar o método gráfico GT-2 para evidenciar em que ocorreram essas diferenças significativas, segundo as Figuras 10 e 11.

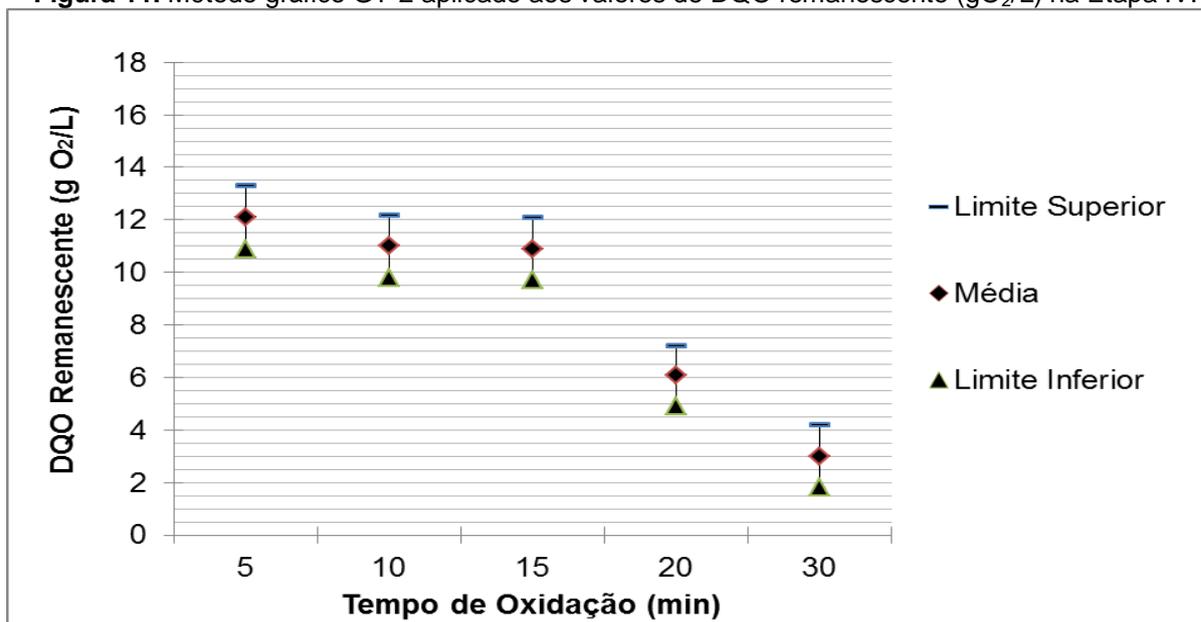
**Figura 10.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente (uH) na Etapa IV.



Observa-se, na Figura 10, que o tempo de 30 min de oxidação apresentou uma melhor remoção de cor, sendo que este tempo não apresenta diferença significativa com o tempo de 20 min de oxidação.

Na Figura 11, o tempo de 30 minutos também foi o que removeu uma maior quantidade de matéria orgânica, porém, ele é diferente significativamente do tempo de 20 min.

**Figura 11.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{gO}_2/\text{L}$ ) na Etapa IV.



Portanto, analisando os resultados, o tempo de oxidação de 20 min foi o escolhido a ser utilizado durante as etapas seguintes do experimento, já que é o menor tempo a apresentar uma maior remoção de cor verdadeira. A DQO remanescente foi reduzida de  $18,7 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  para  $6,1 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , e cor verdadeira remanescente de 6525 uH para 722 uH, apresentando percentuais de remoção de 67% e 89%, respectivamente.

#### 4.5 ETAPA V – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE FLOCULAÇÃO

Esta etapa constituiu na definição do tempo de floculação, em que foram analisados os tempos de 10, 20 e 30 min. A Tabela 10 mostra os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referente à definição do tempo de floculação. O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $16,9 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  e cor verdadeira remanescente de 7279 uH.

**Tabela 10.** Resultados referentes à definição do tempo de floculação (ETAPA V).

Tempo de floculação (min)	Nº de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	$\bar{X}$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
10	12	3,6 – 6,9	5,6	1402,7	25,2	537 – 839	673	110,1	16,3
20	12	4,1 – 7,9	6,1	1544,2	25,4	519 – 1028	722	181,5	25,1
30	12	3,0 – 6,9	4,8	1110,6	23,2	443 – 764	594	93,8	15,8

( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

Observa-se, na Tabela 10, para a DQO remanescente a variação dos valores para todos os tempos, de acordo com o coeficiente de variação de Pearson (CV). Para a cor verdadeira remanescente, é notória a variação dos valores para o tempo de floculação de 20 min (CV = 25,1%).

De acordo com a ANOVA, verifica-se que não houve diferença significativa, tanto em relação à DQO remanescente ( $F_{\text{cal}} = 2,71$ ;  $F_{\text{crítico}} = 3,28$ ) quanto à cor verdadeira remanescente ( $F_{\text{cal}} = 2,78$ ;  $F_{\text{crítico}} = 3,28$ ). Portanto, foi definido o tempo de floculação de 10 min, por ser o menor tempo. Neste, a DQO remanescente foi reduzida de  $16,9 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  para  $5,6 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , e cor verdadeira remanescente de 7279

uH para 673 uH, apresentando percentuais de remoção de 67% e 91%, respectivamente.

Zhang *et al.* (2005) também utilizou em seu trabalho o tempo de floculação de 10 min, no qual se obteve uma remoção de DQO de 66%; praticamente a mesma remoção quando comparada a deste trabalho. Embora, em seu estudo ele tenha utilizado polímeros para melhorar a sedimentação, ele observou que a adição de polímeros tem pouco efeito na redução significativa da DQO.

#### 4.6 ETAPA VI – DEFINIÇÃO DO TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

Esta etapa objetiva a definição do tempo de sedimentação, no qual se analisaram os tempos de 10, 15, 20 e 25 min. A Tabela 11 apresenta os resultados para DQO remanescente e cor verdadeira remanescente do lixiviado tratado, referente à definição do tempo de sedimentação. O lixiviado bruto apresentava uma DQO de  $11,6 \text{ gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , e cor verdadeira remanescente de 6223 uH.

**Tabela 11.** Resultados referentes à definição do tempo de sedimentação (ETAPA VI).

Tempo de Sedimentação (min)	N° de repetições	DQO				COR			
		$X_i - X_s$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	$\bar{X}$ ( $\text{gO}_2/\text{L}$ )	s	CV (%)	$X_i - X_s$ (uH)	$\bar{X}$ (uH)	s	CV (%)
10	12	3,6 – 6,9	5,6	1402,7	25,2	537 – 839	673	110,1	16,3
15	12	2,4 – 5,7	3,8	980,3	25,5	349 – 443	394	40	10,1
20	12	2,7 – 6,3	5,0	1506,4	29,8	424 – 651	523	75,5	14,4
25	12	3,1 – 6,3	5,0	1191,4	23,6	311 – 651	444	107,3	24,2

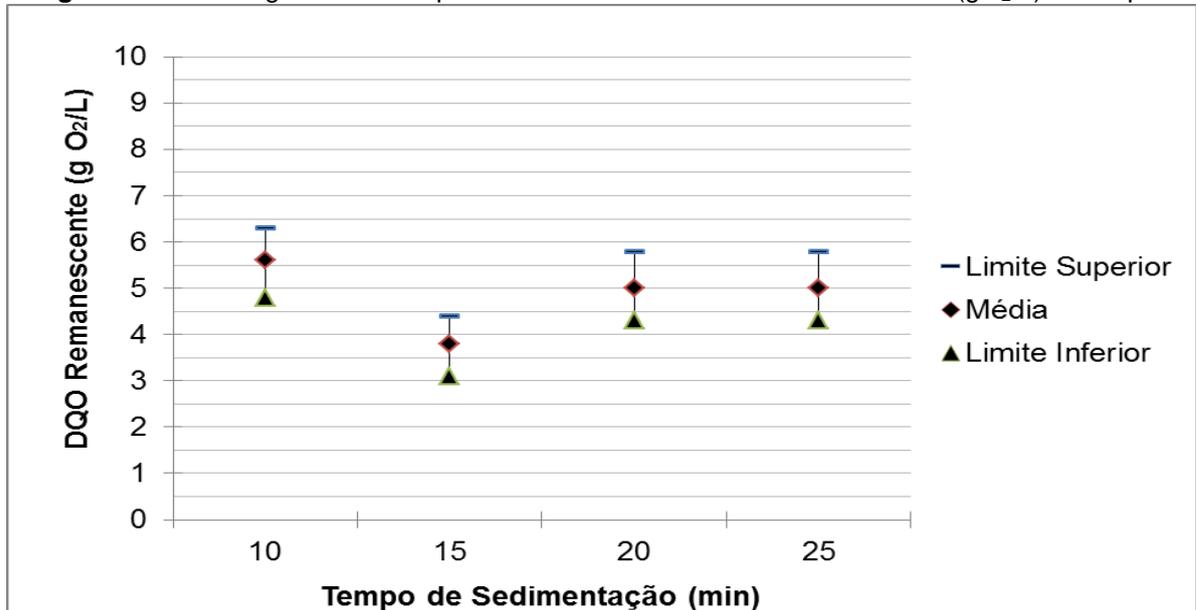
( $X_i$ : menor valor;  $X_s$ : maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

Na Tabela 11, observa-se para a DQO remanescente a variação alta dos valores para todos os tempos. Para a cor verdadeira remanescente, é perceptível a variação dos valores para o tempo de sedimentação de 25 min (CV = 24,2%), apresentando coeficiente de variação de Pearson (CV) mais pronunciado que nos outros tempos analisados.

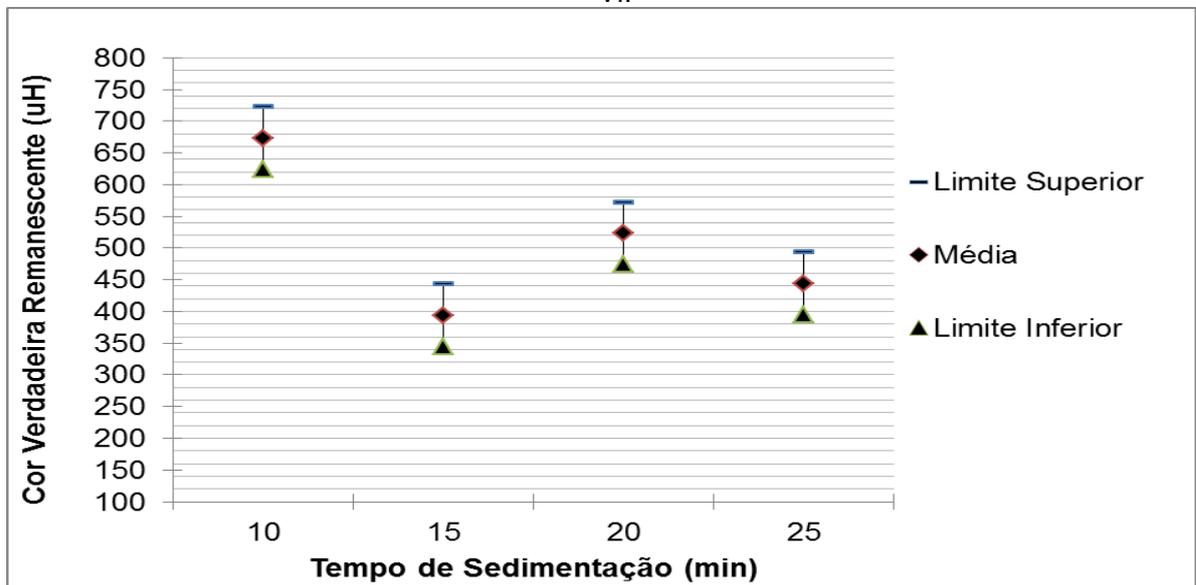
De acordo com a ANOVA, verifica-se que houve diferença significativa em relação à DQO remanescente ( $F_{\text{cal}} = 3,92$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,82$ ), e, também, quanto à cor verdadeira remanescente ( $F_{\text{cal}} = 23,05$ ;  $F_{\text{crítico}} = 2,82$ ); sendo necessário aplicar o

método gráfico GT-2 para evidenciar em que ocorreram as diferenças significativas, (Figura 12 e 13).

**Figura 12.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de DQO remanescente ( $\text{g O}_2/\text{L}$ ) na Etapa VI.



**Figura 13.** Método gráfico GT-2 aplicado aos valores de cor verdadeira remanescente ( $\mu\text{H}$ ) na Etapa VI.



Analisando as Figuras 12 e 13, constata-se que o tempo de sedimentação de 15 min foi o mais satisfatório, pois removeu uma maior quantidade de matéria orgânica e de cor, sendo, portanto, o tempo escolhido para ser usado durante as etapas de tratamento. A DQO remanescente foi reduzida de  $11,6 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  para  $3,8$

$\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , e cor verdadeira remanescente, de 6223 uH para 394 uH, apresentando percentuais de remoção de 67% e 93%, respectivamente.

#### 4.7 ETAPA VII – TRATAMENTO DO LIXIVIADO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS

Após a definição dos melhores resultados realizados nas Etapas anteriores, (concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Etapa I); a razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  9 (Etapa II); pH de oxidação 2 (Etapa III); tempo de oxidação de 20 min (Etapa IV); tempo de floculação de 10 min (Etapa V); e tempo de sedimentação de 15 min (Etapa VI)), o lixiviado tratado com estes melhores resultados foi submetido a análises para sua caracterização.

A Tabela 12 apresenta a caracterização do lixiviado bruto e do lixiviado tratado. Para cada análise foram realizados 12 ensaios.

Observa-se, na Tabela 12, uma ótima remoção de nitrito, nitrato, fósforo total, ortofosfato solúvel e nitrogênio amoniacal, apresentando percentuais de remoção de 93%, 69%, 97%, 99,8% e 87% respectivamente.

A adição de sulfato ferroso propiciou o aumento da concentração de sólidos totais no lixiviado. A diferença, entre a massa de ST do lixiviado posterior ao tratamento e a massa de ST do lixiviado bruto, equivale à massa de sólidos produzida durante o tratamento ( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). A diferença encontrada pode ser atribuída à formação de lodo resultante da coagulação de substâncias dissolvidas e/ou produtos intermediários gerados. De acordo com Moraiva (2010) a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não contribui para a geração de lodo, mas a concentração de Fe contribui moderadamente na produção de lodo no processo.

A relação STV/ST do lixiviado tratado (0,05) foi menor que a do lixiviado bruto (0,27). Com base neste resultado, pode-se inferir que após o tratamento não persistem no efluente sobrenadante substâncias de natureza orgânica, de acordo com Moraiva (2010).

**Tabela 12.** Caracterização do lixiviado bruto e do lixiviado tratado.

PARÂMETROS	LIXIVIADO BRUTO	LIXIVIADO TRATADO			
		$X_i - X_s$	$\bar{X}$	s	CV (%)
NITRITO (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	0,60	0,03 – 0,05	0,04	0,004	9,2
NITRATO (mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	8,67	2,42 – 3,74	3,0	0,3	10
FÓSFORO TOTAL (mg P/L)	14,76	0,07 – 0,87	0,42	0,3	71
ORTOFOSFATO SOLÚVEL (mg P/L)	62,31	0 – 0,28	0,14	0,1	71
SÓLIDOS TOTAIS (g/L)	15,4	22,8 – 26,2	25,4	1322,2	5,2
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS (g/L)	4,3	1,1 – 1,5	1,3	148,2	11,4
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS (g/L)	11,1	21,4 – 24,9	24,1	1316	5,5
SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (g/L)	2,3	0,14 – 0,24	0,18	29,2	16
SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (g/L)	0,9	0,006 – 0,038	0,03	11,9	49,6
SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS (g/L)	1,4	0,10 – 0,20	0,15	25,2	16,4
NITROGÊNIO AMONÍACAL (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1739	181,9 – 237,3	223	15,4	6,9
COR (uH)	6223	349 – 443	394	40	10,1
DQO (g O <sub>2</sub> /L)	11,6	2,4 – 5,7	3,8	980,3	25,5
FERRO (mgFe/L)	1,21	0,15 – 0,25	0,19	0,043	22,7

(X<sub>i</sub>: menor valor; X<sub>s</sub>: maior valor;  $\bar{X}$ : média; s: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação).

Com relação à cor verdadeira, observa-se uma remoção de 93%. A Figura 14 mostra a cor aparente do lixiviado antes do tratamento e pós-tratamento.

**Figura 14.** Lixiviado bruto e lixiviado tratado.

.Evidencia-se, na Figura 14, que o lixiviado tratado permaneceu com uma coloração levemente amarelada, podendo ser explicado, devido à presença de ferro pelo emprego do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , já que este apresentou uma remoção 84%, permanecendo, conseqüentemente, com uma quantidade relativamente pequena na amostra.

Em relação à remoção de poluentes orgânicos, verifica-se uma remoção de 67% após o tratamento. Segundo Moraiva (2010) a fração de DQO não oxidada pode estar associada à formação de produtos intermediários que requerem um maior tempo de oxidação.

## 5 CONCLUSÃO

- Verificou-se uma redução na DQO remanescente de acordo com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , pois quanto maior for a concentração de ferro, maior será a velocidade da reação de Fenton, fazendo com que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminua rapidamente minimizando o sequestro de radicais hidroxilas.
- Observou-se que o reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) acidifica o lixiviado, visto que foi constatado redução significativa de pH de 8,53 para 3,98, apenas com a adição destes, reduzindo o custo com ácido para diminuição de pH.
- Evidenciou-se uma maior remoção de DQO com o aumento do tempo de oxidação, pois um maior tempo de reação aumenta a probabilidade de geração de radicais hidroxilas.
- O tempo de floculação não apresentou diferença significativa entre os tempos estudados (10, 20 e 30 min), tanto em relação à DQO remanescente, quanto à cor verdadeira remanescente.
- Os melhores resultados encontrados, dentro das condições deste estudo, foram obtidos com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 5 g/L, com a razão molar  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  9, com pH de oxidação 2, tempo de oxidação de 20 min, tempo de floculação de 10 min e tempo de sedimentação de 15 min, com uma remoção de 67% de DQO e 93% de cor verdadeira. A DQO remanescente final foi de  $3,84 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , e a cor verdadeira remanescente final foi de 394 uH. A fração de DQO não oxidada pode estar associada à formação de produtos intermediários que requerem um maior tempo de oxidação.
- Obteve-se uma elevada remoção de nitrito, nitrato, fósforo total, ortofosfato solúvel e nitrogênio amoniacal, apresentando percentuais de remoção de 93%, 69%, 97%, 99,8% e 87%, respectivamente.
- A adição de sulfato ferroso propiciou o aumento da concentração de sólidos totais no lixiviado, em virtude da concentração de Fe contribuir para a produção de lodo no processo.
- A relação STV/ST do lixiviado tratado (0,05) foi menor que a do lixiviado bruto (0,27), significando que após o tratamento não persistem no efluente sobrenadante substâncias orgânicas.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMORIM, A. K. B.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; MOREIRA, F. A.; MORAIVA, W. G.; MORETTO, M. R. D.; SILVA, F. M. S.; LINS, E. A. M. Tratamento Físico-químico de Lixiviados: Estudos em Escala de Bancada com Precipitação Química, Coagulação/Floculação, Adsorção com Carvão Ativado e Reagente de Fenton. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB 5. Resíduos Sólidos - Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Rio de Janeiro: **ABES**, p. 97 - 138, 2009.

APHA - **American Public Health Association Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 21. WASHINGTON: APHA, AWWA, WEF, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos - Classificação - NBR-8419**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos - NBR-10005**. Rio de Janeiro, 2004.

BASSANI, Fabiano. **Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação da tratabilidade em coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

BIDONE, R. F. **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 (Mestrado) - Departamento de Hidráulica e Saneamento / Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências. Disponível em: <[www.planalto.gov.br](http://www.planalto.gov.br)> Acessado em: 16/12/2013

CASTILHOS JUNIOR, A. B. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: **ABES**, 2006.

CASTRO, Anelise Passerine de; YAMASHITA, Fábio; SILVA, Sandra Márcia Cesário Pereira da. Adição de polieletrólito ao processo de floculação no pós-tratamento de lixiviado por coagulação-floculação-sedimentação. **Eng. Sanit. Ambient.**, vol.17, n.1, p. 25-32, 2012.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051. 2001.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Fenton's oxidation as post treatment of a mature landfill leachate. **Int. J. Environmental Sanitary Engineering**, v. 2, p. 40 - 43, 2010.

DACANAL, Marisa; BEAL, Lademir Luiz. Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. **Eng. Sanit. Ambient.**, vol.15, n.1, p. 11-18, 2010.

DENG, YANG. Physical and Oxidative Removal of Organics During Fenton Treatment of Mature Municipal Landfill Leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334 - 340, 2007.

DI BERNADO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e técnicas de tratamento de água. **ABES**, 2 ed., v. 1. Rio de Janeiro: 2005.

FELICI, E. M. **Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T. C. A.; CAMPOS, J. C. C.; LIMA, P. Z. M. Uma Revisão das Técnicas de Tratamento de Chorume e a Realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2005.

FREITAS, B. O. **Remoção de Nitrogênio de Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos por meio do Processo de Nitrificação/Desnitrificação via Nitrito em Reator em Batelada Sequenciais**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília, 2009.

GIRARDI, F. **Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity. **Environ**, v. 136, p. 46 - 53, 2010.

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

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. 2008. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 07 de outubro de 2013.

IGNACHEWSKI F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; ZAMORA, P. P. Degradação de Corantes Reativos por Processo Foto-Fenton Envolvendo o Uso de Peneira Molecular 4<sup>a</sup> Modificada com Fe<sup>3+</sup>. São Paulo: **Química Nova**, v. 33, n° 8, 2010.

JACOBI, P. R.; BENSON, G. R. Gestão de Resíduos Sólidos em São Paulo: Desafios de Sustentabilidade. **Estudos avançados**. São Paulo: vol. 25, n. 71, p. 135 - 158, 2011.

KOCHANY, J.; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation - a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 248 - 254, 2009.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 0 - 100, 2006.

LAK, M. G.; SABOUR, M. R.; AMIRI, A.; RABBANI, O. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, p. 1895 - 1902, 2012.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 11, n. 2, p. 175 - 183, 2006.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Características do Lixiviado. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB 5. Resíduos Sólidos - Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Rio de Janeiro: **ABES**, p. 26 - 59, 2009.

LAUREANO, A. T.; SHIRAIWA, S. Ensaios geofísicos no aterro sanitário de Cuiabá - MT. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, p. 173 - 180. 2008.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1005 - 1010, 2004.

MARTINS, C. L.; JÚNIOR, A. B. C.; DA COSTA, R. H. R. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 15, n. 4, p. 401 - 410, 2010.

MONACO, P. B. **Inativação de indicadores patigênicos com sistemas combinados de tratamento e pré-desinfecção de esgoto**. Tese (Doutorado). Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos / Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

MORAIVA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistemas de separação por membranas.** Tese (Doutorado) -Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

MORAIVA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de Processo Oxidativo Avançado pelo Reagente de Fenton em Condições Otimizadas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário com Ênfase em Parâmetros Coletivos e Caracterização do Lodo Gerado. **Quím. Nova**, São Paulo: vol. 34, n. 8, p. 1370 - 1377, 2011.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. **Journal of Harzadous Materials**, v. 28, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-fenton. **Quím. Nova**, São Paulo: vol. 30, n. 2, p. 400 - 408, 2007.

NOVELO, R. I. M.; BORGES, E. R. C.; RIANCH, M. R. S.; FRANCO, C. A. Q.; VALLEJOS, G. G.; CISNEROS, B. J. Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, vol.25, n.3, p. 133-145, 2009.

POVINELLI, J.; SOBRINHO, P. A. Introdução. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB 5. Resíduos Sólidos - Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Rio de Janeiro: **ABES**, p. 19 - 25, 2009.

SALEM, S.; AMR, A.; AZIZ, H. A. New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 32, p. 1693 - 1698, 2012.

SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; ARTHUZO, P. P. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de percolados de aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 16. **Anais...**2006.

SILVA, F. B. **Tratamento combinado de lixiviado de aterros sanitários.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2009.

SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. **Biometry - The principles and practise of statistics in biological research.** 2nd edition. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1981.

SOUTO, G. D. B.; POVINELLI, J. Características do Lixiviado de Aterros Sanitários no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24. **Anais...** Belo Horizonte, 2007.

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

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799 - 1803, 2007.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; YE, X.; ZHENG, K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 456 - 465, 2010.

XIE, B.; LV, Z.; LV, B. Y.; GU, Y. X. Treatment of mature landfill leachate by biofilters and Fenton oxidation. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2108 - 2112, nov. 2010.

ZAMORA, P. P.; MORAIS, J. L. Use of Advanced Oxidation Processes to Improve the Biodegradability of Mature Landfill Leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 181 - 186, 2005.

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

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 618 - 623, 2006.

## **APÊNDICES**

**APÊNDICE A** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa I.

**Tabela A.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa I.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	612483947	7	87497706,7	237,4249	2,74405E-54	2,115472
Dentro dos grupos	32430460	88	368527,9498			
Total	644914406	95				

**APÊNDICE B** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa I.

**Tabela B.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa I.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	10903520,3	7	1557645,8	51,47417	1,929E-28	2,1154717
Dentro dos grupos	2662943,92	88	30260,726			
Total	13566464,2	95				

**APÊNDICE C** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa II.

**Tabela C.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa II.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	115180300	5	23036060	28,091989	3,9061E-15	2,3538
Dentro dos grupos	54121477,8	66	820022,392			
Total	169301778	71				

**APÊNDICE D** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa II.

**Tabela D.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa II.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8742744,918	5	1748548,984	39,78636461	1,20101E-18	2,3538
Dentro dos grupos	2900597,58	66	43948,44818			
Total	11643342,5	71				

**APÊNDICE E** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa III.

**Tabela E.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa III.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	287485104,2	2	143742552	78,914	2,65993E-13	3,2849
Dentro dos grupos	60109641,87	33	1821504,3			
Total	347594746	35				

**APÊNDICE F** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa III.

**Tabela F.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa III.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	282513,5123	2	141257	7,4185	0,0022	3,2849
Dentro dos grupos	628358,3383	33	19041			
Total	910871,8507	35				

**APÊNDICE G** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa IV.

**Tabela G.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa IV.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	728253691	4	182063423	44,686	1,15505E-16	2,5397
Dentro dos grupos	224085383	55	4074279,7			
Total	952339074	59				

**APÊNDICE H** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa IV.

**Tabela H.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa IV.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1742569	4	435642	7,988	3,76126E-05	2,5397
Dentro dos grupos	2999551	55	54537			
Total	4742120	59				

**APÊNDICE I** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa V.

**Tabela I.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa V.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	10091874	2	5045937	2,71	0,0813	3,2849
Dentro dos grupos	61444823	33	1861964			
Total	71536697	35				

**APÊNDICE J** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa V.

**Tabela J.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa V.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	99792,2184	2	49896,11	2,7806	0,0766	3,2849
Dentro dos grupos	592165,397	33	17944,41			
Total	691957,615	35				

**APÊNDICE L** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa VI.

**Tabela K.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de DQO remanescente na Etapa VI.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	19439637	3	6479879	3,9173	0,0146	2,8165
Dentro dos grupos	72783945	44	1654181			
Total	92223582	47				

**APÊNDICE M** – Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa VI.

**Tabela L.** Análise de variância (ANOVA) aplicada aos valores de cor verdadeira remanescente na Etapa VI.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	534609	3	178203	23,046	4,04035E-09	2,8165
Dentro dos grupos	340227	44	7732,4			
Total	874836	47				