

Rolando Nunes Córdova

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO UV/H₂O₂ APLICADO AO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer

Coorientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Córdova, Rolando Nunes

Otimização do processo UV/H2O2 aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré tratado biologicamente / Rolando Nunes Córdova ; orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientador, Armando Borges de Castilhos Junior, 2019.

322 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Lixiviado de aterro sanitário. 3. Processo UV/H2O2. 4. Resíduos sólidos urbanos. 5. Tratamento de lixiviado. I. Hassemer, Maria Eliza Nagel. II. Castilhos Junior, Armando Borges de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

**"Otimização do processo UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário
pré-tratado biologicamente."**

Rolando Nunes Córdova

A Tese foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOUTOR(A) EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
(Orientadora)

Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior
(Coorientador)

Prof.ª Dr.ª Maria Elisa Magri

Prof. Dr. José Miguel Müller

Prof.ª Dr.ª Rosângela Bergamasco

Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
Março/2019

Este trabalho é dedicado aos meus
filhos Gustavo e Guilherme e à minha
esposa Leandra.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus Pai, Filho e Espírito Santo na Santíssima Trindade por suas graças, especialmente pela vida, pelos dons e inspirações, e por seu infinito amor e misericórdia para comigo.

A meus pais, Nilo Pizani de Córdova (*In memoriam*) e Tamar Ataíde Nunes, por me trazerem à vida e conduzirem-me pelo caminho da fé, do amor e da correção.

A minha amada esposa Leandra, mulher virtuosa e prudente, a mão amiga que me sustentou nesta caminhada, por seu amor, paciência e respeito.

Aos meus filhos Gustavo e Guilherme, a quem amo infinitamente, alegrias da minha vida e motivação maior deste trabalho, pelo verdadeiro amor e carinho que me concedem, e por fazerem valer a pena minha existência.

Aos meus orientadores, Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer e Prof^º. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior, por acolherem meu projeto e me dispensarem sua confiança, apoio e ensinamentos.

Aos alunos de iniciação científica: Amanda da Cruz, Calini Moser Zacchi, Ivana Pires Sartorato, Júlia Mella Massing, Maria Cristina D'Amoreira de Amorim, Maycon Machado Fontana e Viviane Pereira Machado, importantes e competentes colaboradores desta pesquisa, parceiros de todos os momentos de intenso trabalho no laboratório e fora dele, mas, sobretudo, pessoas generosas e do bem.

Aos colegas Naiara Mottim Justino, pelos conhecimentos repassados, e André Aguiar Battistelli, sempre solícitos comigo, e aos demais colegas do LaRA, pelo aprendizado decorrente da convivência.

Aos atuais colegas orientados pela Prof^ª Maria Eliza: Beatriz, Murilo, Priscila, Ana Silvia, Juliana, Felipe, Magali, Fabi e Cris, por sua companhia.

Ao Prof^o. Dr. William Gerson Matias e ao colega Rodrigo Costa Puerari, pelo apoio na execução dos ensaios ecotoxicológicos realizados no LABTOX.

Ao colega José Julio Barrios Restrepo, pelo apoio no desenvolvimento de análises importantes deste trabalho, e aos demais colegas do LARESO por sua solidariedade.

Aos colegas técnicos do LIMA: Aline Alves Freitas, Elaine Mitie Nakamura, Gustavo, João Renato de Mendonça Strelau e Murilo Custódio Oselame pelo apoio no desenvolvimento de diversas análises laboratoriais e pelos ensinamentos repassados.

Aos colegas professores do Departamento Acadêmico de Construção Civil do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), e a esta Instituição como um todo, pelo apoio e solidariedade que me dispensaram ao longo deste trabalho.

A empresa parceira que disponibilizou as amostras de lixiviado e informações operacionais do aterro sanitário para esta pesquisa.

Aos professores membros da banca avaliadora, Dr. Jose Miguel Muller, Dr^a. Maria Elisa Magri e Dr^a Rosangela Bergamasco, por aceitarem o convite e enriquecerem este trabalho com suas avaliações e contribuições.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, por disponibilizar seu capital humano e intelectual, estruturas, equipamentos e materiais para a minha formação e o desenvolvimento desta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte dado a este trabalho.

A tantas outras pessoas aqui não nomeadas, mas não menos importantes, que contribuíram para a construção deste trabalho e da minha formação integral, agora e em todos os momentos da minha vida.

Muito obrigado a vocês e que Deus abençoe a todos!

“Pois o Senhor é quem dá a sabedoria e de sua boca vêm o conhecimento e o entendimento.” (Pr 2,6)

RESUMO

A complexidade da composição do lixiviado de aterro sanitário, a rápida redução de sua biodegradabilidade, a dificuldade de remoção de poluentes refratários e os problemas relativos à sua toxicidade impõem a necessidade de métodos de tratamentos combinados que confirmem ao efluente final características de qualidade que atendam aos padrões de lançamento em corpos d'água estabelecidos pela legislação. Este estudo objetivou otimizar o processo oxidativo avançado (POA) UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização e em sistema de lodos ativados, encontrando condições operacionais que fornecessem o melhor valor de comprometimento na remoção conjunta de cor e matéria orgânica recalcitrante desejável, e que viabilizassem a redução da toxicidade aguda. Para tanto, foi aplicada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) integrada ao Planejamento Box-Behnken (PBB) e a função *desirability* de Derringer, além de modelos de regressão cinética, para a otimização estatística do processo UV/H₂O₂. O POA UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema de lagoas anaeróbias (LA) conferiu a maior eficiência de remoção de cor e DQO recalcitrante, simultaneamente, com valor de desejabilidade igual a 0,984, nas seguintes condições operacionais: pH igual a 2,6; Fator ([H₂O₂]/DQO) correspondente a 1,35; e Potência da lâmpada UV de 400 W. Quando aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema sequencial de lagoas anaeróbias e lodos ativados, o POA UV/H₂O₂ conferiu a maior eficiência de remoção de cor, DQO recalcitrante e turbidez, associada ao menor consumo de peróxido de hidrogênio, simultaneamente, com valor de desejabilidade máximo (1,000), nas seguintes condições operacionais: pH igual a 2,1; Fator ([H₂O₂]/DQO) correspondente a 0,8; e Potência da lâmpada UV de 400 W. Reagindo por 26 minutos com o efluente das lagoas anaeróbias e por 22 minutos com o efluente do sistema de lodos ativados, o POA UV/H₂O₂ atingiu valores de cor, turbidez, DBO e fósforo seguramente inferiores ao estabelecido pela legislação brasileira e do Estado de Santa Catarina para os corpos d'água receptores de classe 2. Em ambas as aplicações, o POA UV/H₂O₂ reduziu a toxicidade aguda do lixiviado, cujos efluentes atingiram o Fator de Diluição igual a 8, e, portanto, estão dentro do limite estabelecido na legislação para fins de lançamento no corpo d'água receptor. Por fim, o Planejamento Box-Behnken (PBB), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a função *desirability* de

Derringer integradas demonstraram ser ferramentas robustas e eficazes para a otimização estatística do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro sanitário. Processo UV/H₂O₂. Resíduos sólidos urbanos. Aterro sanitário. Tratamento de lixiviado.

ABSTRACT

The complexity of the composition of landfill leachate, the rapid reduction of its biodegradability, the difficulty of removing refractory pollutants and the problems related to its toxicity require the need for combined treatment methods that give the final effluent quality characteristics that meet the standards laid down by legislation. The aim of this study was to statistically optimize the UV/H₂O₂ advanced oxidative process (AOP) applied to the treatment of biologically pretreated landfill leachate in stabilization ponds and activated sludge system, finding operational conditions that would provide the best compromise in removal color and desirable recalcitrant organic matter, and which would enable the reduction of acute toxicity. To that end, the Response Surface Methodology (RSM) integrated to the Box-Behnken Planning (BBP) and Derringer's desirability function, as well as kinetic regression models, were applied to the statistical optimization of the UV/H₂O₂ process. The UV/H₂O₂ POA applied in biologically pretreated landfill leachate in the anaerobic lagoon system (LA) conferred the highest color removal efficiency and recalcitrant COD, simultaneously, with a desirability value of 0.984, under the following operating conditions: pH = 2.6; Factor ([H₂O₂] / COD) corresponding to 1.35; and UV lamp wattage of 400 W. When applied in biologically pre-treated landfill leachate in a sequential system of anaerobic ponds and activated sludge, UV/H₂O₂ POA conferred the highest color removal efficiency, recalcitrant COD and turbidity, associated to the lowest consumption of hydrogen peroxide, simultaneously, with a maximum desirability value (1,000), under the following operating conditions: pH equal to 2.1; Factor ([H₂O₂]/COD) corresponding to 0.8; and UV lamp power of 400 W. Reacting for 26 minutes with effluent from anaerobic lagoons and for 22 minutes with the effluent from the activated sludge system, UV/H₂O₂ POA surely reached lower values of color, turbidity, BOD and phosphorus than the ones established by Brazilian and State of Santa Catarina legislation for class 2 water bodies. In both applications, the UV/H₂O₂ POA reduced the acute toxicity of the leachate, whose effluents reached the Dilution Factor equal to 8, and, therefore, are within the limit established in the legislation for release purposes in the receiving water body. Finally, the Box-Behnken Planning (BBP), the Response Surface Methodology (RSM) and the integrated Derringer desirability function proved to be robust and efficient tools for the statistical optimization of the UV/H₂O₂ advanced oxidative process applied in landfill leachate biologically pre-treated.

Keywords: Landfill leachate. UV/H₂O₂ process. Urban solid waste. Landfill. Treatment of leachate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de energia espectral da lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (monocromática).....	68
Figura 2 - Distribuição de energia espectral das lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (policromática).	68
Figura 3 - Estratégia inicial do planejamento experimental.	83
Figura 4 - Planejamento Box-Behnken para três fatores.....	86
Figura 5 - Representação gráfica das funções de <i>c desirability</i> para os diferentes critérios de otimização.....	93
Figura 6 - Método geral de desenvolvimento da pesquisa.	96
Figura 7 - Fluxograma do sistema de tratamento do lixiviado do aterro sanitário (STLAS) da planta atual e locais de coleta das amostras.	99
Figura 8 - Fluxograma do protocolo experimental por fases da pesquisa.	100
Figura 9 - Representação esquemática do reator de oxidação fotoquímica.	104
Figura 10 - Imagem do reator de oxidação fotoquímica.	104
Figura 11 - Otimização estatística dos modelos de regressão.	123
Figura 12 - Validação estatística dos modelos de regressão.	125
Figura 13 - Cinética de decaimento do H ₂ O ₂ no POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.	130
Figura 14 - Cinética de remoção de DQO no POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.	131
Figura 15 - Cinética de remoção de cor no POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.	131
Figura 16 - Distribuição de sólidos totais em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	132
Figura 17 - Remoção de turbidez e cor em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	133
Figura 18 - Evolução do COD e amônia em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	134
Figura 19 - Perfil espectrofotométrico do lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente.	137
Figura 20 - Gráficos das médias marginais para eficiência de remoção no lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.	139
Figura 21 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para eficiência de remoção no lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.	141

Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta tridimensional de eficiência de remoção em lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.	142
Figura 23 - Eficiência do processo UV/H ₂ O ₂ no tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente em função do pH: (a) remoção de DQO, (b) remoção de N-NH ₃	145
Figura 24 - Consumo de H ₂ O ₂ no processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente, em função do pH: (a) percentual e (b) absoluto comparado a remoção de DQO e N-NH ₃	146
Figura 25 - Cinética de consumo de H ₂ O ₂ no processo UV/H ₂ O ₂ com pH = 3,0 e [H ₂ O ₂] = 1500 mg L ⁻¹ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.....	148
Figura 26 - Cinética de remoção de DQO no processo UV/H ₂ O ₂ com pH = 3,0 e [H ₂ O ₂] = 1500 mg L ⁻¹ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.....	149
Figura 27 - Absorbância do lixiviado pré-tratado biologicamente em função do tempo de aplicação do processo UV/H ₂ O ₂ : (a) espectro de λ = 0 a 400 nm e (b) λ = 280 nm.	149
Figura 28 - Cinética de remoção de N-NH ₃ no processo UV/H ₂ O ₂ com pH = 3,0 e [H ₂ O ₂] = 1500 mg L ⁻¹ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.....	152
Figura 29 - Cromatograma do lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) antes do processo UV/H ₂ O ₂ e (b) após o processo UV/H ₂ O ₂	154
Figura 30 - Espectro de absorção do lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente.....	159
Figura 31 - Gráfico dos valores preditos <i>versus</i> os valores observados para remoção de DQO.....	163
Figura 32 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (90%) para remoção de DQO.....	164
Figura 33 - Gráfico da probabilidade seminormal dos efeitos dos fatores sobre a remoção de DQO.....	165
Figura 34 - Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.....	166
Figura 35 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para o modelo de remoção de DQO.....	170
Figura 36 - Gráficos de sequência de experimentos para o modelo de remoção de DQO.	171
Figura 37 - Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos para o modelo de remoção de DQO.....	172

Figura 38 - Gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de DQO como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.	174
Figura 39 - Gráfico dos valores previstos <i>versus</i> os valores observados para remoção de cor.	177
Figura 40 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (95%) para remoção de cor.	178
Figura 41 - Gráfico da probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre remoção de cor.....	179
Figura 42 - Gráfico de pareto dos efeitos padronizados das variáveis para remoção de cor.	180
Figura 43 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para o modelo de remoção de cor.	183
Figura 44 - Gráficos de sequência de experimentos para o modelo de remoção de cor.	184
Figura 45 - Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos para o modelo de remoção de cor.	185
Figura 46 - Gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.	186
Figura 47 - Perfis para valores preditos e <i>desirability</i>	191
Figura 48 - Superfície de resposta para a função <i>desirability</i> global (<i>D</i>) para os modelos de remoção de DQO e cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.....	194
Figura 49 - Curvas de nível para a função <i>desirability</i> global (<i>D</i>) para os modelos de remoção de DQO e cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.	195
Figura 50 - Cinética de remoção da DQO (a) e cor (b) do efluente das lagoas de estabilização submetido ao processo UV/H ₂ O ₂ otimizado..	199
Figura 51 - Absorbância do lixiviado das lagoas anaeróbias em função do tempo de reação do processo UV/H ₂ O ₂ no espectro de $\lambda = 0-400$ nm.	200
Figura 52 - Cor observada do efluente das lagoas de estabilização submetido ao processo UV/H ₂ O ₂ otimizado na corrida cinética.	201
Figura 53 - Gráfico da cinética de remoção observada para a) cor e b) DQO.	203
Figura 54 - Gráficos dos valores preditos brutos das cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.	207
Figura 55 - Gráficos dos valores preditos <i>versus</i> valores observados das cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.....	208

Figura 56 - Gráficos dos resíduos <i>versus</i> os valores preditos para os modelos de cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.	210
Figura 57 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos de regressão para as cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.	211
Figura 58 - Absorbância do lixiviado pré-tratado nas lagoas de estabilização antes e após o processo UV/H ₂ O ₂ otimizado.....	217
Figura 59 - Gráfico de longevidade da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	220
Figura 60 - Gráfico de reprodução da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	221
Figura 61 - Gráfico de crescimento da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	222
Figura 62 - Espectro de absorção do efluente do sistema de lodos ativados.	227
Figura 63 - Gráfico dos valores previstos <i>versus</i> os valores observados para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	234
Figura 64 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (IC) para remoção de: a) DQO (95%), b) cor (90%), c) turbidez (95%) e d) H ₂ O ₂ (95%).	237
Figura 65 - Gráfico da probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre a remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	239
Figura 66 - Gráficos de pareto dos efeitos padronizados para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	242
Figura 67 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	250
Figura 68 - Gráficos de sequência de experimentos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	252
Figura 69 - Gráfico dos resíduos <i>versus</i> valores preditos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	254
Figura 70 - Gráficos tridimensionais das superfícies de respostas para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	256
Figura 71 - Perfis para valores preditos e <i>desirability</i>	263
Figura 72 - Superfícies de resposta para a função <i>desirability</i> global (<i>D</i>) para os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H ₂ O ₂	265
Figura 73 - Curvas de nível para a função <i>desirability</i> global (<i>D</i>) para os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H ₂ O ₂	267
Figura 74 - Perfis das cinéticas de remoção da DQO, cor, turbidez e H ₂ O ₂ pelo processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente do SLA.	271

Figura 75 - Cor observada do efluente SLA submetido ao processo UV/H ₂ O ₂ na corrida cinética.	272
Figura 76 - Gráficos das cinéticas de remoção observadas para a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	273
Figura 77 - Gráficos dos valores preditos brutos das cinéticas de remoção de a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	279
Figura 78 - Gráficos dos valores preditos <i>versus</i> valores observados da cinética de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	281
Figura 79 - Gráficos dos resíduos <i>versus</i> os valores preditos para o modelo de cinética de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	284
Figura 80 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos de regressão para as cinéticas de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	286
Figura 81 - Gráfico de longevidade da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	294
Figura 82 - Gráfico de reprodução da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	295
Figura 83 - Gráfico de crescimento da <i>Daphnia magna</i> em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H ₂ O ₂ otimizado.	296

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características químicas dos lixiviados de aterros estudados.	46
Tabela 2 - Média de concentração de lixiviado de aterro sanitário e remoções médias de poluentes no sistema de lagoas de 1992 a 2001... 47	47
Tabela 3 - Composição de metais pesados em lixiviados de aterro sanitário.	48
Tabela 4 - Classificação de lixiviados de aterro sanitário <i>versus</i> idade. 48	48
Tabela 5 - Tecnologias adotadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.	50
Tabela 6 - Eficácia do tratamento <i>versus</i> características do lixiviado... 55	55
Tabela 7 - Custos e características típicas de processos de tratamento de águas residuais selecionados (quando necessário, os custos foram convertidos considerando 1€ = 1,3 USD, 05/04/2013).	56
Tabela 8 - Potencial de oxidação de espécies comuns.	61
Tabela 9 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.	62
Tabela 10 - Distribuição de energia de uma lâmpada germicida.	67
Tabela 11 - Propriedades de lâmpadas UV.	69
Tabela 12 - Eficiências de remoção de DQO de processo oxidativos avançados aplicados em lixiviado.	75
Tabela 13 - Eficiência de remoção de cor de processo oxidativos avançados aplicados em lixiviado.	76
Tabela 14 - Aplicação de UV/H ₂ O ₂ em tratamento de lixiviados de aterro sanitário.	78
Tabela 15 - Desempenho do tratamento biológico seguido de H ₂ O ₂ e integrado com H ₂ O ₂ , com ou sem energia de UV (média ± desvio padrão).....	81
Tabela 16 - Objetivos e técnicas para a evolução de um estudo empírico.	84
Tabela 17 - Blocos e parâmetros do Planejamento Box-Behnken para k = 3.	87
Tabela 18 - Níveis de fator codificados para um planejamento Box-Behnken de um sistema de três variáveis com triplicata do ponto central.	88
Tabela 19 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos.....	98
Tabela 20 - Configuração do experimento de cinética de remoção de cor, DQO e H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.	105
Tabela 21 - Configuração dos experimentos de avaliação da concentração inicial de H ₂ O ₂ na remoção de cor e DQO, e consumo de H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.	106

Tabela 22 - Configuração dos experimentos para o planejamento fatorial 2^2	107
Tabela 23 - Matriz de planejamento fatorial 2^2 para o processo UV/ H_2O_2	108
Tabela 24 - Configuração dos experimentos de caracterização dos efeitos do pH.....	109
Tabela 25 - Configuração dos experimentos de cinética de remoção de DQO e NH_3 e de decaimento de H_2O_2	110
Tabela 26 - Configuração dos experimentos do Planejamento Box-Behnken.....	111
Tabela 27 - Controle de temperatura do reator UV/ H_2O_2	111
Tabela 28 - Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes do Planejamento Box-Behnken para o efluente PLA..	113
Tabela 29 - Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes do Planejamento Box-Behnken para o efluente PSLA.	113
Tabela 30 - Matriz do planejamento Box-Behnken com três variáveis independentes expressas em unidades naturais e codificadas para lixiviado PLA.....	114
Tabela 31 - Matriz do planejamento Box-Behnken com três variáveis independentes expressas em unidades naturais e codificadas para lixiviado PSLA.....	115
Tabela 32 - Configuração dos experimentos de cinética de remoção de cor, DQO, turbidez e de decaimento de H_2O_2 para parâmetros otimizados de maior desejabilidade.....	117
Tabela 33 - Configuração dos experimentos de validação dos modelos de remoção otimizados.....	118
Tabela 34 - Variáveis de controle e métodos analíticos.....	119
Tabela 35 - Características do lixiviado bruto do aterro sanitário.	129
Tabela 36 - Cinética de decaimento do H_2O_2 residual e remoção de DQO e cor do lixiviado bruto submetido ao POA UV/ H_2O_2	130
Tabela 37 - Resultados dos experimentos com o POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto em função da concentração inicial de H_2O_2	132
Tabela 38 - Características dos efluentes do sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário.	136
Tabela 39 - Fatores de controle e respostas obtidas em testes UV/ H_2O_2 usando planejamento fatorial 2^2	138
Tabela 40 - ANOVA para o modelo de primeira ordem da superfície de resposta para remoção de DQO.	143
Tabela 41 - ANOVA para o modelo de primeira ordem da superfície de resposta para remoção de $N-NH_3$	144

Tabela 42 - Características do lixiviado bruto e tratado nas lagoas de estabilização.	157
Tabela 43 - Respostas do processo UV/H ₂ O ₂ aplicado em efluentes das lagoas anaeróbias usando o Planejamento Box-Behnken.....	161
Tabela 44 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Box-Behnken para remoção de DQO.	162
Tabela 45 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de DQO.	166
Tabela 46 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de DQO.....	167
Tabela 47 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de cor.....	176
Tabela 48 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de cor.	181
Tabela 49 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de cor.	182
Tabela 50 - Configurações da função <i>desirability</i> para cada variável dependente.....	189
Tabela 51 - Respostas previstas no nível atual de cada fator na função <i>desirability</i> global e nas melhores configurações do planejamento Box-Behnken.....	190
Tabela 52 - Dados experimentais da cinética de remoção de cor.....	197
Tabela 53 - Dados experimentais da cinética de remoção de DQO. ...	198
Tabela 54 - Resumo da regressão para remoção de cor [ln (y/y ₀)].....	204
Tabela 55 - Resumo da regressão para remoção de DQO [ln (y/y ₀)] .	204
Tabela 56 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de cor [ln (y/y ₀)].....	205
Tabela 57 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de DQO [ln (y/y ₀)].....	205
Tabela 58 - Estatísticas resumidas da análise de regressão da cinética de remoção de cor e DQO.....	206
Tabela 59 - Caracterização do efluente das lagoas de estabilização e pós-processo UV/H ₂ O ₂ otimizado (Tempo = 26 min).	216
Tabela 60 - Resultados dos ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	218
Tabela 61 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica com <i>Daphnia magna</i> para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H ₂ O ₂ otimizado.....	219
Tabela 62 - Características dos lixiviados bruto (LA), pós-lagoas de estabilização (PLA) e pós-sistema de lodos ativados (PLSA).	225

Tabela 63 - Respostas do processo UV/H ₂ O ₂ aplicado em efluentes do sistema de lodos ativados usando o Planejamento Box-Behnken.....	230
Tabela 64 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de DQO.....	231
Tabela 65 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de cor.....	232
Tabela 66 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de turbidez.....	232
Tabela 67 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de H ₂ O ₂	233
Tabela 68 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de DQO.....	244
Tabela 69 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de cor.....	244
Tabela 70 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de turbidez.....	245
Tabela 71 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de H ₂ O ₂	245
Tabela 72 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de DQO.....	246
Tabela 73 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de cor.....	247
Tabela 74 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de turbidez.....	247
Tabela 75 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de H ₂ O ₂	248
Tabela 76 - Configurações da função <i>desirability</i> para cada variável dependente.....	261
Tabela 77 - Respostas previstas no nível atual de cada fator na função <i>desirability</i> global e nas melhores configurações do planejamento Box-Behnken.....	262
Tabela 78 - Dados experimentais da cinética de remoção de DQO pelo processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente do SLA.....	269
Tabela 79 - Dados experimentais da cinética de remoção de cor pelo processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente do SLA.....	269
Tabela 80 - Dados experimentais da cinética de remoção de turbidez pelo processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente do SLA.....	270
Tabela 81 - Dados experimentais da cinética de remoção de H ₂ O ₂ pelo processo UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente do SLA.....	270
Tabela 82 - Resumo das regressões para as cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H ₂ O ₂ [ln (y/y ₀)]......	276

Tabela 83 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de DQO [$\ln(y/y_0)$].	277
Tabela 84 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de cor [$\ln(y/y_0)$].	277
Tabela 85 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de turbidez [$\ln(y/y_0)$].	277
Tabela 86 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de H_2O_2 [$\ln(y/y_0)$].	277
Tabela 87 - Estatísticas resumidas das análises de regressão das cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2	278
Tabela 88 - Caracterização do efluente do sistema de lodos ativados e pós-processo UV/ H_2O_2 otimizado (Tempo = 22 min).	289
Tabela 89 - Resultados dos ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> . para efluente do sistema combinado LA + SLA + UV/ H_2O_2 otimizado.	291
Tabela 90 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica com <i>Daphnia magna</i> para efluente do sistema combinado SLA + UV/ H_2O_2 otimizado.	293

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ϕ_C - Rendimento Quântico de C
 A_t - Absorbância Total da Solução vezes um Fator de 2,3
 I_0 - Fluxo Incidente de Radiação
 f_C - Relação entre a Luz Absorvida por C e a Absorvida por Outros Componentes da Solução
€ - Euro
 μS - Micro_Siemens
 $\cdot CO_3^-$ - Radical Carbonato
 $\cdot O_2^-$ - Radical Superóxido
 $\cdot OH$ - Radical Hidroxila
abs - Absorbância
AFMF - Aeração Fotoquímica Mediada por Ferro
AGV - Ácidos Graxos Voláteis
Al - Alumínio
AOX - Halogênios Orgânicos Absorvíveis
 b - Comprimento do trajeto na amostra
Ba - Bário
BANF-BAF - Filtro Biológico Anaeróbio e Filtro Biológico Aerado Sequencial
Br - Bromo
BRM - Bioreator de Membrana
 C - Concentração de uma Espécie Química
 c - Concentração molar
 C - Velocidade da luz
 $CaCO_3$ - Carbonato de Cálcio
 CaO - Óxido de Cálcio
CI - Carbono Inorgânico
Cl - Cloro
cm - Centímetro
 CO_2 - Gás Carbônico
 CO_3^{2-} - Carbonato
COD - Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT - Carbono Orgânico Total
 COX_S - Compostos Orgânicos Xenobióticos
Cu - Cobre
 Cu^{2+} - Íon Cobre (II)
 d - Dia
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

e - Absortividade molar
E - Energia
ENS - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
ER - Eficiência de Remoção
eV - Elétron-Volt
F - Flúor
FAAS - Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama
FATMA - Fundação do Meio Ambiente
FBA - Filtro Biológico Aerado
FBAS - Filtro Biológico Anaeróbio Sequencial
FD - Fator de Diluição
FDbl - Fator de Diluição para *Vibrio fisheri*
FDd - Fator de Diluição para *Daphnia magna*
Fe - Ferro
Fe(II) - Ferro no estado de oxidação +2
Fe²⁺ - Íon Ferroso
Fe³⁺ - Íon Férrico
FeCl₃ - Cloreto Férrico
g - Grama
GC-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa
 h - Constante de Planck
h - Hora
H₂O - Água
H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico
HCO₃⁻ - Bicarbonato
HO[•] - Radical Hidroxila
HPA - Hidrocarbonetos Poliaromáticos
 $h\nu$ - Energia sob a Forma de Radiação Eletromagnética
I - Feixe de luz monocromática emitida
I₀ - Feixe de luz monocromática incidente
J - Joule
 k' - Constante de Velocidade de Pseudo Primeira Ordem
kg - Quilograma
 $k_{OH,C}$ - Constante de Velocidade da Reação de Segunda Ordem do Radical Hidroxila com o Composto C
kWh - Quilowatt-hora
L - Litro
LABTOX - Laboratório de Toxicologia Ambiental
LaRA - Laboratório de Reuso de Águas

LARESO - Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos
LB – Lixiviado Bruto
LIMA - Laboratório Integrado de Meio Ambiente
M - Massa
m - Metro
min - Minuto
Mn - Manganês
MPa - Megapascal
MSR - Metodologia de Superfície de Resposta
N - Nitrogênio
NaClO - Hipoclorito de Sódio
NaOH - Hidróxido de Sódio
NH₃ - Amônia
nm - Nanômetro
N-NH₃ - Nitrogênio Amoniacal Expresso como Nitrogênio
N-NH₄⁺ - Nitrogênio Amoniacal (Amônio) Expresso como Nitrogênio
N-NO₃⁻ - Nitrato Expresso como Nitrogênio
NTK - Nitrogênio Total Kjeldhal
O - Oxigênio
O₂ - Oxigênio Molecular
O₃ - Ozônio
°C - Graus Celsius
OH⁻ - Íon Hidroxila
OH[•] - Radical Hidroxila
P - Fósforo
P₁- Ponto de coletado do lixiviado bruto
P₂ - Ponto de coleta pós lagoas anaeróbias
P₃ - Ponto de coleta pós sistema de lodos ativados
PCB_s - Bifenilos Policlorados
pH - Potencial Hidrogeniônico
PIMA - Processo de Aeração Mediado por Ferro Assistido Fotoquimicamente
PLA – Pós Lagoas Anaeróbias
POA - Processo Oxidativo Avançado
PPGEA - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
P-PO₄ - Fosfato expresso como Fósforo
PSLA - Pós Sistemas de Lodos Ativados
Pt-Co - Platina-Cobalto
R[•] - Radicais Orgânicos
RBGBS - Reator de Biofiltro Granular em Batelada Sequencial
RH - Composto Orgânico

RO₂^{*} - Radical Peroxilo
RSB - Reator Sequencial em Batelada
RX - Substrato Orgânico
RX^{*} - Radical Orgânico
S - Enxofre
s - Segundo
SD - Sólidos Dissolvidos
SDT - Sólidos Dissolvidos Totais
Si - Silício
SnO₂ - Dióxido de Estanho
SO₄ - Sulfato
SS - Sólidos Suspensos
SST - Sólidos Suspensos Totais
ST - Sólidos Totais
STLP - Sistema de Tratamento de Líquidos Percolados
t - Tempo
T - Transmitância
TDH - Tempo de Detenção Hidráulica
TiO₂ - Dióxido de Titânio
TND - Moeda Dinar Tunisiano
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
US - Ultrassom
USD - Dólar Americano
UV - Radiação Ultra Violeta
UV-A - Radiação Ultravioleta na Faixa de Comprimento de Onda A
UV-B - Radiação Ultravioleta na Faixa de Comprimento de Onda B
UV-C - Radiação Ultravioleta na Faixa de Comprimento de Onda C
V - Volt
VUV - Ultravioleta de Vácuo
W - Watt
 ϵ - Coeficiente de Extinção Molar
 λ - Comprimento de Onda
v - Frequência de Radiação

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	37
1.1	JUSTIFICATIVA.....	40
1.2	HIPÓTESES FORMULADAS.....	42
1.3	OBJETIVOS.....	42
1.3.1	Objetivo geral.....	42
1.3.2	Objetivos específicos.....	42
2	CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	45
2.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	45
2.2	TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	49
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	61
2.3.1	Radiação ultravioleta.....	64
2.3.2	Lâmpadas ultravioleta.....	66
2.3.3	Radiação ultravioleta em processos oxidativos avançados.....	69
2.3.4	Mecanismos de oxidação UV/H₂O₂.....	70
2.4	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H ₂ O ₂ APLICADO AO TRATAMENTO DE LIXIVADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	73
2.4.1	Generalidades.....	73
2.4.2	Aplicações do POA UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado	77
2.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	83
2.5.1	Planejamento experimental.....	83
2.5.2	Planejamento Box-Behnken.....	85
2.5.3	Metodologia de superfície de resposta.....	88
2.5.4	Função <i>desirability</i>.....	90
3	CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES.....	97
3.2	PROTOCOLO EXPERIMENTAL.....	99

3.3	PROTOCOLO OPERACIONAL	103
3.3.1	Processo fotoquímico	103
3.3.2	Experimentação preliminar das cinéticas de remoção de cor e matéria orgânica, e de decaimento do H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	105
3.3.3	Experimentação preliminar da influência da concentração inicial de H ₂ O ₂ na remoção de cor e matéria orgânica, e no decaimento do H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	106
3.3.4	Planejamento fatorial 2 ² {[H ₂ O ₂]; pH} com ponto central do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente PLA para remoção de DQO e NH ₃	106
3.3.5	Caracterização dos efeitos do pH sobre a remoção de DQO e NH ₃ , e sobre o decaimento do H ₂ O ₂ aplicado ao efluente PLA .	109
3.3.6	Cinéticas de remoção de matéria orgânica e amônia, e de decaimento do H ₂ O ₂ pelo POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente PLA para os valores ótimos de [H ₂ O ₂] e pH.....	109
3.3.7	Planejamento Box-Behnken, Metodologia de Superfície de Resposta e Função <i>Desirability</i> para otimização estatística do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado aos efluentes PLA e PSLA.....	110
3.3.8	Cinéticas de remoção de cor e DQO do POA UV/H ₂ O ₂ para valores otimizados de pH, Fator e Potência da Lâmpada de maior deseabilidade para os efluentes PLA e PLSA.....	116
3.3.9	Validação dos modelos de remoção de cor e DQO dos efluentes PLA e PLSA pelo POA UV/H ₂ O ₂ com valores otimizados de pH, Fator, Potência da Lâmpada e Tempo.....	117
3.4	PROTOCOLO ANALÍTICO.....	118
3.4.1	Metodologia de coleta e preservação das amostras.....	118
3.4.2	Controle analítico.....	118
3.4.2.1	Espectroscopia eletrônica	119
3.4.2.2	Eliminação da interferência do peróxido de hidrogênio na medição da DQO.....	120
3.4.2.3	Análise de compostos orgânicos.....	120
3.4.3	Testes ecotoxicológicos	121

3.4.3.1	Cultura de <i>Daphnia magna</i>	121
3.4.3.2	Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia Magna</i>	121
3.4.3.3	Teste de toxicidade crônica com <i>Daphnia Magna</i>	122
3.4.4	Análise estatística dos modelos de regressão	122
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.1	SEÇÃO I: REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO AMONICAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO POR PROCESSO FOTOQUÍMICO UV/H ₂ O ₂	127
4.1.1	Características dos resíduos do aterro sanitário	127
4.1.2	Estudos preliminares do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto.....	128
4.1.2.1	Experimentação preliminar das cinéticas de remoção de cor, matéria orgânica e decaimento do H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto	128
4.1.2.2	Experimentação preliminar da influência da concentração inicial do H ₂ O ₂ na remoção de cor e matéria orgânica, e no consumo de H ₂ O ₂ do POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao lixiviado bruto	131
4.1.2.3	Síntese dos resultados preliminares.....	134
4.1.3	Caracterização físico-química das amostras.....	135
4.1.4	Planejamento fatorial 2² {[H₂O₂]; pH} com ponto central do POA UV/H₂O₂ aplicado ao efluente PLA para remoção de DQO e NH₃.....	138
4.1.4.1	Determinação dos fatores significativos na remoção de DQO e N-NH ₃	138
4.1.4.1.1	<i>Modelo de regressão e teste estatístico.....</i>	141
4.1.4.2	Caracterização dos efeitos do pH sobre a remoção de DQO, NH ₃ e H ₂ O ₂ aplicado ao efluente PLA	144
4.1.4.3	Cinéticas de remoção de matéria orgânica, amônia e H ₂ O ₂ pelo POA UV/H ₂ O ₂ aplicado ao efluente PLA para os valores ótimos de [H ₂ O ₂] e pH.....	147
4.1.4.3.1	<i>Cinética de remoção de matéria orgânica.....</i>	148
4.1.4.3.2	<i>Cinética de remoção da amônia</i>	151

4.1.4.4	Comportamento dos compostos orgânicos	154
4.1.5	Síntese dos resultados principais	155
4.2	SEÇÃO II: OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO UV/H ₂ O ₂ APLICADO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	156
4.2.1	Caracterização físico-química do lixiviado.....	156
4.2.2	Otimização do processo fotoquímico UV/H₂O₂.....	160
4.2.2.1	Determinação dos principais fatores do processo de otimização.....	160
4.2.2.2	Modelo de regressão para remoção de DQO e teste estatístico.....	161
4.2.2.2.1	<i>Adequabilidade do modelo de regressão de remoção de DQO.....</i>	<i>168</i>
4.2.2.2.2	<i>Gráficos tridimensionais do modelo de regressão para remoção de DQO.....</i>	<i>172</i>
4.2.2.3	Modelo de regressão para remoção de cor e teste estatístico.....	176
4.2.2.3.1	<i>Adequabilidade do modelo de regressão de remoção de cor.....</i>	<i>183</i>
4.2.2.3.2	<i>Gráficos tridimensionais do modelo de regressão para remoção de cor.....</i>	<i>185</i>
4.2.3	Otimização multicritério usando a função <i>desirability</i> de Derringer	188
4.2.4	Cinéticas dos modelos de regressão de remoção de cor e DQO do efluente das LA após o POA UV/H₂O₂.....	197
4.2.5	Otimização e validação dos experimentos	212
4.2.6	Avaliação ecotoxicológica.....	217
4.2.6.1	Ensaio de toxicidade aguda.....	218
4.2.6.2	Ensaio de toxicidade crônica	219
4.3	SEÇÃO III: OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO UV/H ₂ O ₂ APLICADO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	

PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS	224
4.3.1 Caracterização físico-química do lixiviado	224
4.3.2 Otimização do processo fotoquímico UV/H₂O₂.	228
4.3.2.1 Determinação dos principais fatores do processo de otimização	228
4.3.2.2 Modelos de regressão para remoção de DQO, cor, turbidez e H ₂ O ₂ e teste estatístico.	231
4.3.2.2.1 Adequabilidade dos modelos de regressão.	249
4.3.2.2.2 Gráficos tridimensionais dos modelos de regressão para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H ₂ O ₂	256
4.3.3 Otimização multicritério usando a função <i>desirability</i> de Derringer.....	260
4.3.4 Cinéticas dos modelos de regressão de remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ do efluente do SLA após o POA UV/H₂O₂...	268
4.3.5 Avaliação da otimização e validação dos experimentos.	288
4.3.6 Avaliação ecotoxicológica	291
4.3.6.1 Ensaios de toxicidade aguda	291
4.3.6.2 Ensaio de toxicidade crônica.....	292
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	299
5.1 CONCLUSÕES	299
5.2 RECOMENDAÇÕES	300
REFERÊNCIAS	301

1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta a introdução ao objeto desta tese, suas justificativas, hipóteses e objetivos. O tema da pesquisa concentra-se em Resíduos Sólidos Urbanos, delimitando-se na otimização do processo oxidativo avançado (POA) UV/H₂O₂ (Ultravioleta / Peróxido de Hidrogênio) aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, dentro da linha de pesquisa Resíduos Sólidos Urbanos, Industriais e Agrícolas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O lixiviado de aterro sanitário aparece geralmente logo após o descarte dos resíduos. Sua qualidade é influenciada de forma complexa pelos processos biológicos, químicos e físicos que ocorrem em um aterro sanitário (EHRIG, 1989). Na maioria dos casos, o lixiviado é altamente poluente, contendo alta concentração de matéria dissolvida e pode, através da migração subsuperficial, causar extensa poluição de rios, córregos e poços de água. A poluição da água subterrânea é a principal preocupação ambiental em aterros sanitários, exigindo medidas extensivas de controle, como impermeabilização, coleta de drenagem, tratamento de lixiviados e monitoramento do controle de qualidade da água subterrânea a jusante. Como a migração subsuperficial do lixiviado pode ser lenta, as consequências de controles impróprios de lixiviados podem não surgir até décadas mais tarde, quando o lixiviado finalmente aparece em um poço de água ou em um riacho (CHRISTENSEN, 1989).

A Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências nela dispostos, sendo que para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado, conforme a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005).

Considerando que mais de 200 compostos orgânicos foram identificados em lixiviado de aterro, avaliações toxicológicas do lixiviado estão em grande demanda, a fim de assegurar a descarga segura nos corpos d'água receptores. Além disso, o efeito de subprodutos que são difíceis de ser detectados por análise química é mais bem compreendido através de uma avaliação toxicológica.

Atualmente, elas estão gradualmente sendo incorporados às legislações ambientais em alguns países.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) determina em seu art. 18 que “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”. No Estado de Santa Catarina, o órgão ambiental competente é a Fundação do Meio Ambiente – FATMA, que por meio da sua Portaria nº. 017/2002 (SANTA CATARINA, 2002), que estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências, estabelece em seu art. 1º que “as substâncias existentes no efluente não poderão causar ou possuir potencial causador de efeitos tóxicos capazes de provocar alterações no comportamento e fisiologia dos organismos aquáticos presentes no corpo receptor”.

O tratamento de lixiviado de aterro sanitário representa um grande desafio, tendo em vista a variação das suas características em função da heterogeneidade dos resíduos dispostos e da idade do aterro. A variabilidade de volumes e de concentração desse efluente torna delicada a determinação de técnicas efetivas de tratamento. A presença de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos no lixiviado impõe a necessidade de tratamento adequado antes do lançamento desse resíduo no corpo receptor, o que torna imprescindível o estudo e a aplicação de técnicas que visem ao seu tratamento, em acordo com parâmetros da legislação vigente. Em face da necessidade de um sistema de tratamento que possibilite a redução da concentração dos principais compostos orgânicos e inorgânicos (dentre eles os metais tóxicos) que possam comprometer o processo biológico de tratamento do lixiviado, o estudo de processos físicos e químicos merece investigação (CASTILHOS JUNIOR; DALSSASSO; ROHERS, 2010).

Uma alternativa para o tratamento do lixiviado são os processos baseados em métodos químicos capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, podendo haver a combinação entre diferentes técnicas ou serem conjugados com processos biológicos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a).

Processos Oxidativos Avançados (POA), adaptados a lixiviados velhos ou bem estabilizados, são aplicados para: oxidar substâncias orgânicas para seu maior estado de oxidação estável ser dióxido de carbono e água (isto é, para atingir a mineralização completa); e melhorar a biodegradabilidade de poluentes orgânicos recalcitrantes até

um valor compatível com um subsequente tratamento biológico econômico.

De acordo com os dados da literatura, o tratamento UV/H₂O₂ em lixiviados de aterro sanitário se destaca, em comparação com outros processos de oxidação avançada, em termos de remoção de matéria orgânica, de melhoria da biodegradabilidade dos lixiviados e de redução de sua cor (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003), além da alta remoção de nitrogênio amoniacal (BRITO, 2010) presentes neste tipo de efluente.

Neste contexto, tem-se a necessidade de aprimorar o conhecimento científico e tecnológico de forma a consolidar a aplicabilidade e sustentabilidade do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviados de aterro sanitário em termos de degradação de determinados poluentes, melhoria da biodegradabilidade, efetividade do processo e redução da toxicidade do efluente final.

Esta demanda de conhecimento em tratamento de lixiviados e processos oxidativos avançados encontra experiência científica no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Na linha de pesquisa de Resíduos Sólidos Urbanos, Industriais e Agrícolas podemos citar as teses de doutorado de Firta (2007), sobre previsão de geração de lixiviados em aterros sanitários através de modelos de simulação, e Silva (2007), que estudou em escala piloto o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por lagoas de estabilização em série, e as dissertações de mestrado de Moratelli (2013), em estudo da evaporação como tecnologia aplicada ao pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, de Felon (2008), estudando em escala piloto o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por evaporação natural em sistema controlado, Santos (2011), sobre recuperação da amônia removida por processo de air stripping aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário, estudado em escala piloto, Ranzi (2009), em estudo em escala piloto sobre tratamento de lixiviado de aterro sanitário por evaporação natural com painéis, Rohers (2007), estudando o tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário por filtração direta ascendente, Máximo (2007), pesquisando o tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis, e Strelau (2006), em estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS).

Na linha de pesquisa de Tratamento de Águas e Efluentes Domésticos, Industriais e Agropecuários, tem-se as tese de doutorado de

Martins (2010), em estudo sobre tratamento de lixiviado de aterro sanitário em sistema de lagoas sob diferentes condições operacionais, e Nagel-Hassemer (2006) que pesquisou a oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil, e as dissertações de mestrado de Souza (2013), avaliando a remoção de amoxicilina e cefalexina da urina humana por oxidação avançada (H₂O₂) com vistas ao saneamento ecológico, Fernandes (2009), estudando a dinâmica da biota em um sistema de lagoas de estabilização para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, e Rodrigues (2007), em pesquisa sobre o tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário.

Na linha de pesquisa de toxicologia ambiental, consta a tese de doutorado de Restrepo (2013), em estudo para determinação da taxa de transferência de elementos-traço de resíduos sólidos urbanos para lixiviado.

De modo geral, os estudos desenvolvidos no PPGEA/UFSC para o tratamento de lixiviado se concentram predominantemente em métodos biológicos, estando em aberto uma lacuna de pesquisa para o aprofundamento de POA, particularmente o que se vale da oxidação fotoquímica UV/H₂O₂.

Com esta breve evolução do tema lixiviado de aterro sanitário, introduz-se esta tese, pela qual aprofundaremos a problematização e relevância para o campo da engenharia ambiental, como objeto de investigação.

1.1 JUSTIFICATIVA

O lixiviado de aterro sanitário tem, confirmadamente, um caráter complexo. Apresentam elevados valores de matéria orgânica (parcela significativa é refratária), amônia e compostos tóxicos, além de intensa cor e presença de diversos metais pesados, dentre outros parâmetros. Seu descarte sem o tratamento adequado gera graves problemas ambientais, além de riscos à saúde humana.

Lixiviados de aterros sanitários maduros ou estabilizados são normalmente classificados como refratários para processos de biodegradação convencionais, inclusive devido à toxicidade de alguns elementos e compostos químicos presentes. Sua biodegradabilidade, expressa pela razão Demanda Bioquímica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO/DQO), diminui rapidamente com o envelhecimento dos aterros. Isto ocorre devido à liberação de grandes moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos sólidos.

Consequentemente, chorume velho é caracterizado pela sua baixa taxa de DBO/DQO e elevados valores de NH_3 (RENOU *et al.*, 2008).

Diante da complexidade da composição do lixiviado de aterro sanitário, da rápida redução de sua biodegradabilidade, da dificuldade de remoção de poluentes refratários e dos problemas relativos à sua toxicidade, tratamentos biológicos têm se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação, exigindo, via de regra, a introdução de processos de tratamento físico-químicos.

Os POA se constituem uma alternativa de tratamento de lixiviados. Os principais objetivos das comunidades acadêmicas, de pesquisa e industriais através do desenvolvimento e implementação de aplicações ambientais de POA serão: novos conceitos, processos e tecnologias em tratamento de águas residuais, com benefícios potenciais para a qualidade estável de efluentes, energia e redução de custos operacionais e de proteção do meio ambiente; novos conjuntos de padrões avançados de tratamento de águas residuais; novas metodologias para a definição das necessidades de tratamento de esgoto e condições de enquadramento; e novo *know-how* para contribuir para o reforço da competitividade da indústria da água (SHARMA; RUPARELIA; PATEL, 2011).

POA utilizando luz UV tem sido sugerido como uma alternativa às tecnologias tradicionais para remoção de micropoluentes em tratamentos de água potável. POA estão baseados na formação de radicais hidroxilas altamente reativos, $\bullet\text{OH}$, que podem ser fornecidos por radiação UV sobre H_2O_2 e são baseados em lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão.

O POA UV/ H_2O_2 se destaca por apresentar as seguintes vantagens: taxas de reação rápida, potencial para reduzir a toxicidade, não se concentram resíduos para posterior tratamento, não produz materiais que necessitam de tratamento adicional, e não gera lodo como em processos físico-químicos ou processos biológicos.

Os estudos pretéritos sobre a aplicação do POA UV/ H_2O_2 em lixiviados são poucos, e utilizaram amostras brutas, cuja elevada turbidez prejudica sua eficiência. O presente estudo se justifica, principalmente, pela necessidade de superar o hiato de conhecimento sobre a aplicação do processo fotoquímico UV/ H_2O_2 de forma combinada aos tratamentos biológicos de lixiviado realizados em lagoas de estabilização e em sistema de lodos ativados.

1.2 HIPÓTESES FORMULADAS

Esta pesquisa foi baseada nas seguintes hipóteses:

Primeira: O processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ é suficientemente eficiente na remoção da demanda bioquímica de oxigênio, cor, turbidez e fósforo de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistemas de lagoas anaeróbias e de lodos ativados, para permitir o lançamento do efluente em corpo d'água receptor de classe 2, assim como é efetivo na remoção de matéria orgânica recalcitrante.

Segunda: É possível otimizar estatisticamente os parâmetros de operação do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado pré-tratado biologicamente utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) integrada ao Planejamento Box-Behnken (PBB) e a função *desirability* de Derringer.

Terceira: O processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado pré-tratado biologicamente em sistemas de lagoas anaeróbias e de lodos ativados é efetivo na redução da toxicidade aguda do efluente final.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Este estudo objetivou otimizar o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, encontrando condições operacionais que fornecessem o melhor valor de comprometimento na remoção conjunta de cor e matéria orgânica recalcitrante desejável, e que viabilizassem a redução da toxicidade aguda.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo são os seguintes:

- a) Avaliar a efetividade do Planejamento Box-Behnken (PBB), da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e da função *desirability* de Derringer para a otimização estatística do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente.

- b) Otimizar estatisticamente os principais parâmetros operacionais do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente;
- c) Identificar a etapa do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário onde a aplicação do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ é suficientemente eficiente na remoção da demanda bioquímica de oxigênio, cor, turbidez e fósforo para permitir o lançamento do efluente no corpo d'água receptor;
- d) Verificar a efetividade do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário pré-tratado biologicamente na redução da toxicidade aguda do efluente final.

2 CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica desta pesquisa, construída a partir da revisão de textos, artigos, livros, periódicos, dentre outros materiais científicos, pertinentes ao objeto deste estudo.

2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presentes na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos presentes e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. Este efluente é caracterizado pela intensa cor e elevada concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Quando descartado sem tratamento prévio, este efluente causa problemas ambientais, como a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas, a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização nos corpos d'águas receptores. As técnicas mais usuais para o tratamento de lixiviado são as fundamentadas em processos biológicos, sendo que estas têm se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação nacional, principalmente no caso de lixiviado de aterro sanitário estabilizado em relação aos parâmetros referentes à matéria orgânica, cor, nutrientes, cloretos e alcalinidade (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Geralmente, os principais parâmetros utilizados para descrever a concentração de contaminantes em lixiviado incluem: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Amônio (NH_4^+), Sólidos Dissolvidos (SD), Sólidos Suspensos (SS), Compostos Orgânicos Xenobióticos (COXs), Metais Pesados, e Sais (CHRISTENSEN *et al.*, 1994; KIRKEBY *et al.*, 2007).

Das principais características químicas resumidas na Tabela 1, é possível confirmar o caráter complexo das amostras de lixiviado. Com relação à biodegradabilidade (DBO/DQO) inferior a 0,13 e um pH superior a 8, as amostras podem ser consideradas como lixiviados maduros ou estabilizados, normalmente classificados como refratários para processos de biodegradação convencionais. Na maioria dos casos, os processos físico-químicos intensos tornam-se necessários para o tratamento de lixiviados envelhecidos.

Tabela 1 - Características químicas dos lixiviados de aterros estudados.

Parâmetros	Valores*	Parâmetros	Valores*
pH	8,4 ± 0,1	Cálcio	10,61 ± 0,2
DQO	5200 ± 27	Sódio	1512 ± 47
DBO	720 ± 81	Potássio	1480 ± 3,5
COT	1058 ± 2,7	Bário	3,6 ± 0,23
CI	1088 ± 2,7	Ferro	13,212
ST	1212 ± 97	Magnésio	9,365
NTK	1114 ± 42	Zinco	1,059
Cloretos	2590 ± 95	Níquel	1,429
Alcalinidade como CaCO ₃	1240 ± 45	Chumbo	0,278
P-PO ₄	11,3 ± 0,7	Cobre	0,362
Boro	2,15 ± 0,23	Cromo	0,451
Enxofre	316 ± 23	Manganês	0,298

* Unidades em mg L⁻¹, exceto pH.

Fonte: Modificado de Morais e Zamora (2005).

Frascari *et al.* (2004) apresenta a média de concentração de lixiviado de aterro sanitário e remoções médias de poluentes em um sistema de 5 lagoas (Tabela 2), que nos fornece, além de uma caracterização química deste tipo de efluente, eficiências de remoção de diversos parâmetros em um sistema de tratamento biológico convencional.

Renou *et al.* (2008), em artigo de revisão, a partir de dados de composição de lixiviados (DQO, DBO, DBO/DQO, pH, SS, NTK, NH₃), incluindo metais pesados (Tabela 3), mostra que a idade do aterro e, conseqüentemente, o grau de estabilização dos resíduos sólidos tem um efeito significativo sobre as características da água. Os valores de DQO variam de 70.900 mg L⁻¹, com amostra de lixiviado obtido a partir da Thessaloniki Greater Area (Grécia) (aterro jovem) a 100 mg L⁻¹ com a amostra a partir de um aterro de mais de 10 anos de idade, perto de Marselha (França). Com poucas exceções, o pH dos lixiviados estão no intervalo 5,8 - 8,5, o que é devido à atividade biológica no interior do aterro. É também importante notar que a maior parte do nitrogênio kjeldahl total” (NKT) é amônia, o qual pode variar de 0,2 a 13.000 mg L⁻¹ de N. A razão de DBO/DQO, 0,70 - 0,04, diminui rapidamente com o envelhecimento dos aterros. Isto é devido à liberação de grandes moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos sólidos. Conseqüentemente, chorume velho é caracterizado pela sua baixa taxa de DBO/DQO e elevado valor de NH₃. Embora a composição dos

lixiviados possa variar amplamente dentro das sucessivas fases de estabilização aeróbicas, acetogênicas, metanogênicas da evolução dos resíduos, três tipos de lixiviados foram definidos de acordo com a idade do aterro (Tabela 4). A relação existente entre a idade do aterro e da composição da matéria orgânica pode fornecer um critério útil para escolher um tratamento adequado à idade do aterro.

Tabela 2 - Média de concentração de lixiviado de aterro sanitário e remoções médias de poluentes no sistema de lagoas de 1992 a 2001.

Parâmetro	Lixiviado ^a	Efluente tratado nas lagoas ^b	Eficiência de Remoção (%) ^c	Nº. de amostras
pH (unidades) ^d	8,38	8,57	-	138
DQO	5050	2960	40	140
DBO	1270	470	64	104
N-NH ₃	1330	295	77	137
NTK ^e	1670	370	77	51
N-NO ₃ ⁻	21	3,4	63	96
P	18,1	9,2	42	94
Condutividade ^f	20500	11400	43	134
Cl ⁻	3130	2160	27	96
SO ₄ ²⁻	225	125	44	94
Fe	4,9	3,5	30	28
Al	0,91	0,90	1	29
Mn	0,38	0,20	44	28
Solventes clorados	0,0184	0,0088	52	7

Legenda: ^a Entrada das lagoas A e B; ^b Saída da lagoa E; ^c Média das médias anuais; ^d Valor mediano; ^e Dados de 1992 até 1996; ^f ($\mu\text{S cm}^{-1}$).

Valores expressos em mg L^{-1} , exceto se houver outra indicação.

Fonte: Modificado de Frascari *et al.* (2004).

Tabela 3 - Composição de metais pesados em lixiviados de aterro sanitário.

Idade	Aterro	Fe	Mn	Ba	Cu	Al	Si
J	Itália	2,7	0,04	-	-	-	-
MI	Canadá	1,28- 4,90	0,028- 1,541	0,006- 0,164	-	<0,02- 0,92	3,72- 10,48
MI	Hong Kong	3,811	0,182	-	0,12	-	-
MI	Coréia do Sul	76	16,4	-	0,78	-	-
MI	Espanha	7,45	0,17	-	0,26	-	-
V	Brasil	5,5	0,2	-	0,08	<1	-
V	França	26	0,13	0,15	0,005- 0,04	2	<5
V	Malásia	4,1- 19,5	15,5	-	-	-	-
V	Coréia do Sul	-	0,298	-	0,031	-	-

J: jovem; MI: média idade; V: velho; todos os valores estão em mg L⁻¹.

Fonte: Modificado de Renou *et al.* (2008).

Tabela 4 - Classificação de lixiviados de aterro sanitário *versus* idade.

Parâmetro	Recente	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<5	5-10	>10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO (mgL ⁻¹)	>10.000	4000-10.000	<4000
DBO ₅ /DQO	>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-médio		Baixo
Biodegradabilidade	Importante	Médio	Baixo

Valores com as unidades indicadas.

Fonte: Modificado de Renou *et al.* (2008).

O potencial poluidor do lixiviado está ligado principalmente aos altos valores de carga orgânica que apresenta, prejudicando a fauna e a flora nesses meios. Pode ainda haver a incorporação de substâncias dissolvidas ou em suspensão cujas características tóxicas apresentem risco de contaminação para os ecossistemas locais e à saúde humana. Dentre estas substâncias podem-se citar aquelas consideradas como potenciais ameaças para a saúde humana, tais como o arsênico, as bifenilas, o di(2-etilhexil)ftalato, o diclorometano, o etilbenzeno, os HPA, o nonilfenol, dentre outras (MANNARINO *et al.*, 2013).

Mais de 200 compostos orgânicos individuais e grupos de compostos foram encontrados em lixiviados de três aterros municipais na região de Göteborg. Destes, 35 poluentes prioritários e um número de álcoois não regulados, éteres, cetonas, fenóis de cadeia curta, benzenosulfonamidas e ésteres de fosfato parecem ser constituintes comuns de lixiviados de aterros sanitários (PAXEUS, 2000; SCHWARZBAUER *et al.*, 2002), com potencial para causar danos ao meio ambiente e à saúde humana (EMENIKE; FAUZIAH; AGAMUTHU, 2012). Também o elevado nível de amônia encontrado nos lixiviados é tóxico para muitos organismos vivos na água de superfície (BAE; KIM; CHANG, 1997).

Estudo desenvolvido por Emenike, Fauziah e Agamuthu (2012) demonstrou que o lixiviado continha componentes tóxicos, mais significativamente amônia, matéria orgânica dissolvida, alguns compostos de carbono orgânico semivolátil e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, e que o benzeno, tolueno e etilbenzeno também devem ter contribuído para a toxicidade do lixiviado.

Para evitar que os efluentes descartados nos corpos hídricos causem efeitos tóxicos à biota aquática e à saúde humana, de natureza aguda ou crônica, é necessário que o seu controle incorpore também a realização de bioensaios, ou seja, a avaliação de biomarcadores de toxicidade e de controle da poluição. Os bioensaios buscam identificar interações entre os poluentes presentes no ambiente e em organismos vivos por meio do uso de biomarcadores. Estes são capazes de detectar precocemente efeitos possíveis da contaminação ambiental sobre os organismos vivos antevendo possíveis impactos sobre a saúde humana. Observando alterações de funções vitais ou de composição química nos organismos, é possível se conhecer efeitos da exposição a poluentes antes que danos mais significativos possam ocorrer (MANNARINO *et al.*, 2013).

2.2 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Renou *et al.* (2008) afirma que os tratamentos convencionais de lixiviado de aterro sanitário podem ser classificados em três grandes grupos: (a) transferência de lixiviado: reciclagem e tratamento combinado com esgoto doméstico, (b) a biodegradação: processos aeróbios e anaeróbios e (c) métodos químicos e físicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e remoção de air stripping. A Tabela 5 apresenta

algumas tecnologias de tratamento de lixiviados de aterros sanitários, com suas respectivas vantagens e desvantagens.

Tabela 5 - Tecnologias adotadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Resíduos
Equalização	Baixo custo; Flexibilidade operacional; Redução de carga de choque.	Disponibilidade de área ou tanque; Geração de odores; Emissões aéreas.	Lodo.
Processos físicos			
Sedimentação	Baixo custo; Rebaixamento da carga efluente; Geralmente combinada com precipitação química.	Residual de sólidos.	Lodo (se o processo for combinado com precipitação química pode haver grande residual de metais).
Flotação	Remoção de sólidos pouco sedimentáveis; Remoção de óleos e graxas.	Alta demanda energética; Geração de odores.	Lodo.
Filtração	Boa remoção de sólidos suspensos.	Custo elevado; Requer retrolavagem.	Filtrado.
Adsorção com carvão ativado	Remoção da maioria dos compostos orgânicos; Carvão atomizado pode suplementar sistema de lodos ativados; Utilizado principalmente para polimento do efluente.	Alto custo; Manuseio do carvão; Processo não-seletivo que em geral requer pré-filtração.	Carvão usado; Lodo.
Argilas adsortivas	Tratamento em um estágio; Remoção de óleos e graxas.	Manuseio de argilas; Elevado custo; Manuseio de lodo.	Lodo

Continua.

Tabela 5 - Tecnologias adotadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário (continuação).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Resíduos
Processos de membrana			
Osmose reversa	Remoção de sólidos dissolvidos; Facilidade de operação; geração de efluente de alta qualidade.	Colmatação biológica da membrana; Necessidade de adaptar equipamento à escala da vazão afluente; elevada demanda energética; Manutenção cara.	Solução altamente concentrada em poluentes.
Filtração	Alta qualidade do efluente.	Custo elevado; Requer retrolavagem; Não remove sólidos dissolvidos.	Solução altamente concentrada em poluentes; Efluente da retrolavagem.
Processos químicos			
Ajuste de pH	Fácil operação; Remoção de metais; Condicionamento do pH para cumprimento de padrão de emissão.	Manuseio de químicos; Geração de odores.	Lodo, no caso de processo combinado com sedimentação.
Coagulação	Remoção de sólidos coloidais; Fácil operação.	Manuseio de químicos; Custo dos químicos; Doses excessivas podem impactar processos subsequentes.	Lodo, no caso de processo combinado com sedimentação. Regenerante gasto; Efluente de retrolavagem.
Oxidação química	Processo não seletivo; Vários oxidantes químicos disponíveis; Remoção de amônia.	Elevado custo; Demanda garantia de proteção da saúde dos operadores; Pode haver dependência de controle de pH e uso de catalisadores.	Lodo

Continua.

Tabela 5 - Tecnologias adotadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário (continuação).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Resíduos
Processos biológicos			
Reator sequencial em batelada	Mínimização de volume de reator; Processo automatizado; Processo adaptável a flutuações de vazão e qualidade do afluente; Boa remoção de amônia.	Alta demanda energética para aeração.	Lodo biológico
Lodo ativado	Fácil operação; Disponibilidade de dados cinéticos e elevada experiência relatada; Boa qualidade do efluente.	Geração de odor; Elevada demanda energética.	Lodo biológico
Lagoas de estabilização	Baixo investimento necessário; Facilidade de operação; Diluição do lixiviado por águas de chuva.	Elevada área requerida; Geração de odores; Emissões aéreas; demanda garantia de proteção da segurança dos operadores.	Sedimentos e lodo biológico.
Processos de crescimento aderido	Sistemas compactos; Operação aeróbia ou anaeróbia.	Elevada demanda energética; Baixa nitrificação para médias e altas taxas de aplicação.	Lodo biológico

Continua.

Tabela 5 - Tecnologias adotadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário (continuação).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Resíduos
Processos térmicos			
Evaporação	Sistema compacto; Sistema de fácil operação; Grande rebaixamento da vazão efluente.	Necessita prevenção de infiltração durante a evaporação.	Efluente muito concentrado; Gases de combustão.
Destilação	Boa remoção de orgânicos voláteis e amônia; Eficiência energética; Sistema compacto; Gera efluente de alta qualidade.	Complexidade operacional.	Orgânicos voláteis e amônia; Efluente concentrado; Gases de combustão.
Processos “naturais”			
<i>Wetlands</i> construídos	Operação simplificada; Boa opção de polimento de lixiviado pré-tratado; Solução ecológica.	Processo contra-indicado para lixiviados concentrados; Dependência de variáveis climáticas; Demanda de extensas áreas.	Plantas colhidas periodicamente.
Fitorremediação	Operação simplificada; Geração de madeira; Solução ecológica.	Necessidade de poda e remoção de árvores; Demanda sistema de irrigação permanente; Geração de odores; Dependência de variáveis climáticas.	Árvores removidas.

Fonte: Adaptado de Fleck (2003); Harris, Purschwitz e Goldsmith Jr. (2000); Silva (2007) e Xing *et al.* (2013).

A estratégia de tratamento adequado depende de critérios principais:

- A qualidade inicial dos lixiviados: a Tabela 6 resume a eficácia do processo de tratamento de acordo com as características-chave do lixiviado: DQO, DBO/DQO e idade do aterro. O conhecimento destes parâmetros específicos pode ajudar a selecionar os processos de tratamento adequados para a redução da matéria orgânica presente no lixiviado;
- Os requisitos finais dados por padrões locais de água de descarga (condições e padrões de lançamento de efluentes) (RENOU *et al.*, 2008).

O tratamento biológico dos poluentes orgânicos é geralmente baseado na capacidade natural dos microrganismos heterotróficos em usar estes compostos como fontes de carbono e de energia. Assim, os processos biológicos essencialmente convertem substâncias orgânicas perigosas em bio-produtos relativamente seguros (CO₂ e biomassa), utilizando biocatalisadores auto-regeneradores e auto-melhoradores. Os processos biológicos são também eficazes em soluções aquosas diluídas em condições "normais" de temperatura e pH. A recuperação de energia por meio da biossíntese de metano é possível, seja diretamente via tratamento anaeróbio ou indiretamente via digestão anaeróbia da biomassa gerada durante o tratamento aeróbio. Em comparação com a maioria dos métodos de tratamento químico, essas vantagens devem ser ponderadas com os limites que geralmente impulsionam custos de capital mais elevados: cinética mais lenta, sensibilidade às condições inibidoras, sensibilidade à variação das propriedades influentes (e.g. temperatura e toxicidade), e a necessidade de separação e disposição da biomassa. Apesar destas questões, processos de tratamento biológico de águas residuais são geralmente considerados como mais econômicos e eficientes dos recursos do que as alternativas físico-químicas (Tabela 7). Infelizmente, há sérias limitações para a viabilidade de tratamento biológico de poluentes perigosos (GUIEYSSE; NORVILL, 2014), como o lixiviado de aterro sanitário.

Tabela 6 - Eficácia do tratamento *versus* características do lixiviado.

Processo	Características do lixiviado			Remoção média (%)			SS	Turbidez	Resíduos
	Novo	Médio	Velho	DBO	DQO	NTK			
Transferência									
Tratamento combinado com esgoto doméstico	Bom	Razoável	Ruim	Dependendo da estação de tratamento de água doméstica					Excesso de biomassa
Reciclagem	Bom	Razoável	Ruim	>90	60-80	-	-	-	-
Lagunagem Físico/químico	Bom	Razoável	Ruim	80	40-95	>80	30-40	30-40	Lodo
Coagulação/floculação	Ruim	Razoável	Razoável	-	40-60	<30	>80	>80	Lodo
Precipitação química	Ruim	Razoável	Ruim	-	<30	<30	30-40	>80	Lodo
Adsorção	Ruim	Razoável	Bom	>80	70-90	-	-	50-70	-
Oxidação	Ruim	Razoável	Razoável	-	30-90	-	-	>80	O ₃ residual
Stripping	Ruim	Razoável	Razoável	-	<30	>80	-	30-40	Mistura ar-NH ₃
Biológico									
Processos aeróbicos	Bom	Razoável	Ruim	>80	60-90	>80	60-80	-	Excesso de biomassa
Processos anaeróbicos	Bom	Razoável	Ruim	>80	60-80	>80	60-80	-	Excesso de biomassa
Biorreator de membrana	Bom	Razoável	Razoável	>80	>85	>80	>99	40-60	Excesso de biomassa
Filtração em membrana									
Ultrafiltração	Ruim-Razoável			-	50	60-80	>99	>99	Concentrado
Nanofiltração	Bom	Bom	Bom	80	60-80	60-80	>99	>99	Concentrado
Osmose reversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>90	>99	>99	Concentrado

Fonte: Modificado de Renou *et al.* (2008).

Tabela 7 - Custos e características típicas de processos de tratamento de águas residuais selecionados (quando necessário, os custos foram convertidos considerando 1€ = 1,3 USD, 05/04/2013).

Tratamento	Tempo de Residência (h)	Energia (kWh m ⁻³)	Produtos químicos (kg m ⁻³)	Custos (US\$ m ⁻³)	Comentários
Tratamento químico					
O ₃	0,45-1,15 ^a	715-2047 ^b	O ₃ , 8-25 ^b	30-70 ^a	94-267 USD m ⁻³ operacional, 92037-160460 USD m ⁻³ d ⁻¹ capital ^b
O ₃ /UV ^a	0,15-0,62		O ₃	210-510	
UV/H ₂ O ₂	0,03-1,0		H ₂ O ₂	10-1640	
Fotocatálise	0,03-0,06		TiO ₂	7150-4336	
Fenton	3,33-8		Fe ²⁺ , 0,2-2	19-117 ^c	2,6-92 USD m ⁻³ operacional, 294-23639 USD m ⁻³ d ⁻¹ capital ^b
Tratamento biológico (águas residuárias domésticas)					
Lagoas		0,09-0,29 ^d			
Filtro biológico		0,18-0,42 ^d			
Bioreator de membrana (BRM)	0,5-95 ^e	0,2-2,4 ^f		0,13-1,6 ^f	Somente custos operacionais
Reator sequencial em bateladas (RSB)	12-50 ^e				

Continua.

Tabela 7 - Custos e características típicas de processos de tratamento de águas residuais selecionados (quando necessário, os custos foram convertidos considerando 1€ = 1,3 USD, 05/04/2013) (continuação).

Tratamento	Tempo de Residência (h)	Energia (kWh m ⁻³)	Produtos químicos (kg m ⁻³)	Custos (US\$ m ⁻³)	Comentários
Lodos ativados	2-8 ^e	0,33-0,62 ^d	FeCl ₃ , 0,02-0,07 CaO, 0,05 NaClO, 0,005 NaOH, 0,001 H ₂ SO ₄ , 0,0002 ^g	0,18 ^g -0,24 ^h	Somente custos operacionais
Químico-biológico sequencial					
foto-Fenton solar-BRM ⁱ	12	4,8-6,0	H ₂ O ₂ glicerina, 0,99-1,33	2,15-2,51	Custos operacionais = 2,2-2,6 USD m ⁻³ , BRM representa 33-40%, 15-17%, e 39-48% de custos de capital, operacional, e de energia, respectivamente.

Continua.

Tabela 7 - Custos e características típicas de processos de tratamento de águas residuais selecionados (quando necessário, os custos foram convertidos considerando 1€ = 1,3 USD, 05/04/2013) (continuação).

Tratamento	Tempo de Residência (h)	Energia (kWh m ⁻³)	Produtos químicos (kg m ⁻³)	Custos (US\$ m ⁻³)	Comentários
Fenton-Filtro biológico anaeróbio sequencial (FBAS)-Filtro biológico aerado (FBA) ^j	40-45		H ₂ O ₂ , 1,8-2,25, Fe ²⁺ , 1,8-2,25 Methanol	5,1	Somente custos operacionais
Foto-Fenton Solar + Reator aeróbico de leito fixo ^k	31		H ₂ O ₂ > 1,36 Fe(II), 0,1-0,2	9,1-13	Custos totais

^a Chong *et al.* (2012 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): custos e tempos de residência variaram com o tipo de poluente; vazão afluente = 11 m³ d⁻¹.

^b Cañizares *et al.* (2009 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): recursos e custos variaram com o tipo de poluente; vazão afluente = 1 m³ d⁻¹ e remoção de demanda química de oxigênio (DQO) = 85% (para o tratamento Fenton, tempo de residência inclui o tempo de depósito e produção de lodo de 0,01-0,30 m³ de lodo por m³ de águas residuárias).

^c Suty *et al.* (2004 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014).

^d Plappally *et al.* (2012 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014).

^e Gander *et al.* (2000 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014).

^f Lin *et al.* (2012 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): demanda de energia representa 20% dos custos de operação, custos operacionais estimados assumindo um custo de eletricidade de 0,1 € kWh⁻¹ (Sánchez Pérez (2013) e Cañizares *et al.* 2009, *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014), investimento em membrana representou 25-50% dos custos totais de capital.

^g Rodriguez-Garcia *et al.* (2011 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): demanda química e custos operacionais com base em 4 plantas de lodos ativados Espanholas para remoção de DQO (média de concentração de DQO afluente e remoção de DQO de 565 g m⁻³ e 93%, respectivamente).

^h Hernandez-Sancho *et al.* (2011 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): custos médios para 27 plantas de lodos ativados Espanholas.

ⁱ Sánchez Pérez *et al.* (2013 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014): vazão afluente = 10 m³ d⁻¹; concentração de poluentes inicial = 1350 g DQO m⁻³, total de eficiência de remoção de DQO = 97%, o custo variou dependendo da remoção DOC-alvo durante o tratamento foto-Fenton (88,6-92%); adicionou-se glicerol para assegurar a remoção de nutrientes, a produção de lamas de sólidos de 0,14 kg kg⁻¹ DQO; custos variaram com a concentração de poluentes e vazão efluente (e.g. de 2,9 € m⁻³ a 1 m³ d⁻¹ à -1,94 € m⁻³ a 40 m³ d⁻¹, alvo de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de 92% durante o tratamento foto-Fenton).

^j Wang *et al.* (2012 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014), BANF-BAF = filtro biológico anaeróbio (FBAS) - filtro biológico aerado (FBA), tempo de detenção hidráulica (TDH) = 11-16 h (Fenton) + 16 h (FBAS) + 13 h (FBA).

^k Malato *et al.* (2007 *apud* GUIEYSSE; NORVILL, 2014), Reator de leito fixo, os custos para tratamento para águas residuárias reais (DQO afluente = 0,2-0,4 g m⁻³) em planta em escala industrial com fotoreator de 100 m² (1,26 m³) com tanque de recirculação de 3 m³, tanque de neutralização de 5 m³, 3 m³ tanque de condicionamento de 3 m³ e reator de leito fixo de 1 m³. Fe²⁺ adicionados a 0,02 g m⁻³, H₂O₂ adicionado a > 40 mM.

Fonte: Modificado de Guieysse e Norvill (2014).

O método biológico de nitrificação/desnitrificação é provavelmente o processo mais eficiente e barato para eliminar nitrogênio de lixiviado. Entretanto, o tratamento biológico é dificultado por substâncias tóxicas específicas (tais como Hidrocarbonetos Poliaromáticos – HPAs, Halogênios Orgânicos Absorvíveis – AOXs, e Bifenilos Policlorados – PCBs) e/ou pela presença de orgânicos bio-refratários (tais como ácidos húmicos ou surfactantes) (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Além disso, a alta salinidade e falta de doadores de elétrons suficientes, característicos de lixiviados estabilizados, são obstáculos adicionais ao tratamento biológico de nitrificação-desnitrificação (CASSANO *et al.*, 2011).

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 entre diferentes técnicas ou serem conjugados com processos biológicos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b).

A maior parte da investigação sobre potencial de tratamento químico-biológico sequencial de efluentes industriais, onde se inclui o lixiviado de aterro sanitário, tem se centrado na integração de processos oxidativos avançados com tratamento biológico aeróbio. Mais pesquisas são necessárias para investigar os potenciais de integrações que oferecem maiores sinergias no que diz respeito às capacidades de tratamento e eficiência dos recursos. Uma desvantagem significativa de processos sequenciais é a necessidade de desenvolvimento e otimização complexa e sob medida, que exigiria avaliações de toxicidade e biodegradabilidade frequentes. Isso é necessário para garantir que o pré-tratamento não seja nem sobre-dosado e nem sub-dosado. Este ajuste fino da otimização de processos aumenta a sensibilidade dos parâmetros operacionais e de projeto para entradas variáveis e incertas, e isto ainda não foi devidamente reconhecido em campo. Pesquisas deverão ter como objetivo melhorar o controle e avaliar melhor o verdadeiro potencial da tecnologia para o tratamento de efluentes reais (GUIEYSSE; NORVILL, 2014).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Conforme Parsons e Williams (2005), o objetivo final da oxidação dos poluentes em água é "mineralizar", que é converter os componentes de um poluente orgânico em moléculas simples, relativamente inofensivas e inorgânicas: carbono em dióxido de carbono, hidrogênio em água, fósforo para fosfatos ou ácidos fosfóricos, enxofre para os sulfatos, nitrogênio a nitratos, halogêneos a ácidos halogêneos.

A oxidação "forçada" de hidrocarbonetos para fins de purificação de água devem, em última análise, formar dióxido de carbono e água. Cada oxidação é acompanhada por uma redução correspondente de modo que o equilíbrio de cargas é preservado. A força motriz para a oxidação é a estabilidade dos produtos finais. Agentes oxidantes fortes são formados a partir dos elementos eletronegativos do canto superior do lado direito da tabela periódica (F, Cl, Br, O, S). O potencial de oxidação de algumas espécies químicas comuns está apresentado na Tabela 8, onde oxidantes convencionais, tais como cloro, permanganato e ozônio são comparados com o radical hidroxila. É este radical que confere muito poder a diversos processos oxidativos avançados (PARSONS; WILLIAMS, 2005).

Tabela 8 - Potencial de oxidação de espécies comuns.

Espécie	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado de Parsons e Williams (2005).

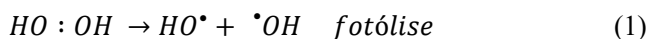
Renou *et al.* (2008) lista sistemas de POA típicos atualmente reportados na literatura, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistema homogêneo		Sistema heterogêneo	
Com irradiação	Sem Irradiação	Com irradiação	Sem Irradiação
O ₃ /ultravioleta (UV)	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
UV/H ₂ O ₂	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
Ultrassom (US)			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)			

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

Muitos oxidantes fortes são "radicais livres", dos quais o radical hidroxila HO[•] é a espécie oxidante mais poderosa depois do flúor. O objetivo da maioria dos POA é produzir o radical hidroxila na água, a fim de promover a oxidação de algum composto. Por exemplo, o radical hidroxila é capaz de oxidar uma variedade de compostos orgânicos (e.g., Benzeno, Tolueno, Clorobenzeno) significativamente (10⁹ vezes) mais rápido do que o ozônio. Um radical livre não é uma espécie iônica, mas é formada a partir de uma divisão igual de uma ligação de dois elétrons, conforme Equação 1.

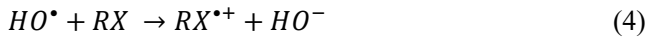


Cada HO[•] está não carregado e dois HO[•] vão se recombinar para formar HOOH (também não carregado). O símbolo • indica o radical centro e representa um único elétron não emparelhado. Uma vez que uma reação de radicais livres foi iniciada por fotólise, ozônio, peróxido de hidrogênio, calor, etc., em seguida, uma série de reações simples se seguirão. A complexidade da química de tais sistemas é devido ao grande número de reações que são possíveis. Com tais mecanismos complicados é muito difícil prever todos os produtos de uma oxidação. A taxa de oxidação dependerá da concentração de radicais, da concentração de oxigênio e da concentração de poluentes. Muitos fatores podem afetar a concentração de radicais, tais como o pH, a

temperatura, a presença de íons, o tipo de poluente, bem como a presença de agentes sequestrantes, tais como o íon bicarbonato, que é uma armadilha de radicais eficaz (PARSONS; WILLIAMS, 2005).

Os processos oxidativos avançados têm como principal característica a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O (LOPES TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004), 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 (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton (LOPES TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

Aprofundando a compreensão, Legrini, Oliveros e Braun (1993) colocam que POAs em desenvolvimento técnico contam com a geração de radicais livres muito reativos, tais como radicais hidroxila, que devem ser considerados como iniciadores de degradação oxidativa. A oxidação de poluentes orgânicos pela combinação de luz ultravioleta e oxidantes (H_2O_2 , O_3 , etc.) implica na maioria dos casos a geração e subsequente reação de radicais hidroxila. O radical hidroxila é um agente oxidante extremamente potente, de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos principalmente pela abstração de hidrogênio (Equação 2). Esta reação gera radicais orgânicos que por adição de oxigênio molecular produz radicais peroxilo (Equação 3). Estes intermediários iniciam reações (cadeia) térmicas de degradação oxidativa, que conduz, finalmente, para o dióxido de carbono, água, e sais inorgânicos. Além de abstração de hidrogênio, a transferência de elétrons para os radicais hidroxila (Equação 4) constitui um outro mecanismo de degradação oxidativa. A Equação 4 combinada com uma subsequente transferência de prótons dificilmente pode ser diferenciada da Equação 2. O esquema da reação demonstra claramente que a velocidade e eficiência de processos de degradação por oxidação, os quais são baseados principalmente na produção e na reatividade dos radicais intermediários, depende: (a) da energia necessária para homólise de dada ligação química, e (b) em grande medida, da concentração de oxigênio molecular dissolvido.



Como dito, vários processos de produção de radical hidroxila têm sido estudados. Dentre os principais estão a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com o ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores. Atualmente, a utilização de reagentes eletrogerados, tais como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, tem aumentado bastante, em função da necessidade de tecnologias limpas no tratamento de efluentes. Contudo, a aplicação das técnicas de POA deve considerar o elevado custo dos agentes oxidantes utilizados e, portanto, deve ser aplicado em casos de substâncias refratárias aos tratamentos biológicos, que são mais econômicos (BRITTO; RANGEL, 2008).

POA baseados em UV datam de antes de 1899, quando Bach (1899) observou a fotólise do ácido carbônico. Grande parte do trabalho inicial concentrou-se nos princípios e teorias por trás de foto-oxidação (ou seja, rendimentos quânticos, caminhos de reação). Atualmente, o foco principal é sobre a aplicação em larga escala de POA, incluindo projeto e otimização do reator (SARATHY; MOHSENI, 2006).

Segundo Sharma, Ruparelia e Patel (2011), os POA apresentam como vantagens: taxas de reação rápida, potencial para reduzir a toxicidade e possivelmente a completa mineralização dos orgânicos tratados, não se concentra resíduos para posterior tratamento, não produz materiais que necessitam de tratamento adicional como "carbono gasto" de absorção de carbono ativado, e não cria lodo como em processos físico-químicos ou processos biológicos (lodo biológico desperdiçado). POA podem fornecer soluções tecnológicas eficazes para o tratamento da água. Tais soluções são vitais para apoiar e reforçar a competitividade dos diferentes setores industriais, incluindo o setor de tecnologia da água, no mercado global.

2.3.1 Radiação ultravioleta

Uma onda eletromagnética tem um componente de campo elétrico e um componente de campo magnético. Ambos possuem o mesmo comprimento de onda e a mesma frequência, e por isso a mesma

velocidade, mas propagam-se em planos perpendiculares entre si. A radiação eletromagnética é a emissão e transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas (CHANG, 2006).

Luz é uma forma de radiação eletromagnética, o que explica as suas propriedades de onda, como reflexão, refração, difração, interferência e polarização. A relação entre o comprimento de onda λ (m) e a frequência ν (s^{-1}) de radiação é apresentada na Equação 5:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (5)$$

onde $c = 3,0 \times 10^8$ m s^{-1} é a velocidade da luz no vácuo. As propriedades das partículas de luz envolvem a absorção/emissão de luz, e pode explicar o efeito fotoelétrico e as reações fotoquímicas, baseada na Teoria Quântica de Planck da radiação. A luz é absorvida ou emitida em unidades discretas de energia E , chamados *quantum* ou *fótons* ($h\nu$), que estão relacionados com a frequência de radiação através da Equação 6:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

onde $h = 6,6256 \times 10^{-34}$ J s é uma constante de proporcionalidade (constante de Planck. A equação seguinte é conhecida como Lei da Radiação de Planck e expressa a dualidade onda/partícula de luz, ou seja, a luz vem em pacotes discretos de energia chamados fótons ou quantum, que têm uma frequência e, assim, comprimento de onda, associada com eles. Um mol ($6,02 \times 10^{23}$) de fótons (quantum) é chamado de um einstein (Equação 7), portanto, a energia de 1 einstein de comprimento de onda λ (nm) é (STEFAN, 2004)

$$E = 6,02 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,19626 \times 10^5}{\lambda} \text{ kJ einstein}^{-1} \quad (7)$$

Ondas de energia de radiação UV são a gama de ondas eletromagnéticas de 100 a 400 nm de comprimento (entre os espectros do raio-X e da luz visível). A divisão da radiação UV pode ser classificada como de Vácuo UV (100-200 nm), radiação UV-C (200-280 nm), radiação UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm) (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

2.3.2 Lâmpadas ultravioleta

As fontes de luz, seja no modo de operação de descarga de arco ou de pulso, emitem radiações quase-monocromáticas ou policromáticas. A presença e intensidade relativa de diferentes linhas emitidas dependem da pressão do gás de enchimento. A lâmpada Hg de baixa pressão opera em modo arco (catodo “quente”) ou modo de descarga incandescente (catodo “frio”). O gás de enchimento é uma mistura de Hg e um gás inerte, geralmente argônio (Ar), a uma pressão que é muito maior que a pressão de vapor de Hg ($1,3 \times 10^{-1}$ à $1,3 \times 10^6$ Pa, nas condições usuais de temperatura de operação de ~ 40 °C). Como indicado na Figura 1, a lâmpada emite principalmente (85-90%) a 253,7 nm. Essa radiação é importante para as aplicações de POA, uma vez que faz parte do espectro de absorção da maioria dos poluentes. Além disso, os radicais $\cdot\text{OH}$ altamente reativos gerados induzem a degradação oxidativa dos poluentes orgânicos dissolvidos na água (STEFAN, 2004).

Usualmente, as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio são encerradas em uma camisa de quartzo, com o objetivo de isolar a lâmpada do meio aquoso. Essa montagem é necessária para manter a temperatura da superfície da lâmpada próxima ao ideal, ou seja, 40°C. Uma alternativa para o quartzo é o Teflon[®], no entanto, esse material absorve cerca de 35% da radiação UV, enquanto o quartzo absorve apenas 5% (COMBS; MCGUIRE, 1989).

Na Tabela 10 é apresentada a distribuição de energia emitida por uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio (lâmpada germicida). A energia em um comprimento de onda específico é expressa pela porcentagem da emissão total dentro de uma faixa (ou região) de radiação ultravioleta.

Tabela 10 - Distribuição de energia de uma lâmpada germicida.

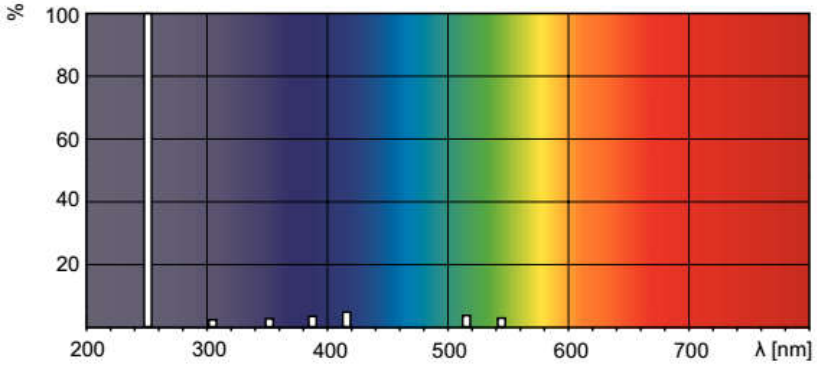
Comprimento de onda (nm)	Porcentagem relativa de emissão dentro da região	
	248-365 nm	248-313 nm
248	0,1	0,1
254	95,2	97,4
265	0,1	0,1
280/289	0,1	0,1
297	0,3	0,3
302	0,2	0,2
313	1,8	1,9
334	0,1	-
365	2	-

Fonte: Adaptado de Harm (1980).

Na lâmpada de média pressão, a pressão do gás atinge aproximadamente $1,3 \times 10^4$ a $1,3 \times 10^6$ Pa, e um "equilíbrio térmico local" é estabelecido, onde a temperatura de elétrons, átomos e íons se torna quase idêntica - isso é chamado de "temperatura do plasma" (PHILLIPS, 1983). A temperatura do plasma durante a operação de uma lâmpada de média pressão é de 5000-7000 K. As lâmpadas de média pressão são fontes de luz policromáticas e a distribuição espectral das radiações emitidas (Figura 2) cobre uma ampla faixa de comprimento de onda, de VUV à IV (STEFAN, 2004). As principais linhas de emissão de uma lâmpada de Hg padrão de média pressão de interesse para as aplicações de POAs estão em 184,9, 222, 253,7, 265,2, 296,7, 302,8, 313,2 e 365-366 nm na faixa UV, e 404,5-407,8, 435,8, 546,1 e 570-577 nm na faixa visível do espectro (CALVERT; PITTZ JR., 1966). As lâmpadas de Hg de média pressão tornaram-se fontes de luz frequentemente utilizadas para várias aplicações fotoquímicas, incluindo o tratamento dos poluentes ambientais (STEFAN, 2004).

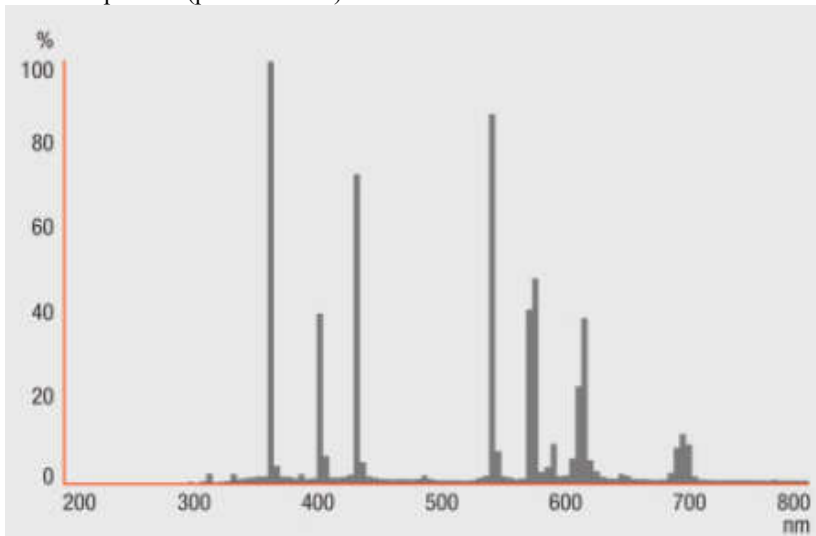
Há uma diversidade de potências de lâmpadas UV. Estudos de POA levantados por Wang, Smith e El-Din (2003) reúnem lâmpadas UV de 15, 100, 150, 500 e 1500 W. A Tabela 11 apresenta as propriedades de algumas lâmpadas UV.

Figura 1 - Distribuição de energia espectral da lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (monocromática).



Fonte: Adaptado de Philips Lighting (2018).

Figura 2 - Distribuição de energia espectral das lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (policromática).



Fonte: Adaptado de Ledvance GmbH (2018).

Tabela 11 - Propriedades de lâmpadas UV.

Parâmetros	Lâmpada de baixa pressão	Lâmpada de média pressão	Diodo emissor de luz (Previsão 2020)
Comprimento de onda típico (nm)	Monocromática 254	Policromática 200-500	Qualquer de 240
Eficiência de tomada de parede (%)	35-38	10-20	75
Duração da vida (h)	8000-10000	4000-8000	100000
Entrada elétrica (W)	8-100	100-60000	1
Temperatura de operação (°C)	40	600-900	20

Fonte: Adaptado de Ibrahim (2012).

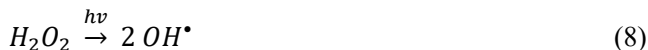
2.3.3 Radiação ultravioleta em processos oxidativos avançados

Em um processo de oxidação avançada (POA), em que a irradiação está envolvida, a degradação do composto orgânico pode ter lugar quer por fotólise direta ou indireta. Uma molécula orgânica pode sofrer transformação fotoquímica se e somente se ambas as seguintes condições sejam atendidas (CALVERT; PITZ JR., 1966): a energia da luz é absorvida pela molécula para produzir uma molécula de estado eletronicamente excitado; e transformações químicas do estado excitado são competitivas com os processos de desativação. A necessidade por absorção de luz é citada como a primeira lei da fotoquímica ou a lei de Grotthus-Draper: apenas a luz, que é absorvida por uma molécula, pode ser eficaz na produção de alterações fotoquímicas na molécula. A molécula absorve a luz em várias regiões do espectro eletromagnético, o que corresponde a diferentes tipos de transições moleculares (TUHKANEN, 2004).

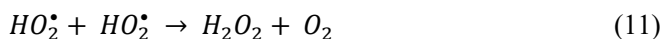
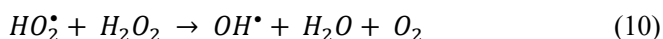
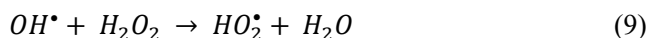
Vários estudos têm explorado os efeitos sinérgicos de descoloração de corantes em sistemas baseados em ozônio, alguns deles combinados com UV, tais como: UV/O₃/H₂O₂, UV/O₃/Fe²⁺, UV/O₃/Fe³⁺, UV/TiO₂/O₃, UV/O₃/H₂O₂/Fe³⁺, UV/O₃/Fe²⁺/Cu²⁺, UV/O₃/H₂O₂/Fe²⁺, UV/O₃/TiO₂/SnO₂ (SHARMA; RUPARELIA; PATEL, 2011)

O uso da radiação ultravioleta tem sido avaliado no tratamento de resíduos, principalmente visando sua desinfecção, e tem sido usada no tratamento de compostos orgânicos voláteis. A fotólise direta envolve a interação de luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos (BRITTO; RANGEL, 2008).

Em geral, os POA dirigidos por luz envolvem a produção de radicais hidroxila, que reagem quase de maneira não seletiva com os poluentes orgânicos em taxas muito altas (STEFAN; WILLIAMSON, 2005). No caso do POA UV/H₂O₂, o processo é baseado na clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio quando ele é irradiado com luz ultravioleta com $\lambda \leq 254$ nm, conforme Equação 8 (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).



A fotólise de H₂O₂ gera radicais hidroxila por um processo direto com um rendimento de dois radicais formados por fóton absorvido a 254 nm (BAXENDALE; WILLSON, 1957). O coeficiente de absorbtividade molar do H₂O₂ a 254 nm é 19,6 M⁻¹ s⁻¹ (LAY, 1989). Isto significa que, a fim de gerar um nível suficientemente elevado de radicais OH[•] em uma solução que contém fortes absorventes de fótons, a concentração de H₂O₂ tem que ser bastante elevada. Lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com uma emissão de pico de 254 nm são a fonte UV mais comumente usada em sistemas UV/H₂O₂. A absorbância máxima de H₂O₂ ocorre a cerca de 220 nm. Se forem utilizadas lâmpadas de baixa pressão, uma alta concentração de H₂O₂ é necessária para gerar radicais hidroxila suficientes por causa do baixo coeficiente de absorção. No entanto, a alta concentração de H₂O₂ elimina os radicais, tornando o processo menos eficiente, como apresenta as Equações 9, 10 e 11:



Para superar a limitação de baixa absorbtividade do H₂O₂ pelo comprimento de onda de 254 nm, alguns pesquisadores usam lâmpadas UV de banda larga, média pressão e alta intensidade (TUHKANEN, 2004).

2.3.4 Mecanismos de oxidação UV/H₂O₂

No POA UV/H₂O₂ a taxa de eliminação de compostos orgânicos tem, pelo menos, duas contribuições: fotólise direta e ataque de radicais

hidroxila. Além da fotólise, o composto C é eliminado por ataque radical hidroxila (Equação 12) (TUHKANEN, 2004):

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \phi_C f_C (1 - \exp(-A_t)) + k_{OH,C} [OH][C] \quad (12)$$

onde:

C = concentração de uma espécie química

t = tempo

I_0 = fluxo incidente de radiação

ϕ_C = rendimento quântico de C

f_C = relação entre a luz absorvida por C e a absorvida por outros componentes da solução.

A_t = absorvância total da solução vezes um fator de 2,3

$k_{OH,C}$ = constante de velocidade da reação de segunda ordem do radical hidroxila com o composto C .

Supondo o primeiro termo da Equação 12 igual a zero, uma constante de velocidade de pseudo primeira ordem pode ser utilizada porque a concentração de radical OH pode ser assumida constante ao longo do intervalo da reação e, portanto, pode ser incorporada para a constante de velocidade (Equação 13) (STUMM; MORGAN, 1981):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k't \quad (13)$$

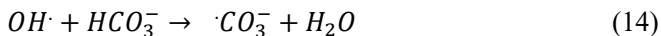
onde k' = constante de velocidade de pseudo primeira ordem, s^{-1} .

Para o processo UV/H₂O₂, a transparência óptica da água a ser tratada é também de grande importância. Com o aumento da turvação, a eficácia da ativação do peróxido de hidrogênio através de raios ultravioleta diminui devido à absorção da radiação ultravioleta por outras substâncias contidas na água. De maneira geral, um pH de 3 a 5 favorece a ativação do peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta. Tal fato supostamente se deve a um teor reduzido de íons carbonato e bicarbonato (GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA, 1997), que atuam como sequestrantes de radicais livres.

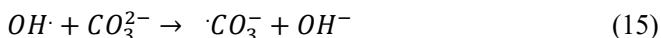
Os sequestrantes de radicais livres são os compostos capazes de consumir radicais •OH sem regenerar o ânion superóxido •O₂⁻ (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991). Os sequestrantes comuns de

radicais livres incluem grupos alquila, álcoois terciários, substâncias húmicas, carbonato, e bicarbonato (HOIGNÉ *et al.*, 1985).

Sendo espécies de carbono inorgânico, íons carbonato e bicarbonato sequestradores de radicais hidroxila (WEEKS; RABANI, 1966), espera-se que afetem a velocidade de reações mediadas por radicais $\bullet\text{OH}$ de compostos orgânicos (TUHKANEN, 2004), e suas influências na demanda de oxidante devem ser consideradas (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003). As reações com radicais $\bullet\text{OH}$ são como apresentados nas equações 14 e 15 (TUHKANEN, 2004):



com $k_{\text{OH},\text{HCO}_3} = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



com $k_{\text{OH},\text{CO}_3} = 4,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Como mostrado nas equações 14 e 15, a razão molar de ambos $\bullet\text{OH}/\text{CO}_3^{2-}$ e OH/HCO_3^- é 1. A diminuição do pH do lixiviado para menos de 4,5 irá reduzir grandemente o consumo de radicais $\bullet\text{OH}$ causada por carbonato e bicarbonato, aumentando assim a eficiência de utilização dos oxidantes caros. Isto também pode explicar por que o pH ótimo para UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺, e H₂O₂/Fe²⁺/UV é inferior a 4,0 (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003).

Em relação a efetividade do H₂O₂ na destruição de organismos patogênicos, estudo sobre a cinética de inativação de *Escherichia coli* e coliformes totais por oxidação com peróxido de hidrogênio em esgoto doméstico tratado, desenvolvido por Vargas *et al.* (2013), concluiu que coliformes totais e *Escherichia coli* foram suscetíveis à ação oxidante do peróxido de hidrogênio, e que os estudos envolvendo esse agente oxidante são extremamente importantes dado o seu potencial de oxidação, que pode ser expandida com o uso concomitante de outras tecnologias, e permitir a reutilização de águas residuais.

2.4 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ APLICADO AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

2.4.1 Generalidades

Processos de oxidação avançada são uma categoria de meios efetivos para lidar com os compostos orgânicos refratários em lixiviados de aterro velhos ou tratados biologicamente (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003). São diversas as pesquisas utilizando diferentes POA para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, tanto sozinhos quanto combinados com sistemas biológicos ou físico-químicos, como os de Meeroff *et al.* (2012), Rocha *et al.* (2011) e Tizaoui *et al.* (2007), apresentados a seguir.

Rocha *et al.* (2011), estudando diferentes processos fotocatalíticos homogêneos (UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV) e heterogêneos (TiO₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV), utilizando radiação solar natural como fonte de fótons de UV, para o tratamento de lixiviados de aterros maduros, verificaram que a adição de H₂O₂ para sistema TiO₂/UV aumentou a redução dos compostos aromáticos de 15% a 61%, embora a mineralização tenha sido quase a mesma. A redução do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e do conteúdo aromático foi semelhante para os processos UV/H₂O₂ e TiO₂/H₂O₂/UV, embora o consumo de H₂O₂ tenha sido três vezes mais elevada do que no sistema de UV/H₂O₂. A baixa eficiência de sistema TiO₂/H₂O₂/UV foi atribuída à solução de lixiviado alcalina, para qual o H₂O₂ se torna altamente instável e sua auto-decomposição ocorre. A eficácia do sistema de TiO₂/H₂O₂/UV aumentou 10 vezes após uma correção preliminar do pH a 4. O processo de foto-Fenton foi muito mais eficiente do que as fotocatalises homogêneas (UV/H₂O₂) e heterogêneas (TiO₂, TiO₂/H₂O₂/UV), apresentando uma velocidade de reação inicial mais de 20 vezes superior, e levando a mineralização quase completa das águas residuais. No entanto, quando comparada com TiO₂/H₂O₂/UV com acidificação, a reação foto-Fenton foi apenas duas vezes mais rápida.

Em estudo de Meeroff *et al.* (2012) sobre duas potenciais tecnologias de pré-tratamento no local, aeração fotoquímica mediada por ferro (AFMF) e fotocatalise TiO₂ foram comparadas para o tratamento de lixiviado em escala de laboratório. Quando AFMF foi aplicado a lixiviados reais, o processo removeu eficazmente o chumbo e a cor (> 90%), enquanto a remoção de DQO e DBO₅ foi menos eficaz (<50%) em 16-24 h de tempo de contato. Verificou-se também que o

processo de AFMF pode ser capaz de remover a amônia com o ajuste do pH para a faixa alcalina ($\text{pH} > 10$). Ainda permanece a ser visto, se AFMF pode ser demonstrado ser um processo catalítico, mas nas condições testadas neste estudo, os tempos de contato previstos (10-200 h) são pelo menos uma ordem de magnitude mais elevada do que os medidos utilizando fotocatalise TiO_2 (3-37 h). Em testes também com lixiviados reais, o processo de TiO_2 conseguiu até 86% de conversão de DQO refratária, alterando a razão DBO_5/DQO 0,09 à 0,14. Outros resultados notáveis incluem até 71% de remoção de amônia sem ajuste do pH e até 90% de remoção de cor com tempos de detenção entre 4 e 6 h, em amostras de campo. A partir destes resultados de bancada, tanto PIMA (processo de aeração mediado por ferro assistido fotoquimicamente) e tecnologias de oxidação fotocatalítica apresentam uma promessa como estratégias eficazes de gestão dos lixiviados.

Na busca por um método eficiente e econômico para tratar lixiviado gerado a partir de um aterro controlado de resíduos sólidos urbanos (Jebel Chakir) na região de maior Tunísia, na Tunísia, o ozônio sozinho e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio foram estudados por Tizaoui *et al.* (2007). O lixiviado foi caracterizado por alta DQO, baixa biodegradabilidade e intensa cor escura. Verificou-se que a eficácia do ozônio quase duplicou quando combinado com peróxido de hidrogênio a 2 g/L, mas as concentrações mais elevadas de H_2O_2 resultaram em desempenhos inferiores. Melhoria na biodegradabilidade do lixiviado de cerca de 0,1 a cerca de 0,7 foi atingido pelo sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Foi encontrada alterações insignificantes no pH que podem ser devido ao efeito de tamponamento de bicarbonato. Uma pequena diminuição nas concentrações de sulfato também fora observada. Em contraste, a concentração de cloreto diminuiu no início da experiência e, em seguida, aumentou para atingir o seu valor inicial. As estimativas dos custos operacionais foram feitas para fins de comparação e verificou-se que o sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a 2 g/L de H_2O_2 deu o menor custo de cerca de 3,1 TND (~2,3 USD)/kgDQO removida.

A Tabela 12 apresenta as eficiências de remoção de DQO de alguns processos oxidativos avançados aplicados em lixiviado de aterro sanitário. Fica evidente que o POA $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ é o melhor tratamento quando avaliado pela eficiência de remoção de DQO e pela razão de DBO / DQO após a oxidação (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003).

Tabela 12 - Eficiências de remoção de DQO de processo oxidativos avançados aplicados em lixiviado.

Processo	Eficiência de remoção de DQO (%)	Razão de DBO/DQO após tratamento de oxidação
O ₃	25-80	0,11-0,35
O ₃ /H ₂ O ₂	28-97	0,13-0,32
O ₃ /UV	47-63	0,32-0,35
UV/H ₂ O ₂	22-99	0,37-0,45
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	45-75	0,22-0,58
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	70-78	nd

Nota: “nd”, não disponível.

Fonte: Adaptado de Wang, Smith e El-Din, (2003).

Conforme apresentado na Tabela 13, eficiências de remoção da cor conseguida durante tratamentos de oxidação de O₃, O₃/UV, UV/H₂O₂, e H₂O₂/Fe²⁺ variaram de 52% a 100% (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003).

Tabela 13 - Eficiência de remoção de cor de processo oxidativos avançados aplicados em lixiviado.

Processo	Cor	pH	R _{cor} ^a (%)	Dosagem de oxidante	Referência ^h
O ₃	15000 ^b	8,5	90	0,53 gO ₃ /gDQO	Sandya <i>et al.</i> (1995)
O ₃	1,062 ^c	3	100	0,75 gO ₃ /gDQO	Bigot <i>et al.</i> (1994)
O ₃	1,062 ^c	8	90	0,75 gO ₃ /gDQO	Bigot <i>et al.</i> (1994)
O ₃ /UV	1,062 ^c	8	78	0,75 gO ₃ /gDQO	Bigot <i>et al.</i> (1994)
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	2,8 ^d	3,5	91	H ₂ O ₂ : 1500 mg/L (razão molar de Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ : 0,08)	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
O ₃ ^e	6140 ^f	7,8	52	0,10 gO ₃ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
O ₃ /UV ^e	6140 ^f	7,8	87	0,07 gO ₃ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
O ₃ /UV ^e	6140 ^f	7,8	88	0,10 gO ₃ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
H ₂ O ₂ /UV ^e	5080 ^g	3,0	96	0,2 gH ₂ O ₂ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
H ₂ O ₂ /UV ^e	5080 ^g	3,0	98	0,5 gH ₂ O ₂ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
H ₂ O ₂ /UV ^e	5080 ^g	3,0	99	1,0 gH ₂ O ₂ /gDQO	Qureshi <i>et al.</i> (2002)

^a Eficiência de remoção de cor.

^b Unidade de cor, °Hazen, igual a unidade de Pt-Co.

^c Absorbância a 460 nm.

^d Absorbância a 380 nm.

^e Entrada de UV 1500 W.

^f Unidade de Pt-Co, pH = 7,8.

^g Unidade de Pt-Co, pH = 3,0.

^h *apud* Wang; Smith; El-Din (2003)

Fonte: Modificado de Wang, Smith e El-Din (2003).

É importante notar que a escolha do método de tratamento mais adequado para lixiviado depende das suas características, aplicabilidade técnica e restrições, alternativas de descarga de efluentes, custo-benefício, requisitos regulamentares e de impacto ambiental (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b).

Uma diminuição significativa no custo global do tratamento de lixiviado poderia ser conseguida através da combinação de POA com

um processo biológico, mas a sua compatibilidade deve primeiro ser comprovada (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

No passado, a maioria dos trabalhos foram focados na eficiência de remoção de matérias orgânicas de lixiviados. Apenas algumas pesquisas, considerando a redução de toxicidade foram envolvidas. No entanto, a avaliação da toxicidade do lixiviado é muito importante, a qual determina o efeito do subsequente tratamento biológico ou a influência sobre o ambiente (LI; ZHOU; HUA, 2010).

2.4.2 Aplicações do POA UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado

Com base nos resultados experimentais de Ince (1998), a eficiência de remoção de DQO quando o processo de oxidação avançada UV/H₂O₂ foi aplicado variou de 57% a 59%. Todavia, dados da literatura publicada demonstram que pode se alcançar remoção de DQO maior do que 80%, de acordo com os dados de literatura publicados (Tabela 14) (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003).

Tabela 14 - Aplicação de UV/H₂O₂ em tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	pH ^a	R _{COD} ^b (%)	DBO/ DQO ^c	UV (W)	H ₂ O ₂ (g/L)	Referência ^h
760	nd	nd	22 ^d	nd	150	3,4	Schulte <i>et al.</i> (1995)
760	nd	3	99 ^e	nd	150	3,4	Schulte <i>et al.</i> (1995)
1280	100	2	57	nd	100	nd	Ince (1998)
1280	100	2	59	nd	500	nd	Ince (1998)
1000- 1200	<10	3,0- 4,0	90	nd	15	0,5	Steensen (1997)
1000- 1200	<10	3,0- 4,0	85	nd	150	0,5	Steensen (1997)
14600 ^f	2920	3,0	79 ^g	0,37	1500	5,19	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
14600 ^f	2920	3,0	91 ^g	0,40	1500	13,0	Qureshi <i>et al.</i> (2002)
14600 ^f	2920	3,0	96 ^g	0,45	1500	26,0	Qureshi <i>et al.</i> (2002)

Nota: nd, não disponível.

^a pH ótimo.

^b Eficiência de remoção de DQO.

^c DBO/DQO após tratamento de oxidação.

^d Com carbonato.

^e Sem carbonato.

^f COT concentração de chorume bruto, a concentração de DQO do chorume bruto foi 26000 mg/L.

^g Eficiência de remoção de COT.

^h *apud* Wang; Smith; El-Din (2003)

Fonte: Adaptado de Wang, Smith e El-Din (2003).

Brito *et al.* (2010) estudando a otimização do processo fotoquímico utilizando UV/H₂O₂ em percolado de aterro previamente tratado, por meio das variáveis: temperatura, potência da lâmpada, concentração de H₂O₂ e o tempo de tratamento, observou uma alta remoção de nitrogênio amoniacal na ordem de 97%, mas também uma redução da concentração de nitrito (66%) e nitrato (68%). O autor afirma que as técnicas fotoquímicas usando radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio têm sido retratadas na oxidação de matéria orgânica, e na eficiência para reduzir cor em efluentes.

Morais e Zamora (2005) em estudo sobre a remediação de um típico lixiviado de aterro maduro, por meio de um reator biológico fotoassistido integrado sem adição de outro receptor de elétrons do que O_2 , obtiveram resultados que indicaram que o sistema opera com grande eficiência em valores baixos de pH e alta concentração de peróxido de hidrogênio. No entanto, salientam que uma similaridade pode ser observada entre as melhores condições experimentais (representadas pelo baixo nível de pH e o elevado nível de H_2O_2) e as condições definidas pelo ponto central da otimização por planejamento fatorial 2^2 . Há uma particularidade interessante que permite uma resposta otimizada em uma ampla gama de condições experimentais. Além disso, observou-se uma dependência importante entre a cinética do processo de consumo de peróxido e o pH do meio. Normalmente, o pH 7 (os valores de pH estudados foram 7,0; 8,0 e 9,0) leva a uma decomposição gradual de H_2O_2 , o que prolonga a reação de degradação para um tempo mais longo. Por outro lado, no pH 8, o maior gradiente de degradação ocorre entre 0 e 30 minutos, para todas as concentrações de H_2O_2 estudados. Este é um fato importante, tendo em conta que a presença de peróxido residual faz com que a utilização dos lixiviados pré-tratados em estudos biológicos sejam inviáveis. Nas condições experimentais testadas, o efeito de luz UV sozinha, peróxido de hidrogênio ou a oxigenação foi insignificante.

Primo, Rivero e Ortiz (2008) apresentaram um estudo sobre a remediação de lixiviados de um aterro maduro aplicando vários POA que incluem H_2O_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} , radiação UV e a suas combinações. Metodologia de planejamento experimental fatorial foi utilizada para avaliar o efeito destas variáveis na remoção de DQO e comparar a eficiência dos diferentes processos. Verificaram que a combinação de radiação UV e de peróxido de hidrogênio (UV/ H_2O_2) aumentou a oxidação de compostos orgânicos em comparação com a fotólise de UV direta através da formação de radicais hidroxila. Duas concentrações diferentes de H_2O_2 foram adicionadas na presença de luz UV. Experimentos usando 5000 mg/L e 15000 mg/L de H_2O_2 (relação de massa de H_2O_2 /DQO = 1,25-3,75) foram realizados alcançando reduções de DQO de 30% e 36%, respectivamente. Estes resultados demonstraram que a oxidação fotoquímica aumentou a remoção de matéria orgânica, embora os resultados devam ser melhorados para se obter um efluente limpo antes da descarga. Possivelmente, a cor intensa da solução inibiu a transmitância luminosa e a fotólise do H_2O_2 não foi eficaz o suficiente. É importante ressaltar que o processo UV/ H_2O_2 alcançou 92% de redução de cor.

Del Moro *et al.* (2013) afirmam que POA devem ser aplicados depois de uma primeira etapa biológica (a fim de se certificar de que o oxidante químico só será utilizado em compostos recalcitrantes) e antes de um segundo tratamento biológico com o objetivo de tornar os compostos recalcitrantes biodegradáveis (abordagem integrada).

A fim de avaliar os benefícios de tal aproximação, a eficácia de POA baseado em UV/H₂O₂ como um tratamento final, ou integrado com a degradação biológica para o tratamento de um lixiviado de aterro sanitário de meia idade foi comparada em estudo desenvolvido por Del Moro *et al.* (2013), no qual a degradação biológica foi realizada em um sistema avançado (Reator de Biofiltro Granular em Batelada Sequencial - RBGBS) previamente desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas da Água do Conselho Nacional de Pesquisa Italiano (DI IACONI *et al.*, 2010). Neste sistema, os microrganismos crescem como biofilme e grânulos, e ficam confinados dentro do leito do reator feito de elementos de plástico embalados.

Os resultados mostraram que a abordagem integrada oferece melhores performances com eficiências de remoção superiores a 80% para todos os parâmetros investigados, permitindo que os limites de descarga sejam cumpridos. Isto se deveu a degradação biológica dos compostos biodegradáveis gerados pelo tratamento com UV/H₂O₂ que produz uma eficiência de remoção global maior do que a alcançável utilizando um tratamento biológico seguido pelo mesmo POA. Os resultados também mostraram que as únicas espécies reativas no POA baseado em UV/H₂O₂ foi essencialmente o radical livre hidroxila OH• visto que H₂O₂ sozinho foi muito ineficaz tanto na mineralização quanto como um agente de aumento da biodegradabilidade. A eficiência do tratamento biológico seguido por POA baseado em UV/H₂O₂ é relatado na Tabela 15.

Tabela 15 - Desempenho do tratamento biológico seguido de H₂O₂ e integrado com H₂O₂, com ou sem energia de UV (média ± desvio padrão).

Parâmetro		Tratamento biológico seguido por H ₂ O ₂			Tratamento biológico integrado com H ₂ O ₂	
		Após o RBGBS	Após a oxidação química		RBGBS integrado com oxidação química	
			UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ sozinho	UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ sozinho
DQO	E (mg/L)	835 ± 22	676 ± 30	806 ± 19	261 ± 6	772 ± 5
	ER (%)	64,2 ± 0,7	70,6 ± 1,5	65,2 ± 1,2	88,7 ± 0,9	66,7 ± 0,5
COD	E (mg/L)	378 ± 21	310 ± 22	355 ± 12	156 ± 4	301 ± 5
	ER (%)	61,0 ± 2,2	68,0 ± 1,9	63,4 ± 1,6	82,0 ± 2,4	68,9 ± 3,0
SST	E (mg/L)	56 ± 9,5	28 ± 4	45 ± 4	20 ± 2	35 ± 6
	ER (%)	81,0 ± 3,0	90,2 ± 2,1	85,0 ± 1,1	93 ± 1	88 ± 2
NT	E (mg/L)	36,2 ± 0,4	36,1 ± 0,5	36,2 ± 0,9	36,2 ± 1	31,3 ± 1
	ER (%)	98,1 ± 0,2	97,9 ± 0,5	98,0 ± 0,2	98,6 ± 0,4	98,2 ± 0,1
NH ₃	E (mg/L)	6,5 ± 2,7	7,1 ± 2,1	6,2 ± 2,5	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1
	ER (%)	99,2 ± 0,6	99,1 ± 0,4	99,0 ± 0,5	99,9 ± 0,1	99,9 ± 0,1
NO _x	E (mg/L)	3 ± 2	2 ± 2	2 ± 1	1 ± 1	1 ± 1
Cor (558 nm)	E (abs)	0,142 ± 0,011	0,019 ± 0,002	0,145 ± 0,008	0,025 ± 0,004	0,133 ± 0,007
	ER (%)	62,1 ± 4,4	94,9 ± 1,8	61,2 ± 3,6	93,3 ± 2,9	64,4 ± 3,6
Cor (660 nm)	E (abs)	0,046 ± 0,004	0,013 ± 0,003	0,041 ± 0,003	0,019 ± 0,009	0,039 ± 0,002
	ER (%)	60,3 ± 3,8	92,6 ± 3,2	64,3 ± 3,0	83,5 ± 3,9	66,1 ± 4,2

E = efluente.

abs = absorvância.

ER = eficiência de remoção.

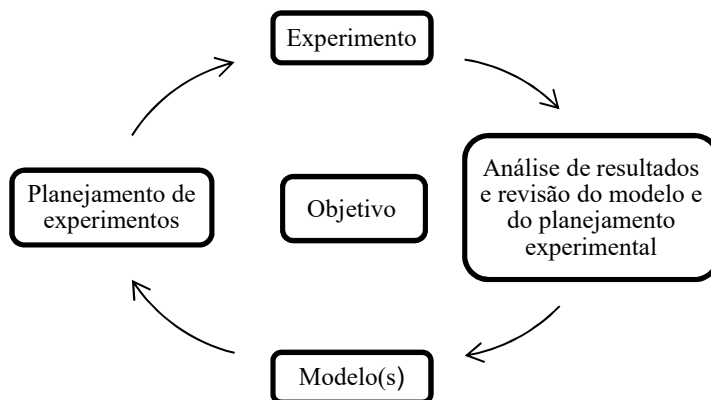
Fonte: Modificado de Del Moro *et al.* (2013).

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

2.5.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma técnica estatística que tem como princípios básicos a replicação, aleatoriedade e blocagem, e que objetiva obter um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos. Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta objetividade científica nas conclusões. Os métodos básicos usados para realizar um eficiente planejamento experimental têm como objetivos a seleção do melhor modelo entre uma série de modelos plausíveis e a estimação eficiente de parâmetros do modelo selecionado. A Figura 3 apresenta uma estratégia inicial do planejamento experimental (CALADO; MONTGOMERY, 2003):

Figura 3 - Estratégia inicial do planejamento experimental.



Fonte: Adaptado de Calado e Montgomery (2003).

Nesta estratégia, o planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o objetivo de definir as variáveis e os níveis importantes. Os resultados devem ser analisados e modificações pertinentes devem ser feitas no modelo e no planejamento experimental. No progresso de uma investigação experimental, o conhecimento estudado aumenta na sequência dos objetivos apontados na Tabela 16,

para os quais dispomos das respectivas técnicas de planejamento experimental:

Tabela 16 - Objetivos e técnicas para a evolução de um estudo empírico.

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Avaliação de influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	Metodologia de superfície de resposta, simplex
Construção de modelos mecânicos	Dedução a partir de princípios gerais

Fonte: Modificado de Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

Considerando que nesta pesquisa as variáveis de influência são bastante conhecidas, e que o objetivo é a otimização do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, serão trabalhados os objetivos de avaliação de influência de variáveis, construção de modelos empíricos e otimização. O planejamento experimental está dividido em quatro momentos:

Primeiro momento:

- Definir os objetivos do experimento;
- Definir as questões que o experimento pretende responder;
- Definir as variáveis envolvidas nos experimentos: independentes (fatores) e dependentes (respostas);
- Definir a faixa de variação e os níveis escolhidos dos fatores selecionados;
- Estabelecer o plano experimental em função dos objetivos do experimento.

Segundo momento:

- Executar o experimento;
- Registrar os dados e ocorrências do experimento.

Terceiro momento:

- Analisar os dados brutos;
- Analisar a significância dos efeitos das variáveis independentes (fatores);
- Modelar matematicamente (ajuste de um modelo de regressão aos dados);

- Validar o modelo matemático;
- Gerar as superfícies de resposta;
- Definir as faixas ótimas operacionais de cada variável do processo.

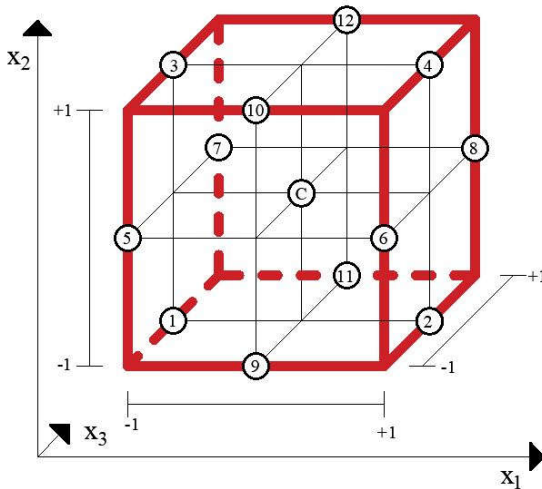
Quarto momento:

- Responder as questões elencadas no primeiro momento;
- Consolidar os conhecimentos adquiridos;
- Estabelecer as ações para otimização do processo.

2.5.2 Planejamento Box-Behnken

O Planejamento Box-Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960) é um planejamento esférico de três níveis para ajustar superfícies de resposta. É uma classe de planejamentos de segunda ordem rotativos ou quase rotativos (FERREIRA *et al.*, 2007), formado pela combinação de fatorial 2^k com planejamento de blocos incompletos, com todos os pontos situados em uma esfera de raio $\sqrt{2}$, não contendo pontos nos vértices da região cúbica criados pelos limites superior e inferior de cada variável. Graficamente, as amostras estão nos pontos médios das bordas do espaço de projeto e no centro (Figura 4). Isto é vantajoso quando os pontos nos cantos do cubo representam combinações de nível de fator que são proibitivos ou impossíveis de serem testadas devido a restrições de processo físico (MONTGOMERY, 1996), como no caso da potência das lâmpadas utilizadas no experimento.

Figura 4 - Planejamento Box-Behnken para três fatores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adotando o planejamento Box-Behnken com três parâmetros, um fatorial completo 2^2 é repetido três vezes (formando três blocos):

- i. No primeiro e segundo parâmetros, mantendo o terceiro parâmetro no nível médio (amostras: llm, lhm, hlm, hhm);
- ii. No primeiro e terceiro parâmetros, mantendo o segundo parâmetro no nível médio (amostras: lml, lmh, hml, hmh);
- iii. No segundo e terceiro parâmetros, mantendo o primeiro parâmetro no nível médio (amostras: mll, mlh, mhl, mhh);

então o ponto central (mmm) é adicionado. São 13 amostras no total, e 10 coeficientes necessários para ajustar um polinômio de interpolação de segunda ordem. A relação entre blocos e parâmetros está demonstrada na Tabela 17, onde cada linha representa um bloco de planejamento fatorial, o símbolo “±” identifica os parâmetros em que o planejamento fatorial é feito, e “0” representa as variáveis que estão bloqueadas no nível médio (CAVAZZUTI, 2013).

Tabela 17 - Blocos e parâmetros do Planejamento Box-Behnken para $k = 3$.

		Parâmetro		
Bloco		±	±	0
		±	0	±
		0	±	±
		0	0	0

Fonte: Adaptado de Cavazzuti (2013).

O Planejamento Box-Behnken (PBB) tem complexa combinação de interações. No entanto, além de permitir testar os efeitos lineares, quadráticos (e interações) dos fatores sobre a variável dependente, é econômico e, portanto, particularmente útil quando é dispendioso realizar as execuções experimentais necessárias (MONTGOMERY, 1996; TIBCO SOFTWARE INC, 2017).

O número de experimentos (N) requeridos para o desenvolvimento do PBB é definido como $N = 2k(k - 1) + C_0$, (onde k é o número de fatores e C_0 é o número de pontos centrais). Sua matriz (Tabela 18) é um pouco mais eficiente do que o planejamento composto central, porém muito mais eficiente do que o planejamento fatorial completo de 3 níveis, em termos do número de coeficientes no modelo dividido pelo número de experimentos necessários. Outra vantagem do PBB é que ele não contém combinações para as quais todos os fatores estão simultaneamente em seus níveis mais altos ou mais baixos. Portanto, o PBB é útil para evitar experimentos realizados sob condições extremas, para os quais resultados insatisfatórios podem ocorrer (FERREIRA *et al.*, 2007).

Tabela 18 - Níveis de fator codificados para um planejamento Box-Behnken de um sistema de três variáveis com triplicata do ponto central.

Experimento	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13 (C)	0	0	0
14 (C)	0	0	0
15 (C)	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5.3 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por muitas variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta (MONTGOMERY; RUNGER, 2012). A MSR tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento –, que são repetidas tantas vezes quanto forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Considerando y a variável de resposta (dependente) de um processo, a qual é determinada pelas variáveis (independentes) x_1 e x_2 , têm-se então (Equação 16):

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (16)$$

em que ε representa o ruído ou erro observado na resposta y . Se denotar-se a resposta esperada por $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por (Equação 17).

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (17)$$

é chamada de uma superfície de resposta, na qual a resposta é representada como um gráfico de superfície em um espaço tridimensional. A primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem (Equação 18),

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon(x_1, x_2) \quad (18)$$

e se houver curvatura no sistema, então um polinomial de maior grau tem de ser usado, tal como o modelo de segunda ordem (Equação 19),

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (19)$$

sendo que o Método dos Mínimos Quadrados é usado para estimar os parâmetros nestas aproximações polinomiais. A análise da superfície de resposta é então feita em termos de superfície ajustada. Se a superfície ajustada for uma aproximação adequada da função verdadeira de resposta, a análise da superfície ajustada será aproximadamente equivalente à análise do sistema real. Frequentemente, a estimativa inicial das condições operacionais ótimas para o sistema estará longe do ótimo real. Nestas circunstâncias, deseja-se movê-las em direção à vizinhança geral do ótimo e, para tanto, geralmente adota-se um modelo de primeira ordem como uma aproximação adequada da superfície verdadeira em uma região pequena dos x 's. O modelo ajustado de primeira ordem é (Equação 20),

$$y' = \beta'_0 + \sum_{i=1}^k \beta'_i x_i \quad (20)$$

e sobre ele aplica-se o Método da Ascendente de Maior Inclinação (*Steepest Ascent*), que é um procedimento para se mover sequencialmente ao longo do caminho ascendente de maior inclinação da superfície de resposta; ou seja, na direção do aumento máximo da resposta, ou ainda, a direção em que y' cresce mais rapidamente. Essa direção é normal aos contornos da superfície ajustada. Logo, as etapas ao longo do caminho são proporcionais aos coeficientes de regressão β' . Quando se estiver relativamente próximo do ótimo, um modelo de segunda ordem é geralmente requerido para aproximar a resposta, por causa da curvatura na verdadeira superfície de resposta. O modelo ajustado de segunda ordem é (Equação 21),

$$y' = \beta'_0 + \sum_{i=1}^k \beta'_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta'_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta'_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (21)$$

em que β' denota a estimativa de mínimos quadrados de β (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

2.5.4 Função *desirability*

A função desejabilidade ou *desirability* é baseada na ideia de que a qualidade de um processo que possui muitos recursos é completamente inaceitável se um deles estiver fora de um limite “desejável”. Seu objetivo é encontrar condições operacionais que garantam a conformidade com os critérios de todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, fornecer o melhor valor de comprometimento na resposta conjunta desejável (MONTGOMERY; MYERS, 2009). Isto é conseguido através da conversão de múltiplas respostas em uma única, combinando as respostas individuais em uma função composta seguida de sua otimização (DERRINGER; SUICH, 1980).

Para cada resposta $Y_i(x)$, uma função *desirability* $d_i(Y_i)$ atribui números entre 0 e 1 aos valores possíveis de Y_i , com $d_i(Y_i) = 0$ representando um valor completamente indesejável de Y_i e $d_i(Y_i) = 1$ representando um valor de resposta completamente desejável ou ideal. As necessidades individuais são então combinadas usando a média geométrica, o que dá a desejabilidade geral D (Equação 22).

$$D = (d_1(Y_1) \cdot d_2(Y_2) \cdot \dots \cdot d_k(Y_k))^{1/k} \quad (22)$$

com k denotando o número de respostas. Note que se qualquer resposta Y_i é completamente indesejável ($d_i(Y_i) = 0$), então a desejabilidade geral é zero. Na prática, os valores de resposta ajustados \hat{Y}_i são usados no lugar do Y_i (NIST/SEMATECH, 2013).

Dependendo de se uma resposta particular Y_i deve ser maximizada, minimizada ou atribuída a um valor alvo, diferentes funções *desirability* $d_i(Y_i)$ podem ser usadas. Uma classe útil de funções *desirability* foi proposta por Derringer e Suich (1980). Seja L_i , U_i e T_i os valores inferior, superior e alvo, respectivamente, que são desejados para a resposta Y_i , com $L_i \leq T_i \leq U_i$.

Se uma resposta é do tipo "o alvo é o melhor", então sua função de *desirability* individual é descrita pelas equações 23,

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - L_i}{T_i - L_i}\right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq T_i \\ 1 & \text{se } \hat{Y}_i(x) = T_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - U_i}{T_i - U_i}\right)^t & \text{se } T_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (23)$$

com os expoentes s e t determinando o quão importante é atingir o valor alvo. Para os valores de peso $s = t = 1$, a função *desirability* aumenta linearmente em direção ao T_i ; para $s < 1$, $t < 1$, a função é convexa e para $s > 1$, $t > 1$, a função é côncava.

Se uma resposta deve ser maximizada, a *desirability* individual é definida como (Equações 24):

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - L_i}{T_i - L_i}\right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq T_i \\ 1 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > T_i \end{cases} \quad (24)$$

com T_i , neste caso, interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta.

Finalmente, se quisermos minimizar uma resposta, poderíamos usar (Equações 25):

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < T_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^s & \text{se } T_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (25)$$

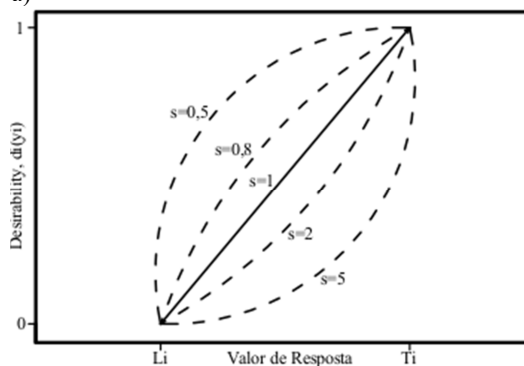
com T_i denotando um valor pequeno o suficiente para a resposta.

A Figura 5 mostra uma representação gráfica das funções de *desirability* para os diferentes critérios de otimização e como eles são modificados por s ou t . Valores baixos para os parâmetros de peso indicam que a resposta não precisa estar estritamente próxima do valor alvo, atingindo níveis de desejo satisfatórios para uma ampla gama de respostas. Em contraste, uma escolha de grande s ou t implica que a *desirability* é muito baixa, a menos que a resposta fique muito próxima do alvo (CANDIOTI *et al.*, 2014).

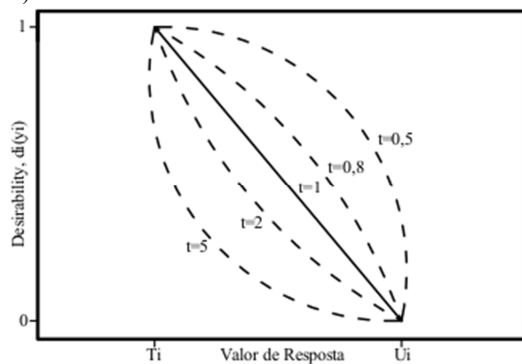
A função geralmente encontra mais de uma combinação de níveis de fator onde as respostas são aceitáveis e representadas como um topo achatado na superfície do gráfico D. Nestes casos, pode-se afirmar que a otimização gerou uma solução robusta (KARATAPANIS *et al.*, 2011).

Figura 5 - Representação gráfica das funções de *c desirability* para os diferentes critérios de otimização.

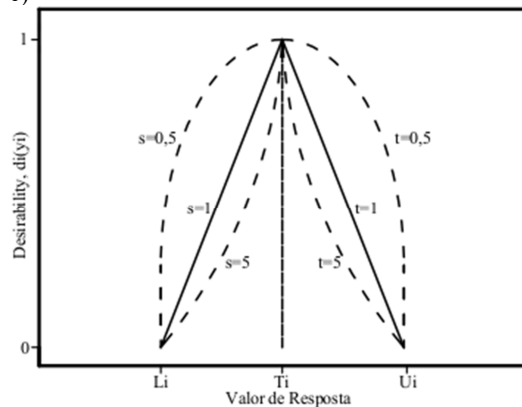
a)



b)



c)

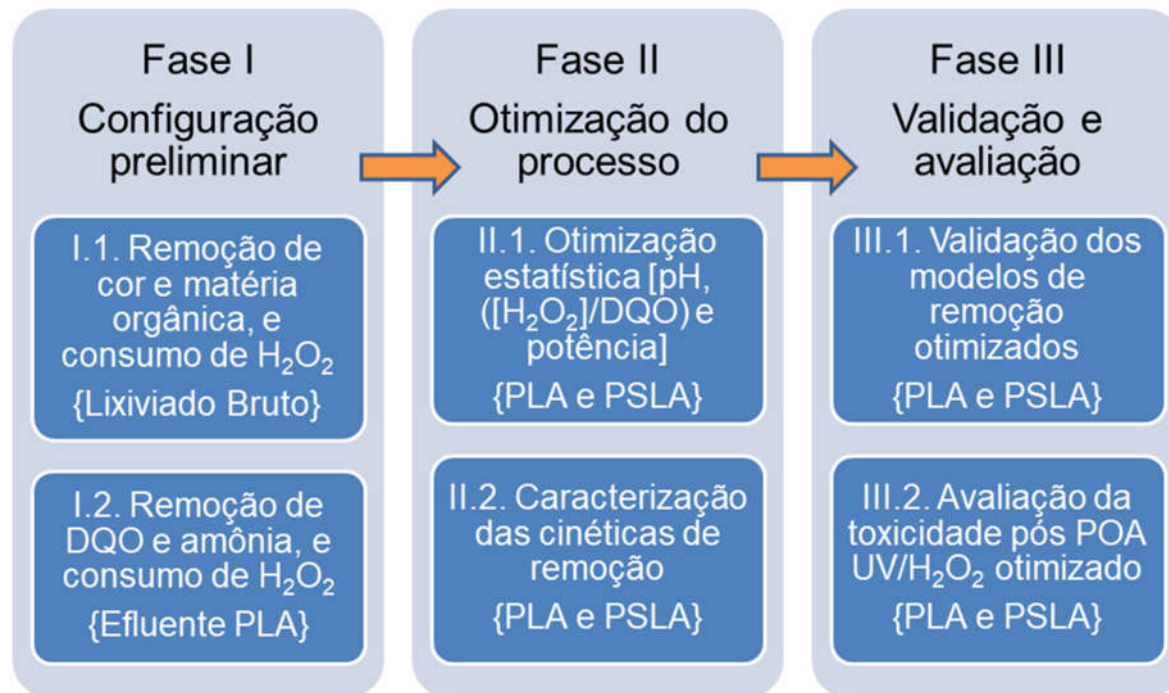


Fonte: Adaptado de Candiotti (2014).

3 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o objetivo de apresentar e descrever os instrumentos e os procedimentos utilizados para a coleta e análise dos dados, com base na fundamentação teórica apresentada no Capítulo 2 e nos objetivos de pesquisa que norteiam este trabalho. A Figura 6 apresenta o método geral de desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 6 - Método geral de desenvolvimento da pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Amostras do lixiviado foram obtidas de um aterro sanitário maduro que opera desde o ano de 2006, localizado no Litoral Centro-Norte do Estado de Santa Catarina – Brasil, atendendo a dois municípios com uma população total de 318.735 habitantes, que produzem um total médio de 109.657 toneladas de resíduos por ano, distribuídos conforme a composição gravimétrica apresentada na Tabela 19 (AMFRI, 2014). O sistema de tratamento do lixiviado do aterro sanitário (STLAS) é constituído por lagoa reguladora de vazão, duas lagoas anaeróbias operadas em série, seguidas de um sistema de lodos ativados composto por dois reatores de fluxo contínuo com aeração prolongada e um decantador secundário, do qual os efluentes seguem para a lagoa de clarificação, sistema físico-químico e desinfecção UV, antes de serem lançados no corpo d'água receptor (Figura 7).

O STLAS opera com vazões entre 0,5 e 5,5 L s⁻¹. As dimensões (comprimento, largura e profundidade) das lagoas anaeróbias (LA) 1 e 2 são, respectivamente: 80,0 m; 40,0 m; 3,5 m; e 50,0 m; 20,0 m; 3,5 m. A taxa de aplicação volumétrica (TAV) é de 0,057 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ para a primeira, e 0,215 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ para a segunda. O sistema de lodos ativados (SLA) opera com o reator na seguinte configuração: idade do lodo: 20 a 30 dias; sólidos suspensos voláteis (SSV): 2500 a 4000 mg L⁻¹; razão de recirculação: 1,0 à 1,5; oxigênio dissolvido: 1,72 mg L⁻¹; tempo de detenção hidráulica: 27 horas; alimento/microorganismo: 0,07 a 0,15 kgDBO/kgSSV; e sólidos suspensos (SS): 850 mL L⁻¹.

Tabela 19 - Composição gravimétrica dos resíduos sólidos.

Material	Fração (%)	Material	Fração (%)
Matéria orgânica	50,1	PET	2,4
Podas / jardinagem	2,4	PEAD	0,7
Trapos, panos e calçados	9,7	Plástico duro	5,6
Madeira	1,3	Fraldas descartáveis	1,8
Papelão	5,8	Eletroeletrônico	0,2
Papel	7,6	Pilha e bateria	0,0
Vidro	2,2	Borracha	0,6
Plástico mole (filme)	5,3	Espuma	0,2
Alumínio	0,7	Metal não ferroso	0,2
Tetrapack	1,5	Terra e pedra	0,0
Isopor	0,3	Diversos	0,5
Metal Ferroso	0,9	Total	100,0

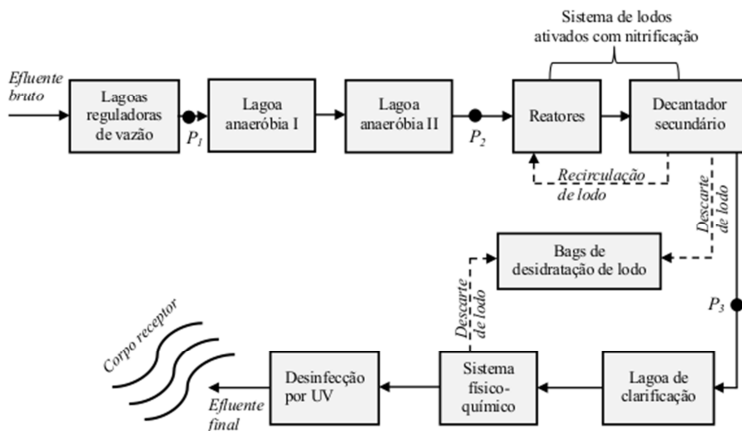
Fonte: AMFRI (2014).

As amostras foram coletadas manualmente de três pontos do STLAS (Figura 7): entrada das lagoas anaeróbias (P_1), para fins de caracterização; saída da segunda lagoa anaeróbia (P_2) e saída do decantador secundário (P_3), ambas para caracterização e experimentação. Armazenadas em recipientes plástico de 2 L e mantidas protegidas da luz a uma temperatura inferior a 4 °C, foram transportadas imediatamente para o Laboratório de Reúso de Águas (LARA) no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As coletas foram realizadas em três momentos distintos:

- a) Fase I: Lixiviado bruto (P_1), em 05/11/2015;
- b) Fase I: Lixiviado bruto (P_1) e pós-lagoas anaeróbias (P_2), em 25/01/2016;
- c) Fases II e III: Lixiviado bruto (P_1), pós-lagoas anaeróbias (P_2) e pós-sistema de lodos ativados (P_3), em 04/12/2017.

Figura 7 - Fluxograma do sistema de tratamento do lixiviado do aterro sanitário (STLAS) da planta atual e locais de coleta das amostras.



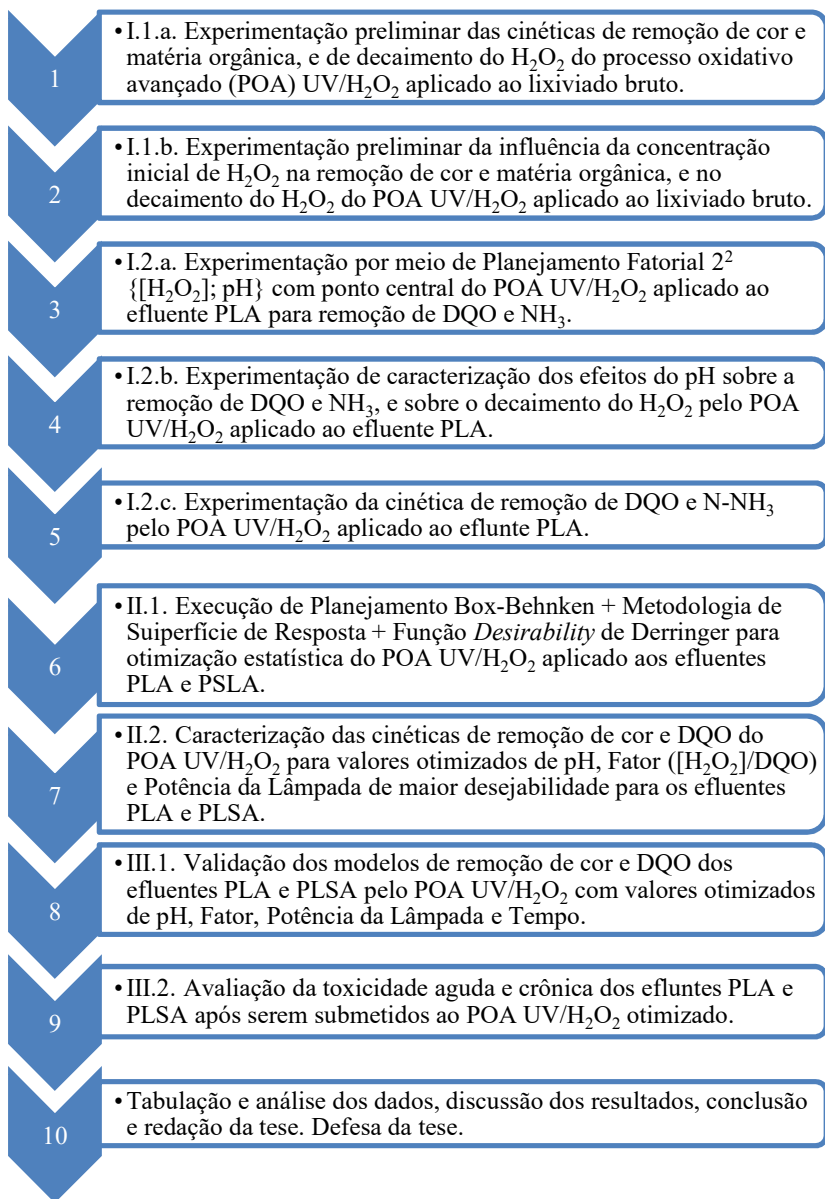
Fonte: Elaborado pelo autor.

Visando a caracterização das amostras de lixiviado do aterro sanitário, foram construídos os seus perfis espectrofotométricos e analisados os seguintes parâmetros: alcalinidade, condutividade, potencial redox, cor, carbono orgânico total (COT), DBO, DQO, pH, série de sólidos, turbidez, série nitrogenada, cloreto, sulfato, acetato, fosfato, fósforo total. Também foram realizadas análises de metais pesados (chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco). Os metais pesados que, eventualmente, foram detectados na caracterização, também foram avaliados após serem submetidos ao processo UV/H₂O₂. As amostras utilizadas nos experimentos foram armazenadas em temperaturas inferiores a -18 °C.

3.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, no Laboratório de Reuso de Águas (LARA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A Figura 8 apresenta o fluxograma do protocolo experimental, conforme as fases I, II e III desta pesquisa (Figura 6), o qual está detalhado na seqüência.

Figura 8 - Fluxograma do protocolo experimental por fases da pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com vistas ao planejamento e análise do experimento, inicialmente foram executados experimentos preliminares para conhecer as cinéticas de remoção de cor e DQO, e de decaimento do H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 , aplicado ao lixiviado bruto (LB), tendo como condições fixas do experimento a potência da lâmpada UV, a temperatura da reação, o pH natural da amostra e seu volume e a concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2]. Nestes experimentos, a variável independente foi o tempo e as variáveis dependentes foram a cor (uH), a DQO (mg L^{-1}) e [H_2O_2]_{residual} (mg L^{-1}). Como resultado, foram estabelecidas as respectivas equações de regressão e selecionado o tempo de referência para utilização no estudo subsequente da concentração inicial de H_2O_2 e no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Ainda preliminarmente ao planejamento fatorial, procedeu-se a experimentação da influência da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de cor e DQO, e no decaimento do H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto. Para tanto, adotou-se como condições fixas do experimento a potência da lâmpada UV, a temperatura da reação, o pH natural da amostra e seu volume, variando somente a concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] em três níveis. Nestes experimentos, a variável independente foi o tempo e as variáveis dependentes foram a cor (uH), a DQO (mg L^{-1}) e [H_2O_2]_{residual} (mg L^{-1}).

Na fase subsequente foi realizado o planejamento fatorial 2^2 {[H_2O_2] (mg L^{-1}); pH} com ponto central para o POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado Pós Lagoas Anaeróbias (PLA), com o objetivo de medir os efeitos destas variáveis sobre as eficiências de remoção de DQO e NH_3 , determinar os valores destes fatores que conduziriam as melhores respostas, e verificar como seria a superfície de resposta na região próxima a este ponto máximo. Nesta fase, as condições do experimento (fixas) foram a potência da lâmpada UV, a temperatura e o tempo de referência obtido na fase anterior. Para tanto, as variáveis independentes foram [H_2O_2] (mg L^{-1}) e pH, sendo corridos em 2 níveis cada mais um ponto central em triplicata, e as variáveis dependentes identificadas pela eficiência percentual de remoção de DQO (mg L^{-1}) e NH_3 (mg L^{-1}). Para o conjunto de respostas obtidas foi executada a análise estatística dos seguintes elementos: efeitos principal e, eventualmente, de interação; erro padrão para os efeitos e para os coeficientes de cada parâmetro; análise de significância dos efeitos; análise de variância (ANOVA), modelo de ajuste; modelo de mínimos quadrados; superfície de resposta; faixas e valores ótimos operacionais de cada variável do processo.

Baseado nas respostas previstas na fase anterior, novos experimentos foram realizados mantendo fixos a concentração de peróxido de hidrogênio, potência da lâmpada e temperatura, variando apenas o valor do pH, a fim de avaliar os efeitos deste sobre a eficiência de remoção de DQO e amônia, e sobre o decaimento do H_2O_2 .

Com base nos valores de $[H_2O_2]$ e pH pelos quais se obteve as melhores respostas com o planejamento fatorial 2^2 , foram determinadas as novas cinéticas de remoção de DQO e NH_3 no POA UV/ H_2O_2 , com o objetivo de determinar o intervalo de tempo que conduzisse a respostas aceitáveis, com vistas a sua posterior aplicação na otimização estatística dos fatores selecionados para analisar o processo UV/ H_2O_2 . O procedimento experimental é o mesmo descrito para a cinética anterior.

Na fase seguinte da pesquisa foi realizada a otimização estatística do POA UV/ H_2O_2 aplicado aos lixiviados PLA e Pós Sistema de Lodos Ativados (PSLA), por meio do Planejamento Box-Behnken (PBB) associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e à função *Desirability* de Derringer. Com o objetivo de encontrar condições operacionais que fornecessem o melhor valor de comprometimento na remoção conjunta de cor e DQO desejável, além de verificar como seria a região da superfície de resposta próxima a este ponto, a condição fixa do experimento foi a temperatura ($^{\circ}C$), e as variáveis independentes o Fator ($[H_2O_2]/DQO$), o pH e a potência da lâmpada UV, corridas em três níveis cada. As variáveis dependentes foram as eficiências de remoção de cor e de DQO. Para este conjunto de experimentos foi feita a mesma análise estatística anteriormente descrita. Em seguida, para obter as respostas mais desejáveis simultaneamente para as três respostas, foi executado a técnica de “otimização com restrição”, utilizando a abordagem de Derringer e Suich (1980) que propuseram o uso de funções *desirability*.

Encontrados os valores otimizados de pH, Fator e Potência da Lâmpada de maior desejabilidade para os efluentes PLA e PLSA, procedeu-se a caracterização das cinéticas de remoção de cor e DQO para ambos pelo POA UV/ H_2O_2 , utilizando estes valores como parâmetros fixos, e variando o tempo.

As validações dos modelos de remoção de cor e DQO dos efluentes PLA e PLSA submetidos ao POA UV/ H_2O_2 , com os valores otimizados de pH, Fator, Potência da Lâmpada e Tempo, foram realizadas com experimentos em triplicata para ambos. Além das remoções de cor e DQO, foram analisados os seguintes parâmetros complementares: alcalinidade, condutividade, potencial redox, COT, DBO, pH, série de sólidos, turbidez, série nitrogenada, cloreto, sulfato,

acetato, fosfato, fósforo total. Os metais pesados presentes na caracterização do efluente também foram considerados e analisados após a aplicação dos experimentos na configuração otimizada.

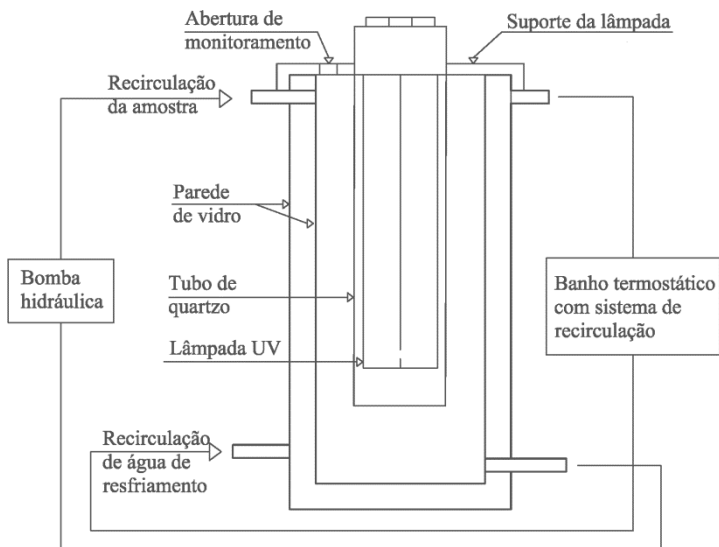
Por fim, realizaram-se os ensaios de toxicidade aguda e toxicidade crônica dos lixiviados PLA e PLSA após serem submetidos ao POA UV/H₂O₂ otimizado.

3.3 PROTOCOLO OPERACIONAL

3.3.1 Processo fotoquímico

Os ensaios de degradação fotoquímica observaram metodologia adotada por Nagel-Hassemer, Coral e Lapolli (2012). A unidade experimental UV/H₂O₂ (Figuras 9 e 10) consistia num reator UV construído em escala de laboratório, com volume útil máximo de 2000 mL, operando em regime de batelada e tendo a homogeneização da solução mantida por meio de uma bomba hidráulica, em sistema de recirculação fechada, com vazão de 7,8 L min⁻¹. O reator dispunha de parede externa dupla de vidro para passagem de água resfriada proveniente de sistema de refrigeração, o qual consistia em um equipamento de banho termostático com bomba de recirculação marca DIST DI_921M, mantendo a temperatura da reação estável e sob controle durante o experimento.

Figura 9 - Representação esquemática do reator de oxidação fotoquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 - Imagem do reator de oxidação fotoquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fonte de radiação monocromática e policromática UV/Visível foi assegurada por meio de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (marca Philips[®], modelo TUV PL-L 95W/4P HO 1CT) e de média pressão (marca Osram[®], modelos HQL 125 W E27, HQL 250 W E40 e HQL 400 W E40). As lâmpadas eram protegidas por um tubo de quartzo introduzido no compartimento interno do reator, viabilizando a irradiação uniforme da amostra. O conjunto lâmpada / tubo de quartzo foi mantido suspenso dentro do reator por um suporte instalado na abertura superior, o qual também impedia o extravasamento de espumas eventualmente geradas.

3.3.2 Experimentação preliminar das cinéticas de remoção de cor e matéria orgânica, e de decaimento do H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto

Para conhecer as cinéticas de remoção de cor e DQO, e de decaimento do H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto (LB), buscou-se construir as respectivas equações de regressão. Assim, pode-se identificar um tempo mínimo para exposição da amostra à radiação UV, no qual pudessem ser observados resultados relevantes e comparáveis entre os três níveis de concentração de peróxido de hidrogênio que seriam estudados posteriormente. O valor da concentração inicial de H₂O₂ adotada correspondeu a 0,90 vezes a concentração da DQO do lixiviado bruto. A Tabela 20 apresenta a configuração completa deste experimento.

Tabela 20 - Configuração do experimento de cinética de remoção de cor, DQO e H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto.

Parâmetros fixos	Valor	Tempo (min)	Variável dependente
pH (natural)	8,0	0, 3, 6, 9,	Cor (uH)
[H ₂ O ₂] _{inicial} (mg L ⁻¹)	1500	12, 15, 20,	DQO (mg L ⁻¹)
Potência da lâmpada (W)	95	30, 40, 50,	[H ₂ O ₂] _{final} (mg L ⁻¹)
Temperatura da reação (°C)	20,5	75, 90 e	
Volume de amostra (ml)	2000	120	

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Experimentação preliminar da influência da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de cor e matéria orgânica, e no decaimento do H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto

Para avaliar preliminarmente os efeitos da concentração inicial do peróxido de hidrogênio na remoção de cor e carbono orgânico dissolvido, e no decaimento do H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto, foram realizados experimentos em triplicata, conforme a configuração apresentada na Tabela 21. Os valores das concentrações de H_2O_2 adotados corresponderam, respectivamente, a 0,30, 0,90 e 1,50 vezes a concentração da DQO do lixiviado bruto. O tempo de reação foi estabelecido com base nos resultados da experimentação descrita no item 3.3.2.

Tabela 21 - Configuração dos experimentos de avaliação da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de cor e DQO, e consumo de H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto.

Parâmetros fixos	Valor	$[H_2O_2]_{\text{inicial}}$ ($mg\ L^{-1}$)	Variável dependente
pH (natural)	8,0	0,30; 0,90	Cor (μH)
Potência da lâmpada (W)	95	e 1,50*	DQO ($mg\ L^{-1}$)
Temperatura da reação ($^{\circ}C$)	20,5	vezes a	$[H_2O_2]_{\text{final}}$ ($mg\ L^{-1}$)
Volume de amostra (mL)	2000	DQO.	
Tempo	a.d.		

a.d. – a determinar, conforme item 3.3.2.

* Fator multiplicador x 2,126 g de H_2O_2 por grama de DQO da amostra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.4 Planejamento fatorial 2^2 $\{[H_2O_2]; pH\}$ com ponto central do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao efluente PLA para remoção de DQO e NH_3

Para cada teste, primeiramente o pH inicial de uma amostra com 2000 mL de lixiviado era ajustado lentamente em um Becker ao valor desejado, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado ou hidróxido de sódio. Durante esta etapa, a homogeneização era realizada por um agitador magnético a 450 rotações por minuto (RPM), e os valores monitorados com o medidor de pH. Na sequência, o lixiviado era introduzido no reator e a ele adicionado o reagente peróxido de hidrogênio padronizado a $322,5\ g\ L^{-1}$, em volume correspondente a

concentração desejada. Imediatamente a seguir, o reator entrava em operação e a amostra exposta a radiação UV durante 30 minutos (CÓRDOVA *et al.*, 2016). A radiação era assegurada por lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (marca Philips[®], modelo TUV PL-L 95W/4P HO 1CT). A temperatura da reação era mantida em 20,5 °C. A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Configuração dos experimentos para o planejamento fatorial 2².

Parâmetros fixos	Valor	Variáveis dependentes
Potência da lâmpada (W)	95	Remoção de DQO (%)
Temperatura reação (°C)	20,5 ± 1	Remoção de NH ₃ (%)
Volume de amostra (mL)	2.000	
Tempo (min)	30	
pH	3; 7 e 11	
[H ₂ O ₂] _{inicial} (mg L ⁻¹)	500; 1000 e 1500	

Fonte: Elaborado pelo autor.

O software Statistica[®] 13.3 (TIBCO SOFTWARE INC, 2017) foi empregado no planejamento, modelagem matemática e análise estatística do experimento UV/H₂O₂. O planejamento fatorial 2² com pontos centrais e a metodologia de superfície de resposta foram aplicados para identificar as condições ótimas das variáveis independentes neste sistema, cujo comportamento é descrito por um modelo empírico linear (Equação 26):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (26)$$

onde y é a resposta, β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas do planejamento, e β_1 , β_2 e β_{12} são os valores populacionais dos dois efeitos principais e do efeito de interação, por unidade das variáveis codificadas x_1 e x_2 , e ε é o erro aleatório.

Neste estudo, as variáveis independentes foram o pH inicial (A) e a concentração de peróxido de hidrogênio (B). As eficiências de remoção de DQO (Y_1) e nitrogênio amoniacal (Y_2), expressas em percentuais, foram consideradas como as variáveis dependentes, pelas quais se avaliou o desempenho do processo, sendo calculadas de acordo com a Equação 27.

$$Y_n = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (27)$$

Y_n é a eficiência de remoção do parâmetro (%), C_i é a concentração do parâmetro no efluente sem o tratamento UV/H₂O₂ (mg L⁻¹) e C_f é a concentração do parâmetro no efluente tratado pelo processo UV/H₂O₂ (mg L⁻¹).

As variáveis independentes (A e B) foram convertidas em valores codificados adimensionais (-1, 0, 1) que representam seus níveis baixo, central e alto, e o intervalo de valores para estes fatores foram determinados com base na literatura: pH 3-11 e [H₂O₂] 500-1500 mg L⁻¹ (CÓRDOVA *et al.*, 2016; GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA, 1997; TUHKANEN, 2004). O planejamento consistiu de 2² pontos fatoriais, aumentado por três replicações do ponto central, a fim de investigar os efeitos de duas variáveis críticas sobre a função resposta do processo, totalizando sete corridas para cada amostra. As replicações do ponto central visaram verificar a existência de curvatura quadrática na superfície de resposta, assim como obter uma estimativa do erro experimental. A matriz de planejamento experimental está apresentada na Tabela 23.

Tabela 23 - Matriz de planejamento fatorial 2² para o processo UV/ H₂O₂.

Teste	Tipo de ponto	Fatores / Nível	
		pH	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)
1	Fatorial	3,0 (-1)	500 (-1)
2	Fatorial	11,0 (+1)	500 (-1)
3	Fatorial	3,0 (-1)	1500 (+1)
4	Fatorial	11,0 (+1)	1500 (+1)
5	Centro	7,0 (0)	1000 (0)
6	Centro	7,0 (0)	1000 (0)
7	Centro	7,0 (0)	1000 (0)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para a análise estatística dos resultados dos experimentos, incluindo o teste F de Fisher (teste de significância do modelo, de seus termos e interações) e seus valores de probabilidade associados, adotando-se o valor p (probabilidade) com nível de confiança de 90%. O Gráfico das Médias Marginais associado ao Gráfico de Pareto foi utilizado visando ilustrar quais variáveis e interações são mais significantes e apresentar igualmente a magnitude e a importância destes efeitos. A equação polinomial ajustada foi expressa na forma de gráficos tridimensionais de

superfície de resposta que ilustram a relação entre as respostas e os 3 níveis experimentais dos fatores pH e $[H_2O_2]$.

3.3.5 Caracterização dos efeitos do pH sobre a remoção de DQO e NH_3 , e sobre o decaimento do H_2O_2 aplicado ao efluente PLA

Tendo por referência as respostas previstas nos experimentos descritos no item 3.3.4, novos experimentos foram realizados sob as mesmas condições, exceto a concentração de H_2O_2 , para a qual se adotou o valor que apresentou as melhores respostas do planejamento fatorial 2^2 , e o pH, parâmetro que se variou com uma amplitude maior e em intervalos menores, assumindo os valores: 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13. Associado a cada valor de pH, obteve-se as respostas de remoção de DQO e NH_3 , e de decaimento do H_2O_2 . A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 24.

Tabela 24 - Configuração dos experimentos de caracterização dos efeitos do pH.

Parâmetros fixos	Valor	pH	Variáveis dependentes
Potência da lâmpada (W)	95	1, 3, 5,	Remoção de DQO (%)
Temperatura reação (°C)	$20,5 \pm 1$	7, 9, 11	Remoção de NH_3 (%)
Volume de amostra (mL)	2.000	e 13	
Tempo (min)	30		
$[H_2O_2]_{inicial}$ (mg L ⁻¹)	a.d.		

a.d.: a determinar, conforme item 3.3.4.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.6 Cinéticas de remoção de matéria orgânica e amônia, e de decaimento do H_2O_2 pelo POA UV/ H_2O_2 aplicado ao efluente PLA para os valores ótimos de $[H_2O_2]$ e pH

Tomando as melhores condições de pH e H_2O_2 identificadas nas etapas descritas nos itens 3.3.4 e 3.3.5, realizou-se novos experimentos em duplicata variando exclusivamente o tempo de reação em 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. De forma a identificar um tempo mínimo de aplicação do processo UV/ H_2O_2 para a obtenção dos melhores resultados, bem como identificar as implicações de reações mais prolongadas, para estes tempos foram medidos os valores médios de amônia, matéria orgânica em termos de DQO e de compostos

aromáticos, e decaimento de H_2O_2 . A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 25.

Tabela 25 - Configuração dos experimentos de cinética de remoção de DQO e NH_3 e de decaimento de H_2O_2 .

Parâmetros fixos	Valor	Tempo (min)	Variáveis dependentes
Potência da lâmpada (W)	95	0, 15,	Remoção de DQO (%)
Temperatura reação (°C)	$20,5 \pm 1$	30, 45,	Remoção de NH_3 (%)
Volume de amostra (mL)	2.000	60, 90 e	Decaimento de H_2O_2 (%)
pH	a.d.	120	
$[H_2O_2]_{\text{inicial}}$ (mg L ⁻¹)	a.d.		

a.d.: a determinar, conforme itens 3.3.4 e 3.3.5.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os compostos aromáticos foram medidos em $\lambda = 280$ nm, comprimento de onda onde as proteínas absorvem luz forte e caracteristicamente devido aos aminoácidos aromáticos (triptofano, a tirosina e em menor extensão, a fenilalanina) (BAYNES; DOMINICZAK, 2015), também região de máxima absorção para compostos aromáticos derivados da lignina (BARROS; NOZAKI, 2002), e característico em absorver compostos aromáticos de alguns corantes (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012) e de outras substâncias.

3.3.7 Planejamento Box-Behnken, Metodologia de Superfície de Resposta e Função *Desirability* para otimização estatística do POA UV/ H_2O_2 aplicado aos efluentes PLA e PSLA

Para cada teste, primeiramente o pH inicial de uma amostra com 1800 mL de efluente homogeneizado era ajustado lentamente em um Becker ao valor desejado, utilizando-se ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio concentrados. Durante esta etapa, a homogeneização era realizada por um agitador magnético a 450 RPM, e os valores monitorados com o medidor de pH.

Na sequência, o lixiviado era introduzido no reator e, em modo de recirculação, submetido ao calor emitido pela lâmpada ligada até atingir a temperatura de $44 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Neste ponto, adicionava-se à amostra o reagente peróxido de hidrogênio em volume correspondente a concentração desejada, o que elevava a temperatura da solução para $45 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, sendo a partir de então mantida sob à radiação UV durante 15

minutos (CÓRDOVA *et al.*, 2016, 2019). A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 26.

Tabela 26 - Configuração dos experimentos do Planejamento Box-Behnken.

Parâmetros fixos	Valor	Variáveis dependentes
Temperatura reação (°C)	45 ± 1	Remoção de DQO (%) ^{a,b}
Volume de amostra (mL)	1.800	Remoção de cor (%) ^{a,b}
Tempo (min)	15	Remoção de turbidez (%) ^b
pH	Tabela 28	Decaimento de H ₂ O ₂ (%) ^b
Fator ([H ₂ O ₂]/DQO)	Tabela 28	
Potência da lâmpada (W)	Tabela 28	

Notas: ^a Efluente PLA; ^b Efluente PSLA.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A temperatura da reação era controlada por meio do sistema de refrigeração, em função da potência da lâmpada (Tabela 27), como forma de manter esta variável constante em todos os experimentos. A temperatura de 45 °C para a reação foi selecionada por ser o valor mais baixo que o sistema de refrigeração permitia atingir quando utilizada a lâmpada de maior potência (400 W).

Tabela 27 - Controle de temperatura do reator UV/H₂O₂.

Potência da lâmpada de vapor de mercúrio (W)	Temperatura do banho termostático (°C)
125	43
250	38
400	32

Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema de software de análise de dados Statistica™ – versão 13.3 (TIBCO SOFTWARE INC, 2017) foi empregado no planejamento, modelagem matemática e análise estatística do experimento UV/H₂O₂. Foi aplicado o Planejamento Box-Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960) com três fatores, um bloco e quinze experimentos, incluindo a triplicata do ponto central, e a metodologia de superfície de resposta, para identificar as condições ótimas das variáveis independentes neste sistema, cujo comportamento é descrito por um modelo de segunda ordem (Equação 28):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (28)$$

onde y é a resposta, β_0 é o valor da média de todas as respostas do planejamento, β_i , β_{ii} e β_{ij} os valores dos efeitos principais, dos efeitos quadráticos puros e dos efeitos de interação, respectivamente, por unidade das variáveis independentes (fatores) codificadas x_1 e x_2 , e ε é o erro aleatório. O Método dos Mínimos Quadrados foi usado para estimar os parâmetros nesta aproximação polinomial (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

Neste estudo, as variáveis independentes foram o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (X_1), o Fator (X_2), correspondente a um valor numérico que multiplica a razão estequiométrica $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} / \text{DQO}_{\text{lixiviado}}$, e a Potência da lâmpada UV (W) (X_3). Considerando a oxidação total da matéria orgânica presente nas amostras expressa em termos de DQO, o cálculo estequiométrico foi feito usando como base de cálculo o oxigênio reativo disponível $[O\cdot]$ (Equação 29) (JARDIM; CANELA, 2004), resultando em 2,126 g de H_2O_2 por grama de DQO.



Para os cálculos estatísticos, as variáveis independentes selecionadas foram convertidas em valores codificados adimensionais (x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente) para permitir a comparação de fatores de diferentes naturezas com diferentes unidades e para diminuir o erro no ajuste polinomial, de acordo com a Equação 30 (RAJASIMMAN; SANGEETHA; KARTHIK, 2009; YETILMEZSOY; DEMIREL; VANDERBEI, 2009). Os níveis baixo, central e alto de cada variável foram designados de acordo com o Planejamento Box-Behnken como sendo -1, 0 e +1, respectivamente.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x_i} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (30)$$

onde x_i = valor codificado adimensional da i -ésima variável independente, X_i = valor não codificado da i -ésima variável independente, X_0 = valor não codificado da i -ésima variável independente no ponto central e Δx_i = valor da diferença entre o nível baixo (-1) e o nível alto (+1).

Os intervalos e os níveis das variáveis independentes adotadas neste Planejamento Box-Behnken foram determinados com base na literatura (GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA, 1997; TUHKANEN, 2004) e nos estudos iniciais da Seção I do Capítulo

4 deste trabalho (CÓRDOVA *et al.*, 2016, 2019) conforme apresentados nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28 - Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes do Planejamento Box-Behnken para o efluente PLA.

Variável independente	Símbolo	Intervalo e níveis		
		-1 (baixo)	0 (médio)	+1 (alto)
pH	X ₁	0,5	3,0	5,5
Fator ^a	X ₂	0,5	1,25	2,0
Potência da lâmpada (W)	X ₃	125	250	400

^a Fator multiplicador x 2,126 g de H₂O₂ por grama de DQO de lixiviado PLA (DQO_{lixiviado PLA} = 3.060 mg L⁻¹).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 29 - Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes do Planejamento Box-Behnken para o efluente PSLA.

Variável independente	Símbolo	Intervalo e níveis		
		-1 (baixo)	0 (médio)	+1 (alto)
pH	X ₁	0,5	3,0	5,5
Fator ^a	X ₂	0,3	0,9	1,5
Potência da lâmpada (W)	X ₃	125	250	400

^a Fator multiplicador x 2,126 g de H₂O₂ por grama de DQO de lixiviado PSLA (DQO_{lixiviado PSLA} = 1.230 mg L⁻¹).

Fonte: Elaborado pelo autor.

As eficiências de remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂, expressas em percentuais, foram consideradas como as variáveis dependentes, pelas quais se avaliou o desempenho do processo e se desenvolveu sua otimização, sendo calculadas de acordo com a Equação 31.

$$Y_n = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (31)$$

Y_n é a eficiência de remoção do parâmetro (%), C_i é a concentração do parâmetro no efluente sem o tratamento UV/H₂O₂ (mg L⁻¹) e C_f é a concentração do parâmetro no efluente tratado pelo processo UV/H₂O₂ (mg L⁻¹).

A matriz de planejamento Box-Behnken utilizada para ajustar e analisar a superfície de resposta que permite a otimização das respostas

de eficiência de remoção do processo UV/H₂O₂ estão apresentadas nas tabelas 30 e 31.

Tabela 30 - Matriz do planejamento Box-Behnken com três variáveis independentes expressas em unidades naturais e codificadas para lixiviado PLA.

Teste	Ponto	Fatores / Nível natural (X_n) e codificado (x_n)					
		pH _{inicial}		Fator		Potência da lâmpada (W)	
		X_1	x_1	X_2	x_2	X_3	x_3
1	Fatorial	0,5	(-1)	0,50	(-1)	250	(0)
2	Fatorial	5,5	(+1)	0,50	(-1)	250	(0)
3	Fatorial	0,5	(-1)	2,00	(+1)	250	(0)
4	Fatorial	5,5	(+1)	2,00	(+1)	250	(0)
5	Fatorial	0,5	(-1)	1,25	(0)	125	(-1)
6	Fatorial	5,5	(+1)	1,25	(0)	125	(-1)
7	Fatorial	0,5	(-1)	1,25	(0)	400	(+1)
8	Fatorial	5,5	(+1)	1,25	(0)	400	(+1)
9	Fatorial	3,0	(0)	0,50	(-1)	125	(-1)
10	Fatorial	3,0	(0)	2,00	(+1)	125	(-1)
11	Fatorial	3,0	(0)	0,50	(-1)	400	(+1)
12	Fatorial	3,0	(0)	2,00	(+1)	400	(+1)
13	Central	3,0	(0)	1,25	(0)	250	(0)
14	Central	3,0	(0)	1,25	(0)	250	(0)
15	Central	3,0	(0)	1,25	(0)	250	(0)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 31 - Matriz do planejamento Box-Behnken com três variáveis independentes expressas em unidades naturais e codificadas para lixiviado PSLA.

Teste	Ponto	Fatores / Nível natural (X_n) e codificado (x_n)					
		pH _{inicial}		Fator		Potência da lâmpada (W)	
		X_1	x_1	X_2	x_2	X_3	x_3
1	Fatorial	0,5	(-1)	0,3	(-1)	250	(0)
2	Fatorial	5,5	(+1)	0,3	(-1)	250	(0)
3	Fatorial	0,5	(-1)	1,5	(+1)	250	(0)
4	Fatorial	5,5	(+1)	1,5	(+1)	250	(0)
5	Fatorial	0,5	(-1)	0,9	(0)	125	(-1)
6	Fatorial	5,5	(+1)	0,9	(0)	125	(-1)
7	Fatorial	0,5	(-1)	0,9	(0)	400	(+1)
8	Fatorial	5,5	(+1)	0,9	(0)	400	(+1)
9	Fatorial	3,0	(0)	0,3	(-1)	125	(-1)
10	Fatorial	3,0	(0)	1,5	(+1)	125	(-1)
11	Fatorial	3,0	(0)	0,3	(-1)	400	(+1)
12	Fatorial	3,0	(0)	1,5	(+1)	400	(+1)
13	Central	3,0	(0)	0,9	(0)	250	(0)
14	Central	3,0	(0)	0,9	(0)	250	(0)
15	Central	3,0	(0)	0,9	(0)	250	(0)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para a análise estatística dos resultados dos experimentos, incluindo o teste F de Fisher (teste de significância do modelo, de seus termos e interações) e seus valores de probabilidade associados. O Gráfico das Médias Marginais associado ao Gráfico de Pareto foi utilizado visando ilustrar quais variáveis e interações são mais significantes e apresentar igualmente a magnitude e a importância destes efeitos. A equação polinomial ajustada foi expressa na forma de gráficos tridimensionais de superfície de resposta que ilustram a relação entre as respostas e os três níveis experimentais dos fatores pH_{inicial}, Fator e Potência da lâmpada (W).

Após o ajuste dos modelos de resposta para todas as k respostas, foi aplicada a abordagem de desejabilidade (*desirability*) (DERRINGER; SUICH, 1980; NIST/SEMATECH, 2013), observando as seguintes etapas (TIBCO SOFTWARE INC, 2017):

- i. Definição das funções individuais *desirability* d_i para cada resposta, atribuindo aos valores preditos uma pontuação que varia de 0 (muito indesejável) a 1 (muito desejável);

- ii. Maximização da *desirability* global D em relação aos fatores controláveis, onde os escores das *desirabilitys* individuais para os valores preditos para cada variável dependente são então combinados calculando sua média geométrica;
- iii. Elaboração dos perfis de *desirability*, que consistem em uma série de gráficos, um para cada variável independente, de pontuações de desejabilidade geral em diferentes níveis de uma variável independente, mantendo os níveis das outras variáveis independentes constantes em valores especificados. A inspeção dos perfis de desejabilidade mostrou quais níveis das variáveis predictoras produziram as respostas preditas mais desejáveis nas variáveis dependentes.

A partir desta abordagem, encontraram-se os valores operacionais ótimos para a configuração das variáveis independentes (fatores) do processo que satisfaziam, simultaneamente, os requisitos necessários às variáveis dependentes.

3.3.8 Cinéticas de remoção de cor e DQO do POA UV/H₂O₂ para valores otimizados de pH, Fator e Potência da Lâmpada de maior desejabilidade para os efluentes PLA e PLSA

Foram realizados novos experimentos em triplicata para conhecer a cinética do processo UV/H₂O₂ nas condições otimizadas de pH, Fator e Potência da Lâmpada de maior desejabilidade para os efluentes PLA e PLSA. Para tanto, foram coletadas amostras do reator nos tempos 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, e analisadas as respostas de remoção de cor e DQO. As demais condições descritas no item 3.3.7 foram mantidas. A variável dependente Cor foi selecionada para identificar o tempo de reação necessária do processo para atingir o valor preconizado para a classe do corpo d'água receptor, conforme a legislação (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008). A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 32.

Tabela 32 - Configuração dos experimentos de cinética de remoção de cor, DQO, turbidez e de decaimento de H_2O_2 para parâmetros otimizados de maior desejabilidade.

Parâmetros fixos	Valor	Tempo (min)	Variáveis dependentes
Temperatura reação (°C)	45 ± 1	5, 10,	Remoção de cor (%) ^{a,b}
Volume de amostra (mL)	1.800	15, 30,	Remoção de DQO (%) ^{a,b}
pH	a.d.	60, 90	Remoção de turbidez (%) ^{a,b}
Fator ($[H_2O_2]_{inicial}/DQO$)	a.d.	e 120	Decaimento de H_2O_2 (%) ^{a,b}
Potência (W)	a.d.		

Notas: ^a Efluente PLA; ^b Efluente PLSA.

a.d.: a determinar, conforme item 3.3.7.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.9 Validação dos modelos de remoção de cor e DQO dos efluentes PLA e PLSA pelo POA UV/ H_2O_2 com valores otimizados de pH, Fator, Potência da Lâmpada e Tempo

Amostras foram submetidas ao processo UV/ H_2O_2 nas condições otimizadas de pH, Fator, Potência da Lâmpada e Tempo de Reação. As demais condições operacionais descritas no item 3.3.7 permaneceram. Foram analisadas as respostas de remoção de cor e DQO para validação dos modelos. Para avaliação físico-química do processo, analisaram-se ainda os parâmetros: temperatura, pH, condutividade, potencial redox, turbidez, absorvância em $\lambda = 280$ nm (compostos aromáticos), série de sólidos, DBO, carbono orgânico dissolvido (COD), fósforo total, nitrogênio amoniacal, acetato, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, fosfato, alcalinidade e metais. A configuração destes experimentos está apresentada na Tabela 33.

Tabela 33 - Configuração dos experimentos de validação dos modelos de remoção otimizados.

Parâmetros fixos	Valor	Variáveis dependentes
Temperatura reação (°C)	45 ± 1	Remoção de cor (%) ^{a,b}
Volume de amostra (mL)	1.800	Remoção de DQO (%) ^{a,b}
pH	a.d.*	Remoção de turbidez (%) ^b
Fator ($[H_2O_2]_{inicial}/DQO$)	a.d.*	Decaimento de H_2O_2 (%) ^b
Potência da lâmpada (W)	a.d.*	
Tempo (min)	a.d.**	

Notas: ^a Efluente PLA; ^b Efluente PSLA.

a.d.*: a determinar, conforme item 3.3.7.

a.d.**: a determinar, conforme item 3.3.8.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 PROTOCOLO ANALÍTICO

3.4.1 Metodologia de coleta e preservação das amostras

Os procedimentos de coleta e preservação de amostras destinadas a caracterização do efluente e a análise dos experimentos foram realizados conforme os procedimentos apresentados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

3.4.2 Controle analítico

As análises envolvidas foram realizadas utilizando os laboratórios do próprio Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), Laboratório de Reuso de Águas (LARA), Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos (LARESO) e Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX).

Os métodos analíticos das variáveis de controle que foram utilizados na caracterização das amostras e na avaliação do desempenho do processo observaram o disposto no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), e estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 - Variáveis de controle e métodos analíticos.

Variável de controle	Método analítico	Equipamento / Marca / Modelo
Alcalinidade	Titulação potenciométrica	pHmetro / Akso / AK 151
pH	Eletrométrico	pHmetro / Akso / AK 151
Potencial Redox	Eletrométrico	ThermoScientific / Star A2210
Condutividade	Condutivímetro	Condutivímetro Portátil / Hanna / HI-991300
Cor	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro DR/5000
Turbidez	Nefelométrico	Hach/2100q
COD	Combustão em alta temperatura	TOC-LCSH / Shimadzu
DBO	Manométrico	Bodtrak / Hach
DQO	Colorimétrico de refluxo fechado	Kit Hach e espectrofotômetro Hach modelo DR/2010
SDT	Gravimétrico	-
SST	Gravimétrico	-
ST	Gravimétrico	-
Acetato	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Cloretos	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Fosfato	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Fósforo total	Espectrofotométrico	Kit Hach e espectrofotômetro Hach modelo DR/5000
Nitrato	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Nitrito	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Nitrogênio amoniacal total	Espectrofotométrico	Kit Hach e espectrofotômetro Hach modelo DR/5000
Sulfato	Cromatografia iônica	Cromatógrafo / Dionex
Metais (Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn)	Espectrometria de absorção atômica	Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS) / Hitachi / Z-8230 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer

SDT: sólidos dissolvidos totais; SST: sólidos suspensos totais; ST: sólidos totais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2.1 Espectroscopia eletrônica

O perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado no espectrofotômetro Hach modelo DR/5000, na região compreendida entre

200 e 800 nm, cuja amostra foi filtrada previamente através de um filtro Millipore de 0.45 μm . Os compostos aromáticos (aromaticidade) foram avaliados no comprimento de onda de 280 nm, na faixa ultravioleta (UV) (200 a 400 nm).

3.4.2.2 Eliminação da interferência do peróxido de hidrogênio na medição da DQO

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual dos experimentos foram avaliados espectrometricamente também no espectrofotômetro Hach modelo DR/5000, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos por OLIVEIRA *et al.* (2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio, que absorve fortemente em $\lambda = 446 \text{ nm}$. Para tanto, foi elaborado uma curva analítica com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração de 0 a 400 mg L^{-1} .

Para determinar o valor da DQO eliminando a interferência de peróxido de hidrogênio foi adotada a equação de correlação (32) e (33) apresentada por Kang, Cho e Hwang (1999):

$$\text{DQO (mg L}^{-1}\text{)} = \text{DQO}_m - f[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (32)$$

$$f = 0.4706 - 4.06 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (33)$$

onde f é o fator de correção, o que significa a relação entre o valor de DQO com a concentração de peróxido de hidrogênio, e DQO_m é o valor medido da demanda química de oxigênio em mg L^{-1} . Quando a concentração de peróxido de hidrogênio é inferior a 200 mg L^{-1} , o fator de correção, f , pode ser tomado como 0,4706 por causa da diferença entre o valor da DQO calculada com o fator de correção de 0,4706 e que com a Equação 32 não é mais do que 0,8 mg L^{-1} .

3.4.2.3 Análise de compostos orgânicos

Para a análise dos compostos orgânicos se utilizou a técnica de extração líquido-líquido (ELL) pelo método 3510B (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994), aplicável ao isolamento e concentração de substâncias orgânicas insolúveis e ligeiramente solúveis em água, em preparação para uma variedade de

procedimentos cromatográficos, modificado pela utilização do acetato de etila como solvente (STRELAU; CASTILHOS JR.; MADUREIRA, 2009). A detecção dos analitos nos extratos obtidos foi realizada utilizando o Cromatógrafo Gasoso HP 5890 Series II.

3.4.3 Testes ecotoxicológicos

Foram realizados testes ecotoxicológicos com as amostras submetidas ao processo UV/H₂O₂ nas condições otimizadas, utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*.

3.4.3.1 Cultura de *Daphnia magna*

O microcrustáceo *Daphnia magna* foi cultivado de acordo com a ISO 6341 (ISO, 2012) e NBR 12713 (ABNT, 2016). Os organismos, exclusivamente fêmeas, foram mantidos em béqueres de 2 L contendo água reconstituída (meio M4), com densidade de um organismo adulto por 50 mL de meio. A cultura foi mantida a uma temperatura de 20±2 °C com luz difusa e fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h de escuro. A *Daphnia magna* foi alimentada com uma cultura de algas (*Scenedesmus subspicatus*) (ISO, 1989) com aproximadamente 10⁶ células mL⁻¹ por organismo, três vezes por semana.

3.4.3.2 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia Magna*

O teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna* seguiu as recomendações da ISO 6341 (ISO, 2012) e NBR 12713 (ABNT, 2016). Os valores de pH das amostras foram corrigidos para 7,0 ± 0,2. Organismos recém-nascidos (2-26 h) foram expostos a diferentes concentrações (Fatores de Diluição: 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64) por 48 h e a imobilidade dos organismos foi avaliada no final do tempo de exposição. Foi usado Meio ISO como controle negativo, conforme a NBR 12713 (ABNT, 2016). Os dados foram analisados estatisticamente usando o método Trimmed Spearman-Kärber e o resultado foi determinado como EC_{50,48h}, conforme EPA 821-R-02-012 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002a)

O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeitos tóxicos agudos aos organismos-teste. Os dados de toxicidade aguda obtidos foram expressos em termos de Fator de Diluição para *Daphnia Magna* (FDd), e comparados com os limites máximos de toxicidade aguda para

Daphnia Magna para efluentes, estabelecidos na Portaria nº. 017/02 – FATMA (SANTA CATARINA, 2002), a qual prevê para efluentes de aterro sanitário FDD = 8.

3.4.3.3 Teste de toxicidade crônica com *Daphnia Magna*

O teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna* seguiu as recomendações da ISO 10706 (ISO, 2000) e NBR 13373 (ABNT, 2017) com adaptações. Os valores de pH das amostras foram corrigidos para $7,0 \pm 0,2$. Dez organismos recém-nascidos foram expostos individualmente a concentrações subletais (Fatores de Diluição: 8, 16, 32, 64, 128, 256) por um período de 21 dias. As concentrações foram previamente definidas com base nos resultados obtidos no teste de toxicidade aguda. Os parâmetros avaliados foram: a) a longevidade, que corresponde ao número de organismos sobreviventes ao final de 21 dias de exposição; b) a reprodução, que corresponde a razão número de filhotes / número de posturas (por organismo), e; c) o crescimento dos indivíduos, medidos a partir do topo da cabeça até a base da coluna apical, utilizando uma lâmina com escala milimétrica e um estereomicroscópio com 40 vezes de aumento. Cada *Daphnia magna* foi colocada em um béquer com 50 mL de solução teste e mantida sob as mesmas condições de cultura (temperatura de 20 ± 2 °C, luz difusa e fotoperíodo de 16 h). Como controle negativo, foi utilizado o meio M4. Durante o período de exposição, as soluções de teste (amostra e controle) foram trocadas a cada 48 h e os indivíduos foram alimentados com uma cultura de algas (*S. subspicatus*) nas mesmas condições da cultura de *Daphnia magna*. Os dados foram tratados estatisticamente usando *one-way ANOVA* de acordo com a EPA 821-R-02-013 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002b) e os valores com $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos. Os resultados foram expressos como a "concentração de efeito observado" (CEO) e "concentração de efeito não observado" (CENO).

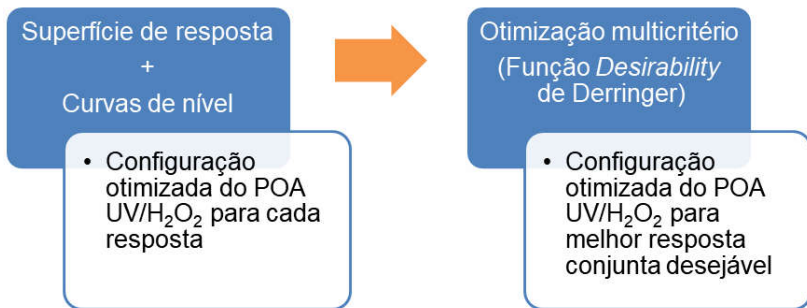
3.4.4 Análise estatística dos modelos de regressão

O efeito de um fator é a variação na resposta, produzida pela mudança no nível do fator. Quando se refere aos fatores primários do estudo é chamado de efeito principal. Quando a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis dos outros fatores, há uma interação entre os fatores (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

A significância de cada coeficiente relativo aos efeitos foi determinada pelo teste t de Student e pelos valores p listados. O valor p é usado como uma ferramenta para verificar a significância de cada um dos coeficientes. Quanto maior a magnitude do valor de t e quanto menor o valor de p , mais significativos são os parâmetros no modo de regressão (YETILMEZSOY; SARAL, 2007).

A otimização estatística dos modelos de regressão foi desenvolvida, primeiramente, para cada modelo de resposta, utilizando-se a Metodologia de Superfície de Resposta. Posteriormente, desenvolveu-se a otimização multicritério, adotando a Função *Desirability* de Derringer (Figura 11).

Figura 11 - Otimização estatística dos modelos de regressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A construção dos modelos de regressão observou criteriosos e exaustivos procedimentos estatísticos, conforme apresentados na Figura 12, sendo também realizados testes de significância e o cálculo do coeficiente de determinação múltipla (R^2).

O teste para a significância da regressão é um teste para determinar se existe uma relação linear entre a variável de resposta y e um subconjunto de regressores x_1, x_2, \dots, x_k . As hipóteses para o Teste de Análise de Variância (ANOVA) são:

$$\begin{aligned} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \\ H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para no mínimo um } j \end{aligned} \quad (34)$$

onde β representa os coeficiente de regressão. A rejeição de $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ implica que no mínimo uma das variáveis regressoras

x_1, x_2, \dots, x_k contribui significativamente para o modelo. A estatística de teste para $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ é:

$$F_0 = \frac{SQ_R/k}{SQ_E/(n-p)} = \frac{MQ_R}{MQ_E} \quad (35)$$

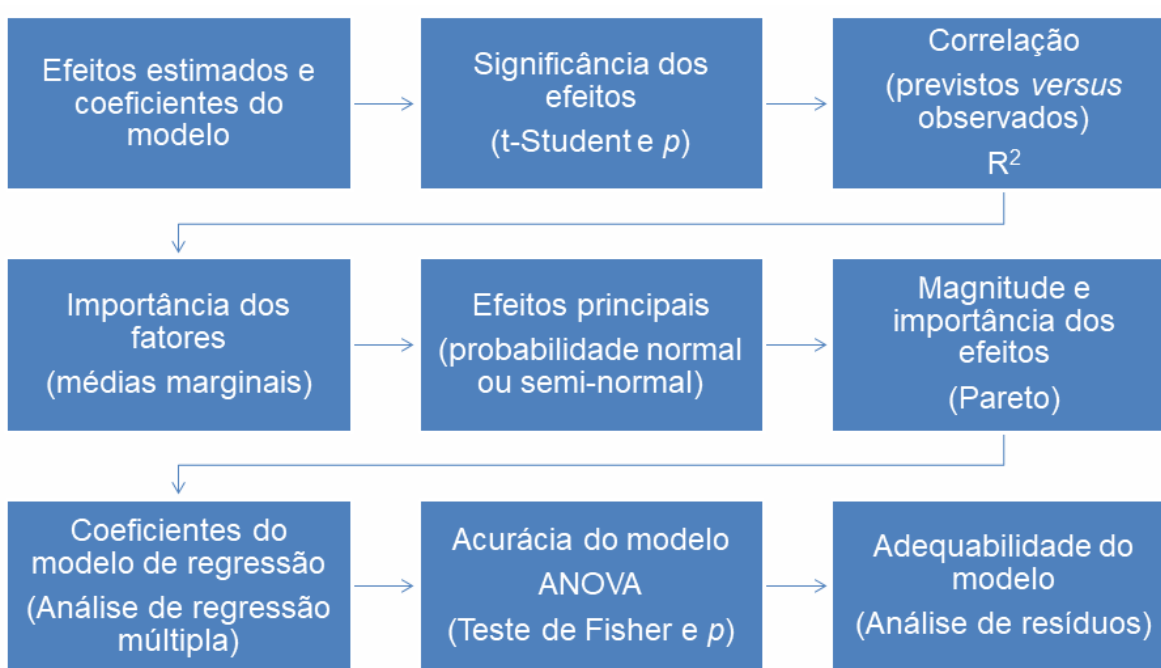
onde SQ_R é a soma dos quadrados devido à regressão, k o número de variáveis independentes ou regressoras $x_j, j = 0, 1, \dots, k$, SQ_E a soma dos quadrados devido ao erro, n o número de observações e p o número de parâmetros ou coeficientes de regressão β_j no modelo. Devemos rejeitar H_0 se o valor calculado da estatística de teste da Equação 43, f_0 , for maior do que $f_{\alpha, k, n-p}$, sendo α o nível de significância (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

O coeficiente de determinação múltipla (R^2) (Equação 36) é frequentemente usado como uma estatística global para julgar a adequação de um modelo de regressão, e pode ser interpretado como a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (36)$$

onde SQ_R é a soma dos quadrados devido à regressão e SQ_T a soma dos quadrados total.

Figura 12 - Validação estatística dos modelos de regressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os resultados e a discussão dos dados gerados por esta pesquisa, organizados em três seções.

4.1 SEÇÃO I: REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO AMONICAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO POR PROCESSO FOTOQUÍMICO UV/H₂O₂

Esta seção se refere à primeira etapa do trabalho experimental, na qual se aplicou o processo UV/H₂O₂ em lixiviado pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização anaeróbias, para avaliação da remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Esta etapa foi precedida de estudos preliminares do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto. Aqui serão apresentados os resultados gerados e sua discussão, as quais também serviram como subsídio para o desenvolvimento das etapas seguintes da pesquisa.

4.1.1 Características dos resíduos do aterro sanitário

Após sua disposição, a maior parte dos resíduos do aterro se tornará anaeróbica, e um consórcio de bactérias começará a degradar o carbono orgânico sólido (CHRISTENSEN; KJELDSEN, 1989). Os materiais suspensos e dissolvidos extraídos pela água que percola os resíduos sólidos passam a compor o lixiviado (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). O lixiviado de aterro é uma água residuária complexa com alta concentração de vários poluentes orgânicos e inorgânicos (EHRIG, 1989) que variam dependendo das características dos resíduos. Como visto na Tabela 19, a composição dos resíduos é heterogênea, incluindo frações orgânica e inorgânica.

A definição de fração orgânica de resíduos sólidos municipais varia entre regiões e países (AL SEADI *et al.*, 2013; CAMPUZANO; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, 2016; PALMISANO; BARLAZ, 1996). “Resíduos orgânicos” significam bio-resíduos como definido na Diretiva 2008/98/CE (EUROPEAN UNION, 2008), a saber, os resíduos biodegradáveis de jardins e parques, os resíduos alimentares e de cozinha das habitações, dos restaurantes, das unidades de refeições e de vendas a varejo e os resíduos similares de plantas de processamento de alimentos. Assim, contabilizando as frações de matéria orgânica,

podas/jardinagem e madeira, temos que os resíduos orgânicos correspondem a 53,8 % da composição gravimétrica neste aterro sanitário.

O potencial poluidor do lixiviado está ligado principalmente aos altos valores de carga orgânica que apresenta (MANNARINO *et al.*, 2013). Assim, os parâmetros analíticos mais importantes levados em consideração são orgânicos, como DBO ou DQO. A concentração de amônio também é muito alta; elas mostram um baixo aumento durante os primeiros anos de operação e valores ulteriores relativamente constantes. Um componente de nitrogênio adicional é o nitrogênio orgânico, que está presente na faixa de 30-150% (média = 70%) de amônio. A transferência de nitrogênio é uma combinação de processos de transporte de carbono e cloreto, porque a maior parte do nitrogênio deve ser convertida de nitrogênio orgânico em amônia por processos biológicos (EHRIG, 1989). Portanto, a relevância dos parâmetros DQO e amônia os colocam no foco deste estudo.

4.1.2 Estudos preliminares do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto

4.1.2.1 Experimentação preliminar das cinéticas de remoção de cor, matéria orgânica e decaimento do H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto

Foram realizados experimentos preliminares para avaliar as cinéticas de remoção de cor, DQO e decaimento do H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto (LB). As características do LB do aterro sanitário utilizado nesta experimentação estão apresentadas na Tabela 35, e se referem ao conjunto de amostras coletadas no ponto P₁ (Figura 7), em 05/11/2015.

Tabela 35 - Características do lixiviado bruto do aterro sanitário.

Parâmetro	Resultado	Parâmetro	Resultado
Temperatura (°C)	24,6	N-NTK (mg L ⁻¹)	973,7
pH	8,01	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	687
Condutividade (mS cm ⁻¹)	10,15	CH ₃ COO ⁻ (mg L ⁻¹)	151
Potencial Redox (mV)	61,9	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	118
Turbidez (NTU)	163	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	69
Cor Aparente (uH)	1291	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	4,9
Cor Verdadeira (uH)	1017	CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	5700
Absorbância	3,112	Cu (mg L ⁻¹)	0,38
ST (mg L ⁻¹)	3447	Cr (mg L ⁻¹)	3,63
SST (mg L ⁻¹)	270	Fe (mg L ⁻¹)	5,33
SDT (mg L ⁻¹)	3177	Zn (mg L ⁻¹)	0,11
DBO (mg L ⁻¹)	623	Pb (mg L ⁻¹)	n.d.
DQO (mg L ⁻¹)	1671	Mn (mg L ⁻¹)	n.d.
COD (mg L ⁻¹)	496	Ni (mg L ⁻¹)	n.d.
P (mg L ⁻¹)	21		

Notas: uH - Unidade Hazen; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; COD - Carbono orgânico dissolvido. n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se destacar dentre as características do lixiviado bruto a baixa razão de biodegradabilidade (DBO/DQO), igual a 0,37, e pH de cerca de 8, valores que refletem a condição de aterro maduro, mas que mantêm-se em operação com volumes de resíduos mais novos. A turbidez elevada de 163 NTU é causada principalmente pela elevada concentração de sólidos suspensos (270 mg L⁻¹), influenciando diretamente na cor das amostras, visto que a cor aparente atinge um valor 26,9% superior a cor verdadeira, 1291 e 1017 uH, respectivamente.

Os resultados da cinética de remoção de DQO e cor estão apresentados na Tabela 36.

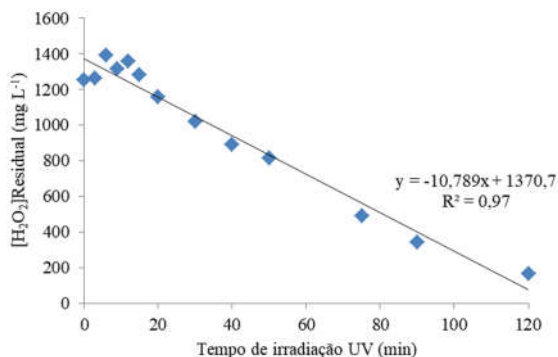
Tabela 36 - Cinética de decaimento do H_2O_2 residual e remoção de DQO e cor do lixiviado bruto submetido ao POA UV/ H_2O_2 .

Tempo (min)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{R}}$ (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})	Cor (uH)	Tempo (min)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{R}}$ (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})	Cor (uH)
0	1256	1773	592	30	1018	1515	264
3	1263	1754	704	40	892	1417	360
6	1391	1676	704	50	817	1395	120
9	1317	1727	488	75	492	1182	168
12	1357	1684	600	90	341	1120	48
15	1283	1711	408	120	166	1022	104
20	1157	1614	384				

Fonte: Elaborado pelo autor.

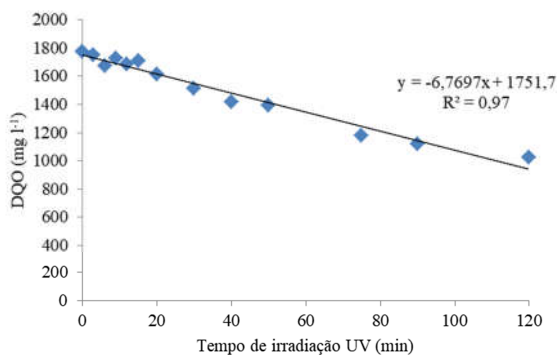
As figuras 13 e 14 demonstram linearidade no decaimento da concentração de H_2O_2 residual e DQO, respectivamente, e a Figura 15 reporta um ajuste melhor para a regressão utilizando a função exponencial para a cor, com valores de R-quadrado de 0,97, 0,97 e 0,88, respectivamente. Verifica-se ainda que no tempo de 30 minutos houve redução de DQO de 14,6 % e de 55,4 % da cor. Diante destas condições, adotou-se o tempo inicial de 30 minutos nos experimentos seguintes de avaliação da influência da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de cor, DQO e H_2O_2 .

Figura 13 - Cinética de decaimento do H_2O_2 no POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto.



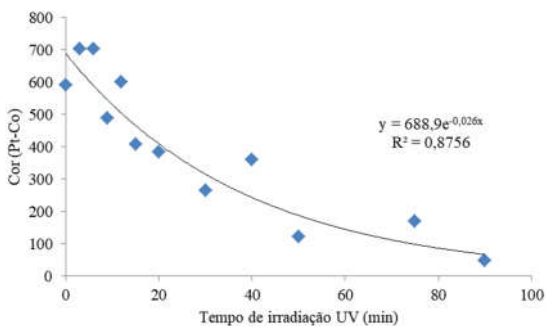
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Cinética de remoção de DQO no POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Cinética de remoção de cor no POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.2 Experimentação preliminar da influência da concentração inicial do H₂O₂ na remoção de cor e matéria orgânica, e no consumo de H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto

Os resultados dos experimentos preliminares de avaliação da influência da concentração inicial de H₂O₂ na remoção de cor, COD e H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 - Resultados dos experimentos com o POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto em função da concentração inicial de H₂O₂.

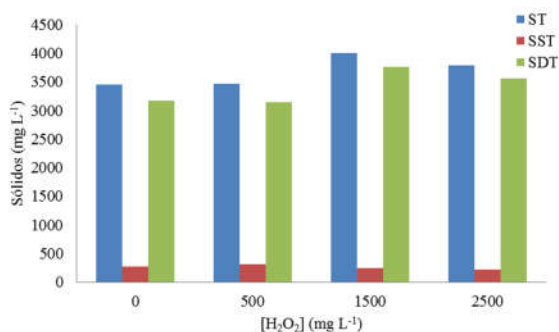
Parâmetro	Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)					
	500	Desvio Padrão	1500	Desvio Padrão	2500	Desvio Padrão
Temperatura (°C)	25,7	3,6	28,1	0,2	29,1	0,6
pH	7,95	0,11	7,90	0,22	7,77	0,11
Turbidez (NTU)	280	112	194	110	177	35
Cor Aparente (uH)	960	272	576	429	397	109
Cor Verdadeira (uH)	652	295	461	557	85	6
Absorbância	3,208	0,478	1,971	1,467	1,528	0,335
ST (mg L ⁻¹)	3460	1613,4	4005	918,1	3783	195,8
SST (mg L ⁻¹)	317	69	243	61,1	220	50,7
SDT (mg L ⁻¹)	3143	1600	3762	863	3563	236
COD (mg L ⁻¹)	721	141	602	175	504	47
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	661	76	633	88	603	27

Notas: uH - Unidade Hazen; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; COD - Carbono orgânico dissolvido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 16 evidencia valores elevados de ST, os quais se encontram principalmente dissolvidos na amostra. Não se verifica eficiência do processo UV/H₂O₂ na remoção de sólidos.

Figura 16 - Distribuição de sólidos totais em função da concentração inicial de H₂O₂ do POA UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado bruto.

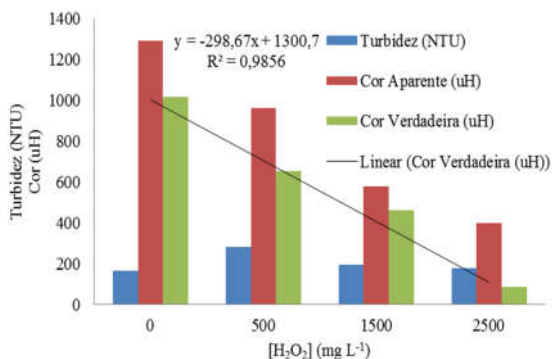


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em decorrência disto e devido a significativa presença de SST variando entre 220 e 317 mg L⁻¹, a turbidez apontada na Figura 17 segue o mesmo padrão. Todavia, quanto a eficiência do processo na remoção

de cor, verifica-se sua diminuição linear com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 , com R-quadrado de 0,99, atingindo com 2500 mg L^{-1} de H_2O_2 a eficiência de remoção de cor aparente e verdadeira de 69,2% e 91,6%, respectivamente.

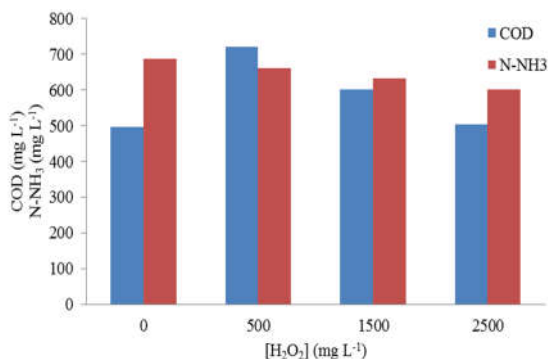
Figura 17 - Remoção de turbidez e cor em função da concentração inicial de H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Figura 18, para a amônia, o aumento da concentração de H_2O_2 não trouxe um aumento expressivo para a eficiência do processo, atingindo na concentração de 2500 mg L^{-1} a remoção de 12,2%. Analogamente ao COD, a sua baixa redução pode ser explicada pelo fato de que, durante a descoloração, novas substâncias orgânicas (não identificadas) podem ter sido formadas, as quais não são coloridas, mas que necessitam de maior tempo para sua degradação (KURBUS; LE MARECHAL; VONČINA, 2003).

Figura 18 - Evolução do COD e amônia em função da concentração inicial de H_2O_2 do POA UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado bruto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.3 Síntese dos resultados preliminares.

A turbidez elevada de 163 NTU é causada principalmente pela elevada concentração de sólidos suspensos (270 mg L^{-1}), influenciando diretamente na cor das amostras, visto que a cor aparente atinge um valor 26,9% superior a cor verdadeira, 1291 e 1017 uH, respectivamente.

Existe linearidade no decaimento da concentração de H_2O_2 residual e DQO, respectivamente, e um ajuste da função de regressão exponencial para a cor, com valores de R-quadrado de 0,97, 0,97 e 0,87, respectivamente. Verifica-se ainda que no tempo de 30 minutos houve redução de DQO de 14,6 % e de 55,4 % da cor.

A concentração inicial de H_2O_2 no processo UV/ H_2O_2 não afeta significativamente a remoção de sólidos suspensos e da turbidez. Quanto a eficiência do processo na remoção de cor, verifica-se a diminuição linear da cor com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 , com R-quadrado de 0,98, atingindo na concentração de 2500 mg L^{-1} a eficiência de remoção de cor aparente e verdadeira de 69,2% e 91,6%, respectivamente. Para a amônia, o aumento da concentração de H_2O_2 não trouxe um aumento expressivo para a eficiência do processo, atingindo na concentração de 2500 mg L^{-1} remoção de 12,2%. Observou-se uma elevação dos valores de COD em todas as concentrações, sugerindo que novas substâncias orgânicas não

identificadas podem ter sido formadas. Todavia, observou-se a tendência de redução de COD em maiores concentrações iniciais de H_2O_2 .

4.1.3 Caracterização físico-química das amostras

A Tabela 38 apresenta os valores dos parâmetros analisados das novas amostras do lixiviado bruto e do lixiviado pré-tratado pelas lagoas anaeróbias, pontos P_1 e P_2 da Figura 7, respectivamente, coletadas em 25/01/2016.

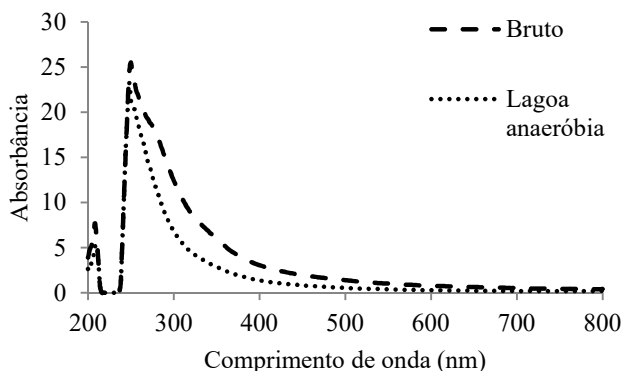
Tabela 38 - Características dos efluentes do sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário.

Parâmetro	Efluente	
	Lixiviado bruto	Pós Lagoa Anaeróbia
Temperatura (°C)	29,3	28,8
pH	8,28	8,40
Condutividade (mS cm ⁻¹)	20,53	12,96
Potencial Redox (mV)	-14,1	-31,8
Turbidez (NTU)	186	60
Cor Aparente (uH)	2456	1608
Cor Verdadeira (uH)	1972	1416
Absorbância ($\lambda = 280$ nm)	5,816	3,456
ST (mg L ⁻¹)	8396	5959
SST (mg L ⁻¹)	265	175
SDT (mg L ⁻¹)	8131	5784
DBO (mg L ⁻¹)	1162	719
DQO (mg L ⁻¹)	3725	1910
COD (mg L ⁻¹)	1100	931
COT (mg L ⁻¹)	912	624
P (mg L ⁻¹)	30	13
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	2009	934
CH ₃ COO ⁻ (mg L ⁻¹)	306,22	265,25
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	4227,97	2891,94
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	8,85	12,10
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	10,20	7,52
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	27,63	22,68
CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	6400	4100
Pb (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cu (mg L ⁻¹)	n.d.	0,15
Cr (mg L ⁻¹)	n.d.	0,49
Fe (mg L ⁻¹)	8,82	6,25
Mn (mg L ⁻¹)	0,29	0,43
Ni (mg L ⁻¹)	0,52	0,64
Zn (mg L ⁻¹)	0,18	0,06

Notas: uH - Unidade Hazen; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; COD - Carbono orgânico dissolvido; Carbono orgânico total (COT). n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Perfil espectrofotométrico do lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis espectrofotométricos dos lixiviados bruto e pré-tratado biologicamente nas lagoas de estabilização estão demonstrados na Figura 19. O espectro de absorção de energia pelas moléculas presentes nas amostras estende-se nas regiões do ultravioleta e do visível. Seus maiores valores estão na região do ultravioleta (200 – 400 nm), onde 30 % concentram-se nos comprimentos de onda entre 202 - 212 nm e 240 – 346 nm. São nestes intervalos que alguns cromóforos comuns, tais como: Aldeído (-CHO), Brometo (-Br), Carboxila (-COOH), Ésteres (-COOR), Iodeto (-I), Nitrato (-ONO₂), Nitro (-NO₂), Nitroso (-N=O), e espécies heterocíclicas e aromáticas, como por exemplo: Benzeno, Naftaleno e Quinolina, têm forte absorção eletrônica (VOGEL, 2002). A absorbância a 280 nm, em razão principalmente dos resíduos de triptofano e tirosina, indica a presença de soluções de proteínas (CHANG, 2010). Na região do visível não se observa nenhum pico de absorbância que destaque um comprimento de onda que possa ser utilizado para a medição de cor.

Observa-se que ambas as curvas apresentam comportamento similar, sugerindo a manutenção da composição molecular no lixiviado bruto mesmo após ter sido tratado biologicamente, havendo apenas uma diminuição nos valores de absorbância, que pode ser atribuída à eficiência das lagoas de estabilização.

4.1.4 Planejamento fatorial 2^2 {[H₂O₂]; pH} com ponto central do POA UV/H₂O₂ aplicado ao efluente PLA para remoção de DQO e NH₃

4.1.4.1 Determinação dos fatores significativos na remoção de DQO e N-NH₃

A Tabela 39 apresenta os níveis codificados de variação, valores reais de cada fator determinante no processo e as respectivas respostas analíticas obtidas do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Tabela 39 - Fatores de controle e respostas obtidas em testes UV/H₂O₂ usando planejamento fatorial 2^2 .

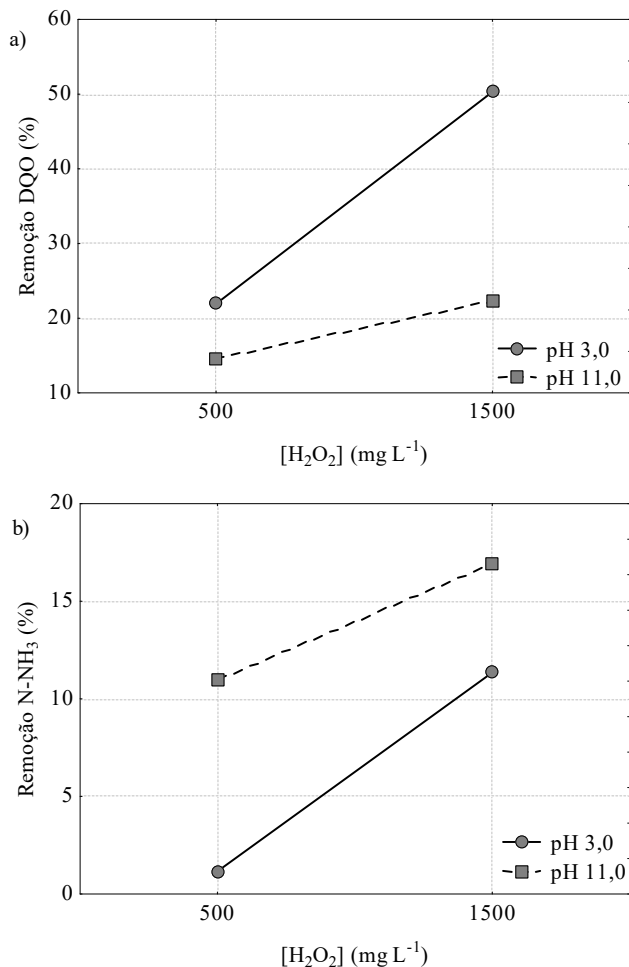
Teste	Fatores/Códigos		Remoção (%)			
	pH	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	DQO	Cor	N-NH ₃	[H ₂ O ₂]
1	3,0 (-1)	500 (-1)	21,93	50,31	1,16	43,31
2	11,0 (+1)	500 (-1)	14,69	64,42	11,00	84,71
3	3,0 (-1)	1500 (+1)	50,30	69,94	11,35	43,07
4	11,0 (+1)	1500 (+1)	22,39	72,78	16,97	93,96
5	7,0 (0)	1000 (0)	15,92	41,10	5,97	81,55
6	7,0 (0)	1000 (0)	19,12	41,72	6,34	75,24
7	7,0 (0)	1000 (0)	18,15	42,94	6,58	79,18

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 17 indica parcelas de interação que mostram a existência ou não de interação entre os fatores [H₂O₂] e pH. Pode se assumir que existe uma interação entre variáveis quando a mudança na resposta (neste estudo, as eficiências de remoção de DQO e de N-NH₃), do nível baixo para o nível alto de uma variável (e.g. [H₂O₂]), não é a mesma que a mudança de resposta nos mesmos dois níveis de uma segunda variável (e.g. pH). Em outras palavras, o efeito de uma variável é dependente de uma segunda variável (ORMAD *et al.*, 2006). E isto pode ser visto analisando o paralelismo das linhas do gráfico (CALADO; MONTGOMERY, 2003; MONTGOMERY, 1996).

A Figura 20 mostra os principais efeitos estimados dos fatores pH e [H₂O₂] no processo UV/H₂O₂, em termos de remoção de DQO e N-NH₃, quando a mudança ocorre do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator. De acordo com o gráfico das médias marginais, verifica-se a ausência de paralelismo entre as linhas, comprovando que há, em algum grau, interação entre os fatores.

Figura 20 - Gráficos das médias marginais para eficiência de remoção no lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do efeito da concentração de H_2O_2 nos limites aplicados aponta para o aumento da eficiência de remoção de DQO e N-NH₃, do menor para o mais alto nível. O pH em seu nível mais baixo evidencia maior eficiência de remoção de DQO, principalmente quando combinado ao nível mais alto de $[H_2O_2]$, situação 2,2 vezes mais eficiente do que com o pH no nível superior.

A remoção de nitrogênio amoniacal é maior nos níveis mais altos de pH e $[H_2O_2]$, atingindo 16,97 %, 1,5 vezes a mais do que quando comparada a condição de mesmo pH combinado com $[H_2O_2]$ no nível inferior. Este efeito sobre a remoção da amônia ocorre não só pela sua oxidação, mas também pelo arraste de amônia convertida à forma gasosa que ocorre mediante a elevação de pH a valores superiores a neutralidade. Nas condições experimentais com pH 11 (a 20,5 °C, 1 atm) a fração da forma gasosa livre da amônia (NH_3) é predominante em relação a sua forma ionizada (NH_4^+), correspondendo a mais de 97% da amônia total, conforme a Equação (37) (EMERSON; RUSSO; LUND, 1975).

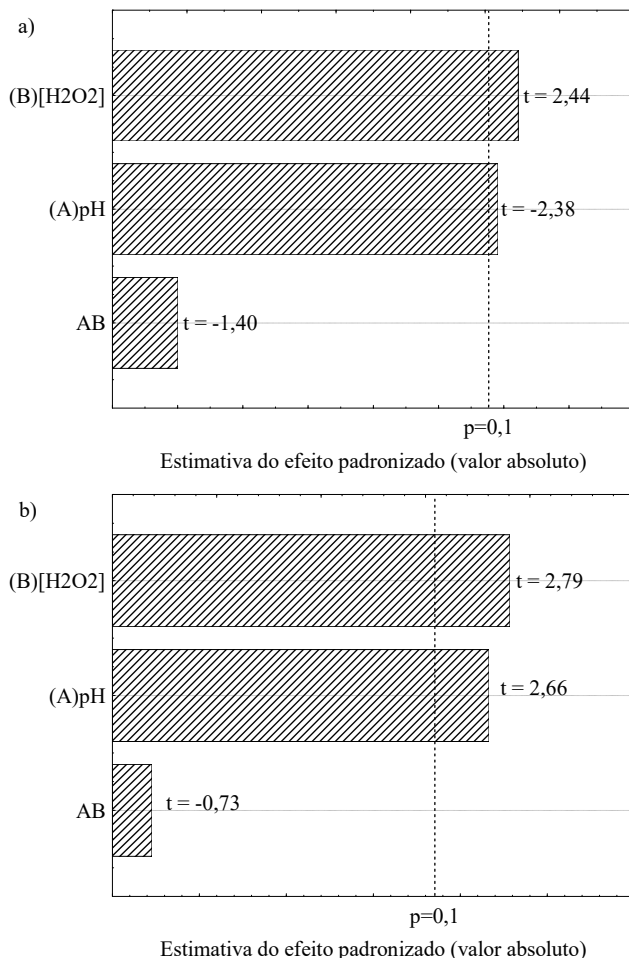
$$\frac{NH_3 \text{ livre}}{Amônia \text{ total}} (\%) = \frac{100}{1 + 10^{[0,09018 + (\frac{2729,92}{T + 273,20}) - pH]}} \quad (37)$$

onde T é a temperatura do líquido (°C).

Por sua vez, o consumo de peróxido de hidrogênio quando o processo é operado no nível superior de pH é maior do que em relação ao seu nível inferior, 2 vezes com $[H_2O_2]$ no nível baixo, e 2,2 vezes com $[H_2O_2]$ no nível alto. Lixiviados tem elevada alcalinidade e sua maior fração é o bicarbonato sozinho ou alcalinidade carbonato e bicarbonato (SAWYER; MCCARTHY; PARKIN, 1994). Espécies de carbono inorgânico, íons carbonato e bicarbonato são sequestradores de radicais hidroxila (WEEKS; RABANI, 1966)e, portanto, espera-se que afetem a velocidade de reações mediadas por radicais $\bullet OH$ de compostos orgânicos. De maneira geral, um pH de 3 a 5 favorece a ativação do peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta. Tal fato supostamente se deve a um teor reduzido de íons carbonato e bicarbonato (FIGAWA, 1997).

Para um nível de significância $p = 0,10$, a Figura 21 apresenta o gráfico de Pareto de efeitos padronizados para as respostas de eficiência de remoção de DQO e N-NH₃, indicando claramente quais os efeitos que são estatisticamente relevantes. Verifica-se que os fatores $[H_2O_2]$ e pH, mostraram-se, nesta ordem de importância, significativos no processo UV/ H_2O_2 , não sendo significativa a interação entre eles.

Figura 21 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para eficiência de remoção no lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.



t: t-Student

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4.1.1 Modelo de regressão e teste estatístico

Os modelos de remoção percentual de DQO (Y_1) (%) e nitrogênio amoniacal (Y_2) (%), em função do pH inicial (A) e a concentração de peróxido de hidrogênio [H₂O₂] (B) (mg L⁻¹), com base nos efeitos

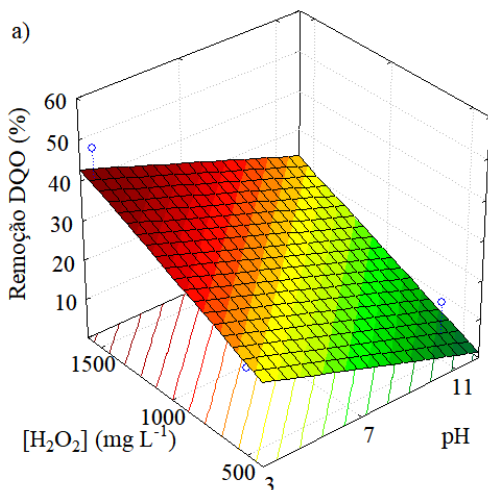
significantes, estão apresentados, respectivamente, nas equações polinomiais de primeira ordem (38) e (39).

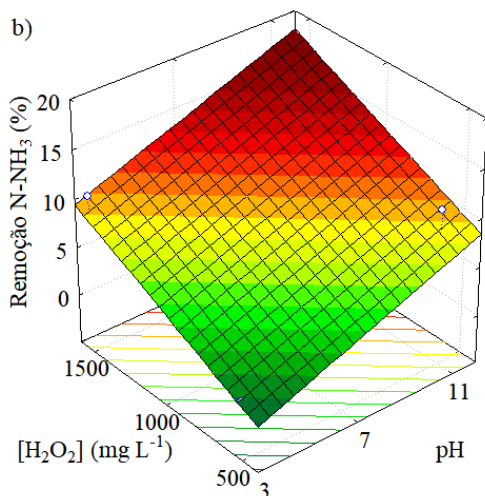
$$Y_1 = 20,56 - 2,20A + 0,02B \quad (38)$$

$$Y_2 = -6,36 + 0,97A + 0,01B \quad (39)$$

O modelo de regressão pode ser usado para gerar gráficos de superfície de resposta (MONTGOMERY, 1996). A Figura 22 apresenta os gráficos de superfície de resposta tridimensional destes modelos e as respectivas curvas de nível. Como os modelos são de primeira ordem, isto é, contêm apenas os efeitos principais, a superfície de resposta ajustada é um plano. As curvas de nível da Figura 22 e os coeficientes das equações demonstram que as porcentagens de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal aumentam com a elevação dos valores de $[H_2O_2]$. Porém, valores menores de pH resultam em melhores remoções de DQO, o oposto do que ocorre com o nitrogênio amoniacal. Análises de Variância (ANOVA) foram empregadas para a análise dos dados de cada resposta, Y_1 e Y_2 , e estão apresentadas nas tabelas 40 e 41, respectivamente.

Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta tridimensional de eficiência de remoção em lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) DQO e (b) Nitrogênio amoniacal.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 40 - ANOVA para o modelo de primeira ordem da superfície de resposta para remoção de DQO.

Fonte	SQ	GL	MQ	F-valor	<i>p</i> -valor	Observação
Modelo	634,14	2	317,07	4,70	0,0892	Significante
A-pH	308,88	1	308,88	4,57	0,0992	Significante
B-[H ₂ O ₂]	325,26	1	325,26	4,82	0,0932	Significante
Erro	270,10	4	67,53			
Total DQO	904,25	6				

Nota: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 41 - ANOVA para o modelo de primeira ordem da superfície de resposta para remoção de N-NH₃.

Fonte	SQ	GL	MQ	F-valor	p-valor	Observação
Modelo	125,04	2	62,52	8,42	0,0368	Significante
A-pH	59,75	1	59,75	8,05	0,0470	Significante
B-[H ₂ O ₂]	65,29	1	65,29	8,79	0,0413	Significante
Erro	29,70	4	7,43			
Total N-NH ₃	154,74	6				

Nota: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

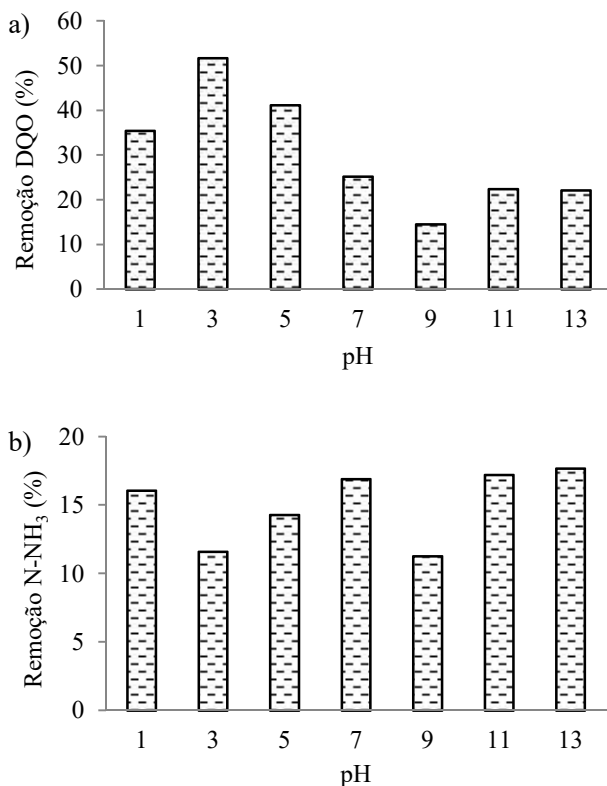
Fonte: Elaborado pelo autor.

A ANOVA confirma, assim como o Gráfico de Pareto, que as duas variáveis pH e [H₂O₂] são significantes e representam importantes papéis na remoção de DQO e N-NH₃ do lixiviado pelo processo UV/H₂O₂, sendo que sua interação não é significativa no processo. Os valores F dos modelos empíricos propostos de 4,70 ($p_{\text{modelo}} < 0,1$) e 8,42 ($p_{\text{modelo}} < 0,05$) indicam que os modelos são significantes e satisfatoriamente ajustados para prever a remoção percentual de DQO e N-NH₃, respectivamente, nas faixas de valores adotadas neste estudo.

4.1.4.2 Caracterização dos efeitos do pH sobre a remoção de DQO, NH₃ e H₂O₂ aplicado ao efluente PLA

Tendo por referência as respostas previstas na Figura 22 (superfície de resposta), novos experimentos foram realizados mantendo o nível alto (+1) de [H₂O₂] (pois apresentou as melhores respostas), ou seja, 1500 mg L⁻¹, e variando o pH em uma amplitude maior e em intervalos menores, assumindo os valores: 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13. A Figura 23 apresenta as respostas de eficiência de remoção de DQO e N-NH₃ para cada um dos valores de pH assumidos.

Figura 23 - Eficiência do processo UV/H₂O₂ no tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente em função do pH: (a) remoção de DQO, (b) remoção de N-NH₃.



Fonte: Elaborado pelo autor.

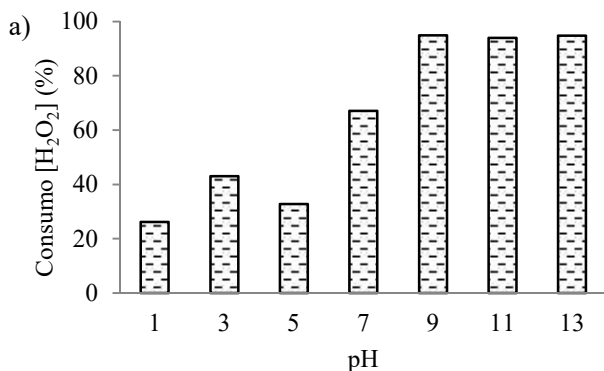
Estes novos experimentos apontaram que o ponto de máxima eficiência de remoção de DQO é alcançado em pH 3 com 51,63%, seguido do pH 5 que atinge 41,12%, sendo que a redução para pH 1 não contribuiu para a melhora dos resultados, o que confirma o pH 3 como sendo o ponto ótimo para remoção de DQO. Quanto a remoção de N-NH₃, os melhores resultados foram alcançados em condições de pH ácido (1 e 5), neutro (7) e alcalino (11 e 13), apresentando pouca variação entre eles, com média de $16,43 \pm 2,00$ %.

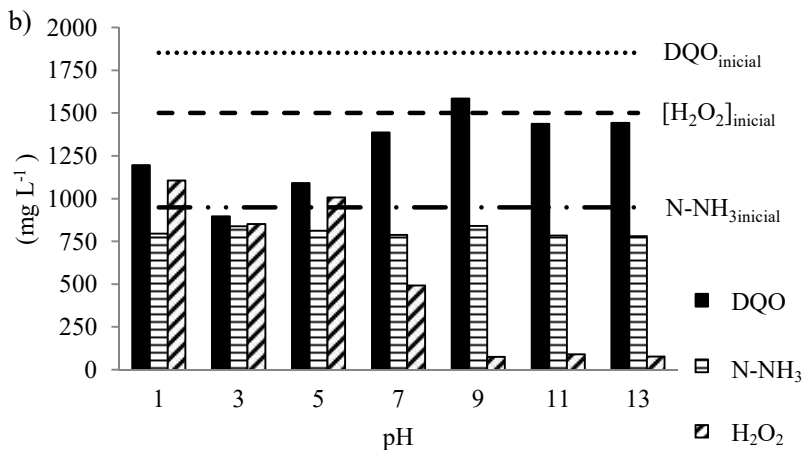
A Figura 24(a) apresenta o consumo de H₂O₂ em termos percentuais no processo UV/H₂O₂ dentro do mesmo espectro de valores de pH, onde se mostra muito elevado e praticamente constante nos

valores de pH alcalino estudados, em média $94,56 \pm 0,43$ %. Já com os valores de pH ácido, o consumo médio é da ordem de $33,97 \pm 6,98$ %. A Figura 24(b) contextualiza as remoções absolutas alcançadas de DQO e N-NH₃ comparando-as ao consumo de H₂O₂. Fica evidenciado que a maior fração do consumo de H₂O₂ está relacionada à redução dos valores de DQO.

Visando a maior eficiência de remoção de DQO e N-NH₃ associada ao menor consumo de peróxido de hidrogênio e a necessidade de reduzir o sequestro de radicais hidroxilas, a análise conjunta dos resultados sugere a adoção de pH inicial ácido para o processo UV/H₂O₂ aplicado ao lixiviado pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização, particularmente o pH 3.

Figura 24 - Consumo de H₂O₂ no processo UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente, em função do pH: (a) percentual e (b) absoluto comparado a remoção de DQO e N-NH₃.





Fonte: Elaborado pelo autor.

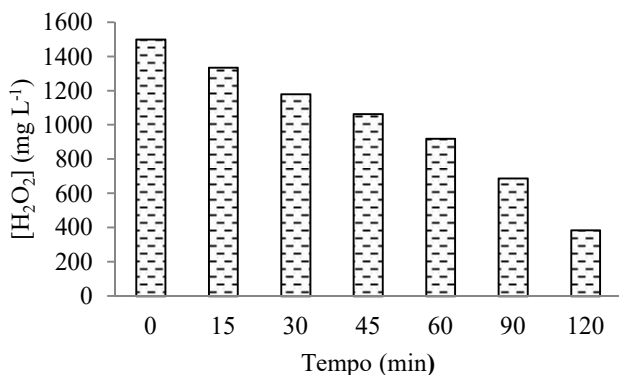
4.1.4.3 Cinéticas de remoção de matéria orgânica, amônia e H₂O₂ pelo POA UV/H₂O₂ aplicado ao efluente PLA para os valores ótimos de [H₂O₂] e pH

Tomando as melhores condições de pH e H₂O₂ identificadas nas etapas anteriores, 3,0 (-1) e 1500 mg L⁻¹ (+1), respectivamente, realizou-se novos experimentos em duplicata variando exclusivamente o tempo de reação em 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. De forma a identificar um tempo mínimo de aplicação do processo UV/H₂O₂ para a obtenção dos melhores resultados, bem como identificar as implicações de reações mais prolongadas, para estes tempos foram medidos os valores médios de amônia, matéria orgânica em termos de DQO, e de compostos aromáticos.

Os compostos aromáticos foram medidos em $\lambda = 280$ nm, comprimento de onda onde as proteínas absorvem luz forte e caracteristicamente devido aos aminoácidos aromáticos (triptofano, a tirosina e em menor extensão, a fenilalanina) (BAYNES; DOMINICZAK, 2015), também região de máxima absorção para compostos aromáticos derivados da lignina (BARROS; NOZAKI, 2002), e característico em absorver compostos aromáticos de alguns corantes (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012) e de outras substâncias.

Verificou-se inicialmente que o consumo de peróxido de hidrogênio manteve-se constante ao longo do processo, obedecendo a um comportamento linear (Figura 25).

Figura 25 - Cinética de consumo de H_2O_2 no processo UV/ H_2O_2 com $\text{pH} = 3,0$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.

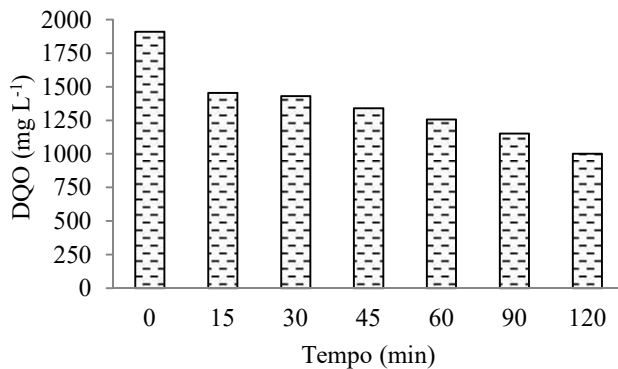


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4.3.1 Cinética de remoção de matéria orgânica

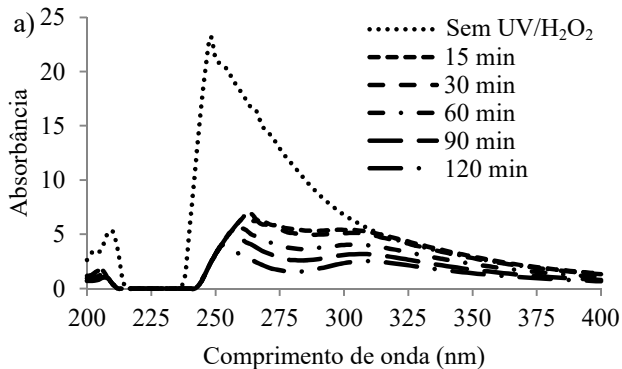
Após os primeiros 15 min de reação a DQO atingiu 1453 mg L^{-1} , removendo 31,07% do valor inicial de 1910 mg L^{-1} . A partir de então se seguiu, em menor taxa, uma redução progressiva dos valores ao longo do tempo de reação, passando por 1431 mg L^{-1} aos 30 min, atingindo 1001 mg L^{-1} aos 120 minutos, correspondendo a 47,61% de remoção (Figura 26). Tal comportamento se reproduz quando analisamos a Figura 27, onde fica evidenciada a notável presença de compostos aromáticos identificados no comprimento de onda de 280 nm, sua mais elevada taxa de remoção aos 15 min iniciais de reação, e o contínuo decaimento destes compostos a uma menor velocidade. A análise de acetato (CH_3COO^-) também apontou uma redução significativa de sua concentração aos 15 min iniciais da reação, atingindo $183,0 \text{ mg L}^{-1}$, o que corresponde a 31,01% de remoção.

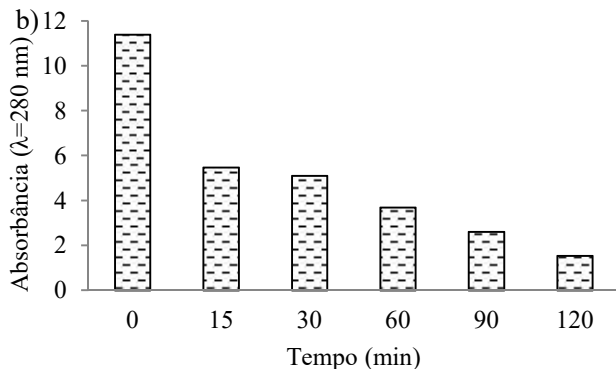
Figura 26 - Cinética de remoção de DQO no processo UV/H₂O₂ com pH = 3,0 e [H₂O₂] = 1500 mg L⁻¹ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Absorbância do lixiviado pré-tratado biologicamente em função do tempo de aplicação do processo UV/H₂O₂: (a) espectro de $\lambda = 0$ a 400 nm e (b) $\lambda = 280$ nm.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Estudos semelhantes demonstraram que o tratamento com UV/H₂O₂ atinge eficiências de remoção de DQO variando de 22 a 99% (INCE, 1998; SCHULTE *et al.*, 1995; STEENSEN, 1997; TI; HT; YJ, 2002). Mesmo na condição de pH ácido adotado neste estudo, a absorbância de fundo e a concentração de partículas no lixiviado permanecem como fatores importantes que afetam seriamente a eficiência de remoção de DQO do processo UV/H₂O₂ (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003). Considerando a concentração de SST de 175 mg L⁻¹, a remoção de DQO alcançada foi satisfatória e coerente às características deste lixiviado.

A expressão matéria orgânica abrange um amplo espectro de constituintes orgânicos, muitos dos quais compõe tecidos biológicos. Assim, dois tipos de compostos podem ser distinguidos: a) substâncias não-húmicas, tais como, aminoácidos, hidratos de carbono e lípidos, e; b) substâncias húmicas, as quais apresentam alto peso molecular, de cor amarelo a preto, formadas por reações de síntese secundárias. Podem ser geralmente caracterizadas como sendo ricas em grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente os grupos carboxila, enol, OH-fenólico, OH-enólico, OH-alcoólico e quinonas (STEVENSON, 1994).

A fração húmica, dividida operacionalmente em ácido húmico, ácido fúlvico e humina (SUFFET; MACCARTHY, 1989), é composta por materiais orgânicos relativamente refratários (estruturas alifáticas e aromáticas), liberados durante a decomposição dos resíduos orgânicos. Estes materiais, que são relativamente resistentes à posterior decomposição microbiana, formam associações supramoleculares, protegendo estericamente estruturas orgânicas mais lábeis, tais como polissacarídeos (WERSHAW, 2000). As substâncias húmicas presentes,

além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos, conferem ao lixiviado de aterro sanitário elevada concentração de compostos refratários (MORAVIA, 2010). Além disso, considerando o padrão geral de oxidação da matéria orgânica em POA, composto orgânico \rightarrow aldeídos \rightarrow ácidos carboxílicos \rightarrow dióxido de carbono (BOLTON; CATER, 1994), as constantes de taxa de segunda ordem dos ácidos carboxílicos são muito menores do que a maioria dos orgânicos, o que pode inibir a degradação desses constituintes (CRITTENDEN; HARZA; TRUSSELL, 2012).

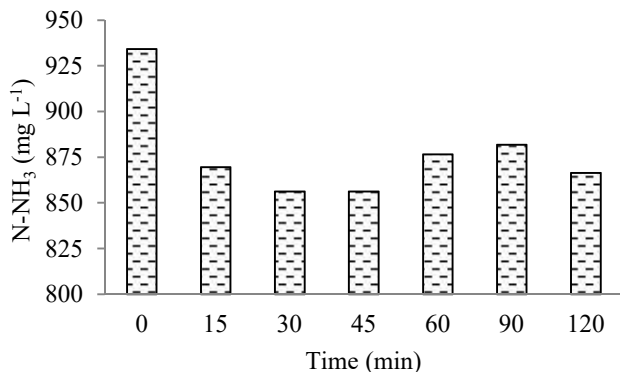
Assim, estas condições de recalcitrância justificam a redução da velocidade de remoção da DQO a partir dos primeiros 15 minutos, ao mesmo tempo em que demonstra a eficácia do processo UV/H₂O₂ na remoção de substâncias refratárias presentes no lixiviado quando submetido a tempos mais elevados de reação.

Neste contexto, o aumento da eficiência de remoção de DQO vai exigir uma alta dose de H₂O₂ e tempo de exposição prolongado com lâmpadas UV de alta ou média pressão em comprimento de onda de 200 a 300 nm (BOLTON, 1999).

4.1.4.3.2 Cinética de remoção da amônia

A amônia atingiu seu menor valor em termos de N-NH₃ (856 mg L⁻¹) aos 30 minutos de reação, correspondendo a remoção de 8,35%, seguindo uma trajetória de pequena elevação dos 45 aos 90 minutos, e decrescendo novamente aos 120 minutos, quando atingiu 866 mg L⁻¹ (Figura 28).

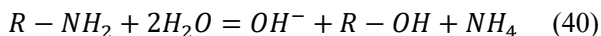
Figura 28 - Cinética de remoção de N-NH₃ no processo UV/H₂O₂ com pH = 3,0 e [H₂O₂] = 1500 mg L⁻¹ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente.



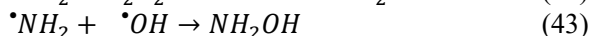
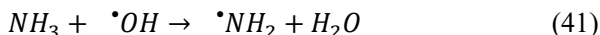
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ácidos húmicos e fúlvicos aquáticos diferem em termos de composições de grupos elementares e funcionais, pesos moleculares médios e outras características (SUFFET; MACCARTHY, 1989). A análise elementar de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) extraídos de solos de clima subtropical demonstra que a fração de Nitrogênio (N) varia entre 3,3% a 4,6% e 3,1% a 3,2%, respectivamente (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). A massa percentual de N nestes ácidos em meio líquido varia conforme sua origem. Ácidos fúlvicos em sistemas aquáticos podem conter entre 0,8 e 3,8% de N, 0,7 % em água marrom (alto grau de humificação) e 2,9% em efluente de tratamento secundário de águas residuárias (baixo grau de humificação). Ácidos húmicos em água marrom podem apresentar 1,1% de N e efluente de águas residuárias 6,9% (ABBT-BRAUN; LANKES; FRIMMEL, 2004).

A forma dominante de compostos nitrogenados encontrados em substâncias húmicas jovens é derivada de proteínas e peptídeos, seja na forma de amidas, seja de seus aminoácidos livres (amina) (DICK, 2009). O processo de mineralização destes compostos inclui a quebra de grandes moléculas orgânicas insolúveis, formando outras contendo N em unidades cada vez menores com a consequente liberação desses elementos na forma de NH₄⁺, como representado na Equação 40 utilizando um composto aminado (BRADY; WEIL, 2013).



Assim, o primeiro produto de mineralização é o nitrogênio amoniacal (NH_4^+ ou NH_3), o qual é removido progressivamente pelo processo UV/ H_2O_2 durante os primeiros momentos da reação. Quando atacado pelo $\bullet\text{OH}$, a amônia é oxidada para $\bullet\text{NH}_2$. Então, o $\bullet\text{NH}_2$ é oxidado rapidamente para $\bullet\text{NHOH}$ e mais além para NH_2O_2^- , conforme equações 41, 42 e 43 (HAYON; SIMIC, 1971; PAGSBERG, 1969).



Posteriormente, o NH_2O_2^- instável divide-se em NO_2^- , que pode ser oxidado a NO_3^- (HUANG *et al.*, 2008).

Entretanto, quantidades significativas do N associado com ácidos húmicos e fúlvicos não podem ser contabilizadas em compostos conhecidos. Este N pode ocorrer nos seguintes tipos de ligações como: um grupo amino livre ($-\text{NH}_2$); um grupo de cadeia aberta ($-\text{NH}-$, $=\text{N}-$); parte de um anel heterocíclico, tal como um $-\text{NH}-$ de indol e pirrol ou o $-\text{N}=\text{}$ de piridina; um constituinte de ponte que liga os grupos quinona em conjunto, e; um aminoácido ligado a anéis aromáticos de tal forma que a molécula intacta não é libertada por hidrólise ácida (STEVENSON, 1994). Alguns destes compostos, como o N heterocíclico (e.g. indol, pirrol, imidazol e piridinas) são recalitrantes (DICK, 2009), o que implica no retardo de sua mineralização e conseqüente formação de nitrogênio amoniacal, o qual sofre a elevação de suas concentrações após um maior tempo de reação, mas, sequencialmente, segue sendo removido pelo processo UV/ H_2O_2 , conforme observado.

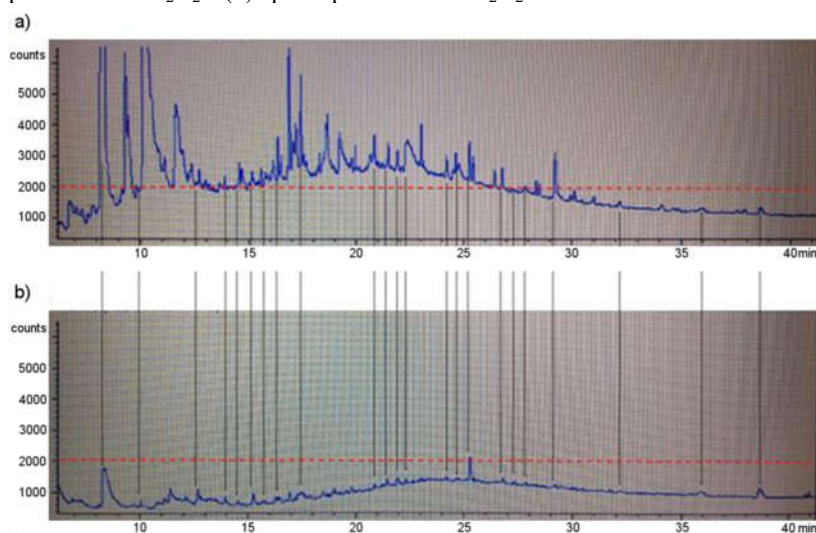
Como visto, o $\bullet\text{OH}$, gerado pela fotólise de H_2O_2 , pode oxidar o NH_3 à NO_2^- e mais além à NO_3^- . Assim, a amônia pode ser removida sob irradiação UV na presença de H_2O_2 (HUANG *et al.*, 2008). Todavia, os radicais hidroxila tem uma taxa de reação muito lenta com amônia (DENG; ZHAO, 2015). Além disso, a rápida decomposição de H_2O_2 sob irradiação, o valor inicial de pH e a sua subsequente queda com o tempo de irradiação, e a decrescente concentração de amônia afetam sua remoção. A geração de NO_3^- e NO_2^- com o tempo resulta inevitavelmente no declínio do valor do pH (HUANG *et al.*, 2008). Também a foto-oxidação de NH_3 para formar o íon NO_2 deve produzir íons de hidrogênio, a fim de conservar um equilíbrio de carga,

contribuindo assim também para a queda de pH (WANG *et al.*, 2017). Em consequência, a proporção de NH_3 sobre NH_4^+ diminuiu, levando ao declínio da taxa de remoção de amônia com o tempo de irradiação, visto que NH_3 em vez de NH_4^+ é a principal espécie reativa para $\bullet\text{OH}$ (HOIGNÉ; BADER, 1978; HUANG *et al.*, 2008). A taxa de remoção de amônia diminuiu também devido a própria queda de sua concentração, como resultado da diminuição da frequência de colisão entre NH_3 e $\bullet\text{OH}$ (HUANG *et al.*, 2008).

4.1.4.4 Comportamento dos compostos orgânicos

A presença de compostos orgânicos no afluente e efluente do reator foi analisada por cromatografia gasosa, sendo utilizada como efluente a amostra referente a $t = 30$ min, tendo em vista que os ensaios da cinética demonstraram que este tempo é adequado para a avaliação dos efeitos estudados.

Figura 29 - Cromatograma do lixiviado pré-tratado biologicamente: (a) antes do processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e (b) após o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 apresenta o cromatograma para orgânicos antes e após o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Pode-se observar que a concentração de poluentes orgânicos no lixiviado diminuiu significativamente após o

tratamento, destacadamente os compostos de menor cadeia molecular, mais leves e voláteis, como os ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, dentre outros, e em menor grau os compostos com maior cadeia molecular.

4.1.5 Síntese dos resultados principais

Investigou-se os efeitos do pH, concentração de H_2O_2 e tempo de reação do processo fotoquímico UV/ H_2O_2 sobre a remoção da matéria orgânica e N-NH₃ de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização anaeróbias. Os resultados do planejamento fatorial, assistido pelas superfícies de resposta, indicam que a concentração de H_2O_2 e o pH inicial, nesta ordem de importância, são fatores significativos no processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 nas condições deste estudo, não havendo interação significativa entre eles.

O pH igual 3 é o valor ótimo para configuração do processo UV/ H_2O_2 visando a remoção de matéria orgânica, proporcionando 51,63 % de remoção de DQO. A remoção N-NH₃ apresentou pouca variação entre os valores de pH 1, 5, 7, 11 e 13, da ordem de $16,43 \pm 2,00$ %. O consumo de H_2O_2 é elevado em pH 9, 11 e 13, em média $94,56 \pm 0,43$ %, contra 43,07 % em pH 3. A razão H_2O_2 /DQO da ordem de 0,8 atende a demanda de reagente do processo. O processo UV/ H_2O_2 demonstrou-se efetivo na remoção de compostos aromáticos. As remoções percentuais de DQO e de nitrogênio amoniacal podem ser representadas por modelos polinomiais de primeira ordem, conforme demonstrou a ANOVA. Tempos de reação da ordem de 15 min são suficientes para estudos de otimização e de avaliação dos efeitos do pH e da concentração de H_2O_2 sobre a remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal pelo processo UV/ H_2O_2 aplicado em lixiviado pré-tratado em lagoas de estabilização anaeróbias.

Os resultados deste estudo subsidiam a otimização do processo UV/ H_2O_2 para a remoção da matéria orgânica e amônia de lixiviado de aterro sanitário. O aumento das eficiências de remoção de DQO e N-NH₃ exigirá de futuros estudos: o aumento da dose de H_2O_2 , a adoção de lâmpadas UV de média ou alta pressão com potências mais altas, e a elevação da temperatura de reação.

4.2 SEÇÃO II: OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO UV/H₂O₂ APLICADO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Esta seção se refere à segunda etapa da pesquisa, na qual se desenvolveu a otimização estatística do processo UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização anaeróbias, utilizando o Planejamento Box-Behnken (PBB), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a função *Desirability*, além dos estudos cinéticos. Nele estão apresentados os resultados gerados, os ensaios de toxicidade e a discussão.

4.2.1 Caracterização físico-química do lixiviado

Considerando a caracterização dos resíduos do aterro sanitário constante na Tabela 19, a Tabela 42 apresenta os valores dos parâmetros analisados das novas amostras do lixiviado bruto (LB) e do lixiviado pré-tratado pelas lagoas anaeróbias (PLA), pontos P₁ e P₂ da Figura 7, respectivamente, coletadas em 04/12/2017. As características destas amostras diferem das coletadas anteriormente, principalmente devido a variabilidade sazonal das condições meteorológicas e operacionais, conforme já comprovado para o mesmo aterro sanitário por Maia *et al.* (2015).

Tabela 42 - Características do lixiviado bruto e tratado nas lagoas de estabilização.

Parâmetro	Efluente	
	Bruto	Lagoa anaeróbia
Temperatura (°C)	29,8	29,6
pH	8,2	8,5
Condutividade (mS cm ⁻¹)	18,14	13,75
Potencial Redox (mV)	-72,3	-36,6
Turbidez (NTU)	249	136
Cor Aparente (uH)	2650	1935
Cor Verdadeira (uH)	1810	1140
Absorbância ($\lambda = 280$ nm)	13	11
ST (mg L ⁻¹)	9131	7719
SST (mg L ⁻¹)	62	63
SDT (mg L ⁻¹)	9069	7656
DBO (mg L ⁻¹)	2385	942
DQO (mg L ⁻¹)	4910	3060
COD (mg L ⁻¹)	843	653
COT (mg L ⁻¹)	848	658
P (mg L ⁻¹)	20	18
NTK (mg L ⁻¹)	1504	859
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	1335	824
CH ₃ COO ⁻ (mg L ⁻¹)	2123	2326
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	2328	2260
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	46	50
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	7348	116
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	60,8	55,5
CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	6100	4800
Pb (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cu (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cr (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Fe (mg L ⁻¹)	8,08	4,36
Mn (mg L ⁻¹)	0,48	0,11
Ni (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Zn (mg L ⁻¹)	0,05	n.d.
Cd (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.

Notas: ST – Sólidos totais; SST – Sólidos suspensos totais; SDT – Sólidos dissolvidos totais; DBO – Demanda bioquímica de oxigênio; DQO – Demanda química de oxigênio; COD – Carbono orgânico dissolvido; Carbono orgânico total (COT).

n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As principais características físico-químicas resumidas na Tabela 42 confirmaram o caráter complexo das amostras de lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente nas lagoas de estabilização anaeróbias. Após o tratamento nas lagoas de estabilização, houve uma remoção expressiva da matéria orgânica biodegradável, expressa em termos de DBO, na ordem de 60,5%, não atendendo a condição prevista na legislação ambiental (SANTA CATARINA, 2009) para ser lançado em corpos d'água interiores. Por sua vez, a redução da DQO foi de apenas 37,7% explicitando a característica de recalcitrância do lixiviado, que ocorre devido à liberação das grandes moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos sólidos (RENOU *et al.*, 2008).

Este fenômeno reduziu a biodegradabilidade dos efluentes em termos da razão DBO/DQO, passando de 0,5 para 0,3, dificultando o tratamento biológico subsequente no sistema de lodos ativados. A razão DBO/DQO do lixiviado bruto de 0,5 demonstra que se trata de um aterro sanitário jovem (DBO/DQO entre 0,5 e 0,8), favorecendo o tratamento biológico, sendo que uma fração considerável da DQO corresponde a ácidos graxos voláteis (LANGE; AMARAL, 2009). A relação DBO/DQO de 0,3 verificada após o tratamento nas lagoas de estabilização evidencia que o lixiviado passou a ter características de pouca a média biodegradabilidade (0,2-0,4), segundo Metcalf & Eddy (2003), e a maior parte dos compostos biodegradáveis já foi degradada. Nestas condições, os lixiviados normalmente são classificados como refratários a processos convencionais de biodegradação, requerendo processos físico-químicos intensivos para o seu tratamento (MORAIS; ZAMORA, 2005).

O efluente das lagoas anaeróbias apresenta cor marrom escura, medida em 1935 uH, valor 26 vezes superior ao limite máximo estabelecido para um curso d'água de classe 2 (BRASIL, 2005), como aquele onde ocorre o lançamento do lixiviado tratado. A elevada cor é decorrente da presença de substâncias húmicas, que são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos formados por reações bioquímicas e químicas durante a decomposição e transformação da matéria orgânica (um processo chamado humificação) (SHARMA; ANTHAL, 2016). Estas macromoléculas conferem ao lixiviado uma aparência de amarelo escuro a preto (ZOUBOULIS; CHAI; KATSOYIANNIS, 2004).

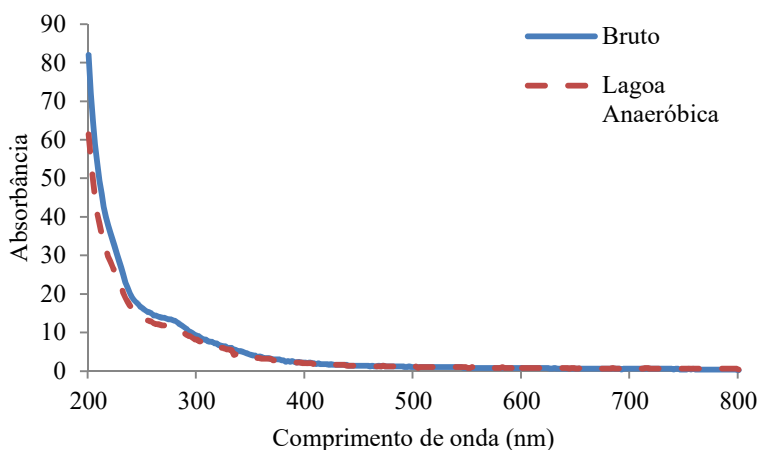
A turbidez de 136 NTU no efluente das lagoas é elevada. Embora a turbidez possa ser causada por matéria suspensa e coloidal, como argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos (APHA, 2005), a relevância deste

parâmetro para o estudo deve-se ao fato de que pode estar associado a compostos tóxicos e organismos patogênicos (VON SPERLING, 2005).

Neste contexto, constatou-se que o sistema de lagoas de estabilização não é suficientemente eficiente para a remoção de matéria orgânica, cor e turbidez.

Dentre os metais analisados (Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Cd) somente foram detectados Fe e Mn em ambas as amostras, e Zn no lixiviado bruto. Em todos os casos, os valores foram inferiores aos padrões de lançamento em corpos receptores (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009). O teor de metais pesados nos lixiviados é geralmente muito baixo como resultado de processos de atenuação (sorção e precipitação) que ocorrem dentro dos resíduos descartados (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Figura 30 - Espectro de absorção do lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis espectrofotométricos dos lixiviados bruto e pré-tratado biologicamente nas lagoas de estabilização estão demonstrados na Figura 30. O espectro de absorção de energia pelas moléculas presentes nas amostras estende-se nas regiões do ultravioleta e do visível. Seus maiores valores estão na região do ultravioleta (200 – 400 nm), onde o comportamento é exponencial e a absorbância varia de 2,2 à 82,0 e de 2 à 61,4 para as amostras de lixiviado bruto e tratado,

respectivamente. São nestes intervalos que alguns cromóforos comuns, tais como: Aldeído (-CHO), Brometo (-Br), Carboxila (-COOH), Ésteres (-COOR), Iodeto (-I), Nitrato (-ONO₂), Nitro (-NO₂), Nitroso (-N=O), e espécies heterocíclicas e aromáticas, como por exemplo: Benzeno, Naftaleno e Quinolina, têm forte absorção eletrônica (VOGEL, 2002). A absorbância a 280 nm, em razão principalmente dos resíduos de triptofano e tirosina, indica a presença de soluções de proteínas (CHANG, 2010). Na região do visível não se observa nenhum pico de absorbância que destaque um comprimento de onda que possa ser utilizado para a medição de cor.

Observa-se que ambas as curvas apresentam comportamento similar, indicando a manutenção da composição molecular no lixiviado bruto mesmo após ter sido tratado biologicamente em condições anaeróbicas, havendo apenas uma diminuição nos valores de absorbância, que pode ser atribuída à eficiência das lagoas de estabilização.

Neste contexto, verifica-se que o lixiviado tratado nas lagoas de estabilização demanda ainda níveis mais avançados de tratamento, antes de seu lançamento no corpo receptor. Além disso, confirma-se a relevância dos parâmetros DQO, cor e turbidez, colocando-os no foco deste estudo.

4.2.2 Otimização do processo fotoquímico UV/H₂O₂

4.2.2.1 Determinação dos principais fatores do processo de otimização

O objetivo deste experimento foi adequar os modelos de superfície de resposta às duas respostas, remoção de DQO e remoção de cor, em função de três fatores controláveis particulares do processo fotoquímico UV/H₂O₂, e identificar a configuração destes fatores que apresentem a melhor remoção de DQO e cor.

A escolha dos fatores, essencial para a eficiência do processo de otimização (FERREIRA *et al.*, 2018), foi precedida pela pesquisa bibliográfica e baseada nos resultados da Seção I do Capítulo 4 (CÓRDOVA *et al.*, 2016, 2019). Assim, foram selecionados os fatores pH, fator ([H₂O₂]/DQO) e potência da lâmpada de vapor de mercúrio.

As respostas analíticas do Planejamento Box-Behnken (Tabela 26) com os dados medidos e os preditos (obtidos das equações 44 e 46) estão apresentados na Tabela 43. O valor percentual de remoção observada foi o resultado medido para uma execução específica, e o

valor predito foi obtido a partir das variáveis independentes no modelo gerado a partir do Planejamento Box-Behnken. A remoção de DQO no experimento ficou entre 4,95% e 20,64%, e a remoção de cor se destacou com remoções entre 39,47% e 96,84%.

Tabela 43 - Respostas do processo UV/H₂O₂ aplicado em efluentes das lagoas anaeróbias usando o Planejamento Box-Behnken.

Teste	Remoção de DQO (%)		Remoção de cor (%)	
	Observada	Predita	Observada	Predita
1	13,97	14,48	85,00	81,46
2	16,51	13,60	39,47	42,71
3	7,33	10,52	96,84	100,00
4	5,45	9,64	63,51	61,50
5	9,00	12,93	94,12	91,38
6	4,95	3,95	45,09	41,61
7	12,32	11,99	94,65	98,62
8	18,11	20,84	69,74	73,09
9	11,59	13,98	43,86	47,01
10	13,73	10,02	62,72	65,80
11	20,64	21,95	69,21	66,37
12	20,36	17,99	89,65	85,17
13	19,34	15,63	82,02	81,57
14	18,83	15,63	79,91	81,57
15	16,66	15,63	83,86	81,57

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.2 Modelo de regressão para remoção de DQO e teste estatístico

O efeito de um fator é a variação na resposta, produzida pela mudança no nível do fator. Quando se refere aos fatores primários do estudo é chamado de efeito principal. Quando a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis dos outros fatores, há uma interação entre os fatores (MONTGOMERY; RUNGER, 2012). Os efeitos e os coeficientes do modelo de regressão de remoção de DQO, em termos das variáveis escalonadas, estão apresentados na Tabela 44. Considerando que as variáveis originais apresentaram valores com diferentes ordens de grandeza, quando comparadas uma a outra, a análise da significância dos coeficientes foi feita pela tabela de efeitos (Tabela 44), conforme Calado e Montgomery (2003).

A significância de cada coeficiente foi determinada pelo teste *t* de Student e pelos valores *p* listados. O valor *p* é usado como uma ferramenta para verificar a significância de cada um dos coeficientes. Quanto maior a magnitude do valor de *t* e quanto menor o valor de *p*, mais significativos são os parâmetros no modelo de regressão (YETILMEZSOY; SARAL, 2007).

Os resultados mostraram que o efeito principal quadrático do pH foi mais significativo que os efeitos de primeira ordem dele próprio, da potência da lâmpada e do fator, como demonstram suas respectivas relações *t* e valores de *p*.

Tabela 44 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do Planejamento Box-Behnken para remoção de DQO.

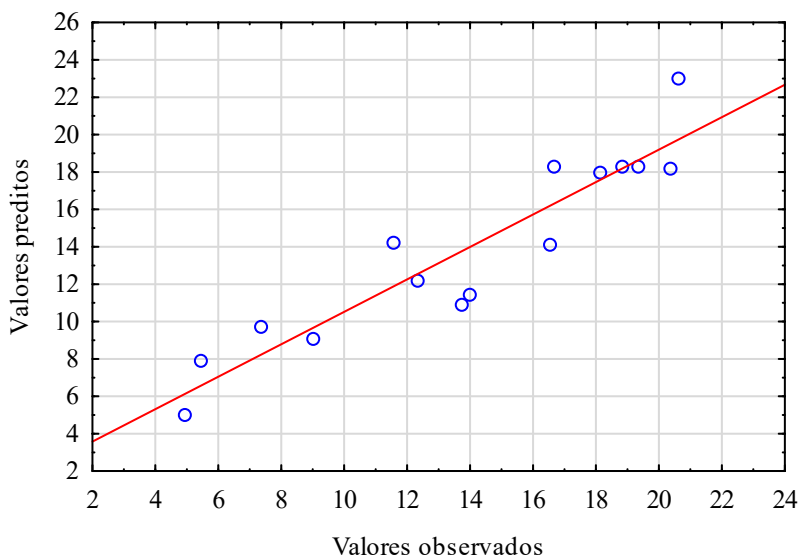
Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coefficiente	Erro padrão
Média	12,95	0,41	31,5054	0,0010	12,95	0,41
pH(L)	0,82	1,01	0,8170	0,4998	0,41	0,50
pH(Q)	6,47	0,74	8,7406	0,0128	3,24	0,37
Fator(L)	-3,99	1,01	-3,9615	0,0582	-2,00	0,50
Fator(Q)	0,99	0,74	1,3345	0,3137	0,49	0,37
P(L)	8,04	1,01	7,9898	0,0153	4,02	0,50
P(Q)	1,07	0,74	1,4471	0,2848	0,54	0,37
pH(L)*Fator(L)	-2,21	1,42	-1,5529	0,2606	-1,11	0,71
pH(L)*P(L)	4,92	1,42	3,4673	0,0741	2,46	0,71
Fator(L)*P(L)	-0,76	1,42	-0,5368	0,6451	-0,38	0,71

L: termo linear; Q: termo quadrático; *t*: *t* de Student; *p*: nível de significância.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico dos valores previstos *versus* os valores observados (Figura 31) demonstrou que existe uma correlação linear e positiva, com pequena dispersão em torno do modelo ajustado. O gráfico apontou também que os fatores escolhidos são eficazes para prever as respostas, ou seja, o modelo é eficaz para fazer previsões. Além disso, este gráfico indicou que não existe nenhuma resposta observada para a qual o valor previsto esteja extremamente longe da marca. Confirmou-se, assim, que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais e, portanto, é aplicável.

Figura 31 - Gráfico dos valores preditos *versus* os valores observados para remoção de DQO.



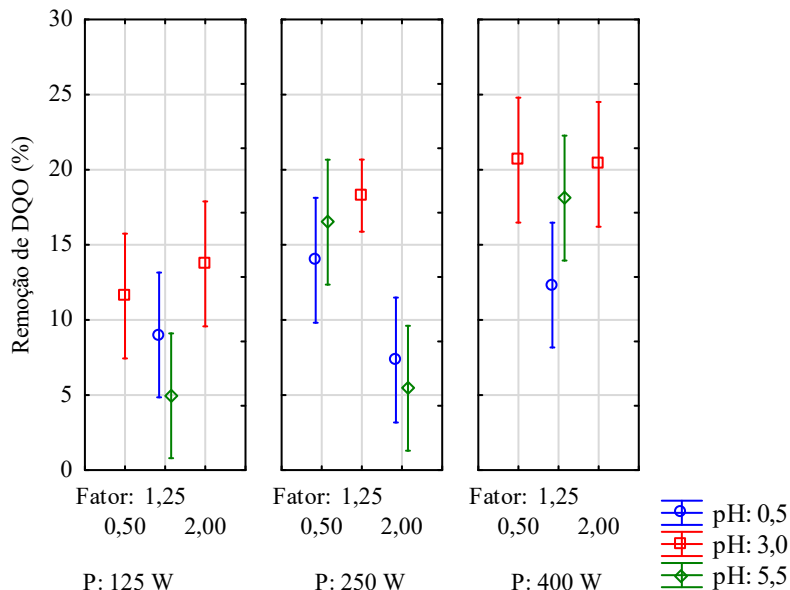
Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico das médias marginais do planejamento de experimentos (DOE) é apropriado para analisar dados de um experimento projetado, com relação a fatores importantes, em que os fatores estão em dois ou mais níveis, significando um complemento à análise tradicional de variância de experimentos planejados (NIST/SEMATECH, 2013). A Figura 32 mostra os valores médios para os três níveis de cada fator plotado por fator, acompanhados dos seus respectivos intervalos de confiança (90%).

A análise dos efeitos das variáveis (pH, Fator, Potência da lâmpada) nos níveis 3,0, 0,5 e 400, respectivamente, produziram a melhor eficiência de remoção de DQO (20,64%). Todavia, mudando nesta configuração apenas a variável Fator do nível baixo (0,5) para o alto (2,0), a eficiência encontrada foi praticamente a mesma (20,36%). De outra forma, quando se manteve o pH em 3,0 e o Fator em 0,5, variando a Potência da lâmpada do nível alto (400) ao nível baixo (125), a eficiência foi 1,5 vezes menor.

Neste contexto, o pH se destacou como principal fator do processo, sinalizando que a região ótima de valores se encontra em torno do nível central (3,0), seguido da potência da lâmpada em seu nível alto (400 W).

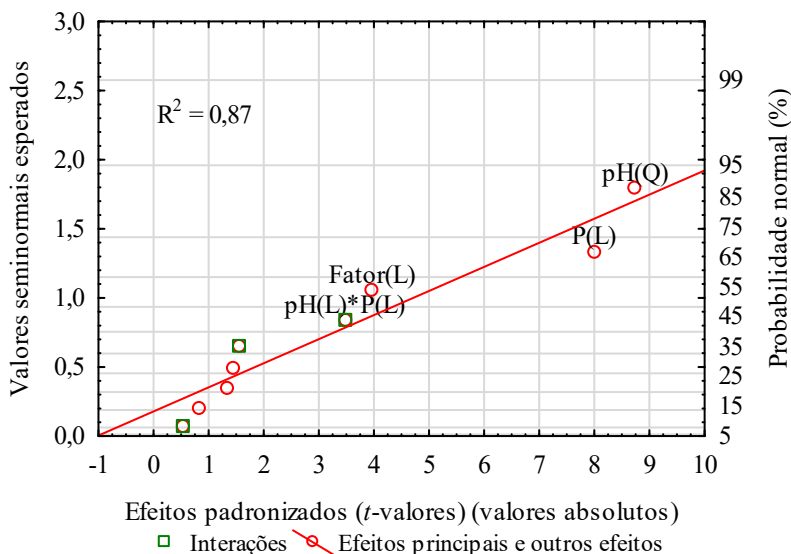
Figura 32 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (90%) para remoção de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 mostra o gráfico de probabilidade seminormal dos efeitos dos fatores sobre a variável dependente remoção de DQO, a partir do experimento UV/H₂O₂. Este gráfico é usado para isolar os efeitos principais (WU *et al.*, 2014). Os fatores e interações que se encontram ao longo da linha a esquerda são insignificantes e/ou de pequena magnitude, enquanto o restante dos fatores (pH(Q), P(L), Fator(L)) e a interação pH(L)*P(L) são responsáveis pelos maiores efeitos do modelo e possuem alta significância na remoção de DQO, sendo usados para estimar o erro experimental (POBLETE *et al.*, 2011). A análise de variância detalhada na Tabela 40 confirma essa afirmação.

Figura 33 - Gráfico da probabilidade seminormal dos efeitos dos fatores sobre a remoção de DQO.

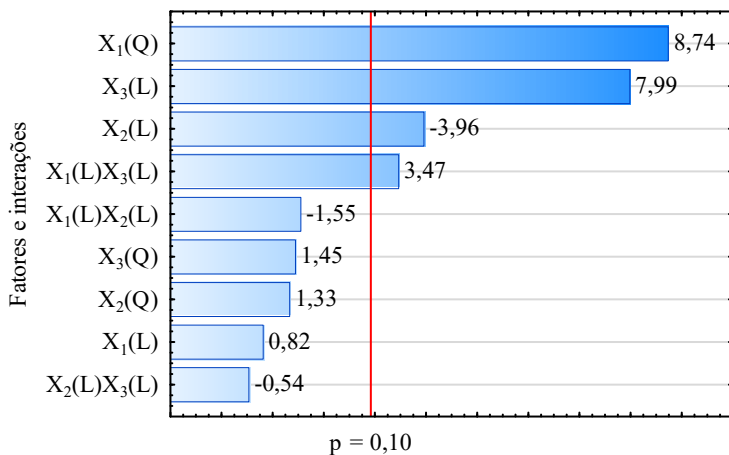


Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto (Figura 34) foi usado para tirar conclusões sobre quais variáveis e interações são mais significativas e mostrar a magnitude e a importância dos seus efeitos. Assim, obtiveram-se de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha vertical divisória ($p_{dqo} = 0,10$) são potencialmente importantes (MOSTEO *et al.*, 2006) e, portanto, foram considerados no modelo matemático. Os valores junto aos retângulos representam os valores da estatística de teste t .

Para um nível de significância $\alpha = 0,10$, o diagrama de Pareto mostra que para a eficiência de remoção de DQO, todos os fatores avaliados são significativos no processo. Assim, os fatores pH (X_1), potência da lâmpada (X_3) e fator (X_2), nesta ordem, apresentaram o maior grau de significância para a resposta em estudo.

Figura 34 - Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)

X₁: pH; X₂: Fator ([H₂O₂]/DQO); X₃: Potência da lâmpada (W); L: termo linear; Q: termo quadrático; Valor reportado = t de Student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 45 apresenta os coeficientes do modelo de regressão para remoção de DQO considerando as variáveis originais. Os coeficientes do modelo reduzido na expressão polinomial são calculados por análise de regressão múltipla e representam o peso de cada variável (WU *et al.*, 2014).

Tabela 45 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de DQO.

Fator	Parâmetro	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t	p
Média		16,80	1,60	10,53	0,0089
pH(Q)	X ₁ ²	-0,57	0,07	-7,73	0,0163
Fator(L)	X ₂	-2,64	0,67	-3,94	0,0589
P(L)	X ₃	-0,01	0,01	-1,59	0,2521
pH(L)*P(L)	X ₁ X ₃	0,01	0,00	7,74	0,0163

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas variáveis e interações que foram estatisticamente significativas, um modelo reduzido descrevendo a resposta experimental

foi construído. Para tanto, utilizou-se o modelo da equação de resposta polinomial de segunda ordem para correlacionar as variáveis dependentes e independentes, expressa pela Equação 44.

$$Y = 16,80 - 0,57X_1^2 - 2,64X_2 - 0,01X_3 + 0,013X_1X_3 \quad (44)$$

onde Y é a variável resposta correspondente a eficiência de remoção de DQO, e X_1 , X_2 e X_3 são os valores das variáveis independentes originais.

A acurácia do modelo foi justificada pela análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 46, onde os dados experimentais (os efeitos significativos selecionados) foram tratados por análise de regressão múltipla, e a variação total foi subdividida em variação devido a fatores principais, variação devido a fatores de interação e variação devido a erro. Idealmente, gostaríamos que a maior parte da variância fosse explicada pelos efeitos dos fatores. Com base nos valores experimentais, o teste estatístico foi realizado usando o teste de Fisher para ANOVA (SADRI MOGHADDAM; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2011), visando estudar os fatores de controle principais e de interação estatisticamente significativos (WU *et al.*, 2014).

Tabela 46 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de DQO.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F-valor	p-valor	Observação
Modelo	332,80	4	83,20	12,42	0,0007	Significativo
pH	149,41	1	149,41	73,78	0,0133	Significativo
Fator	31,36	1	31,36	15,49	0,0589	Significativo
P	127,08	1	127,08	62,75	0,0156	Significativo
pH*P	23,72	1	23,72	11,71	0,0758	Significativo
Resíduo	66,95	10	6,70			
Falta de ajuste	62,90	8	7,86	3,88	0,2209	Não significativo
Erro puro	4,05	2	2,03			
Total DQO	399,75	14				

$R^2 = 0,83$

GL: Graus de liberdade; Fator: ($[H_2O_2]/DQO$); P: Potência da lâmpada.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que para o modelo $f_0(12,42) > f_{0,10;4;10} = 2,61$ (ou já que o valor $p(0,0007)$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,1$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de DQO está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, fator $([H_2O_2]/DQO)$, potência da lâmpada) e a interação entre o pH e potência da lâmpada, nesta ordem de importância, e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de DQO. O valor de probabilidade muito baixo significa que há apenas uma chance de 0,07% de que tal modelo pudesse ocorrer devido ao ruído. Valores de $p > F$ inferiores a 0,1000 indicam que os termos do modelo são significativos. Assim, o teste F de Fisher demonstra com 90% de confiança que o modelo de regressão explica uma quantidade significativa de variação na variável dependente. Além disso, o F -valor calculado bem maior do que o F -valor tabelado ao nível de 10% indica que a razão de variância de Fisher nesse nível é grande o suficiente para justificar um grau muito alto de adequação do modelo quadrático, e também que as combinações das variáveis independentes são altamente significativas.

A falta de ajuste mede a falha do modelo em representar dados no domínio experimental em pontos que não estão incluídos na regressão (KHAJEH, 2011). O valor não significativo de falta de ajuste ($p = 0,2209$) revelou que o modelo quadrático é estatisticamente significativo para a resposta. Por fim, os resultados demonstram que a equação de resposta se mostrou adequada para representar a região experimental investigada por meio do experimento ajustado ao planejamento Box-Behnken.

Com base nos resultados da ANOVA, encontrou-se o valor de 0,833 para o coeficiente de determinação múltipla R^2 . Desse modo, o modelo responde por 83,3% da variabilidade na resposta da remoção de DQO, o que representa uma boa correlação entre os valores observados e os valores previstos.

O modelo ANOVA assume que o termo de erro deve seguir as suposições para um processo de medição univariado. Ou seja, após realizar uma análise de variância, o modelo deve ser validado pela análise dos resíduos (NIST/SEMATECH, 2013) e, assim, verificada sua adequabilidade.

4.2.2.2.1 Adequabilidade do modelo de regressão de remoção de DQO

Para avaliar a adequabilidade do modelo, faz-se necessário a análise dos dados frente às suposições experimentais. Ajustar um

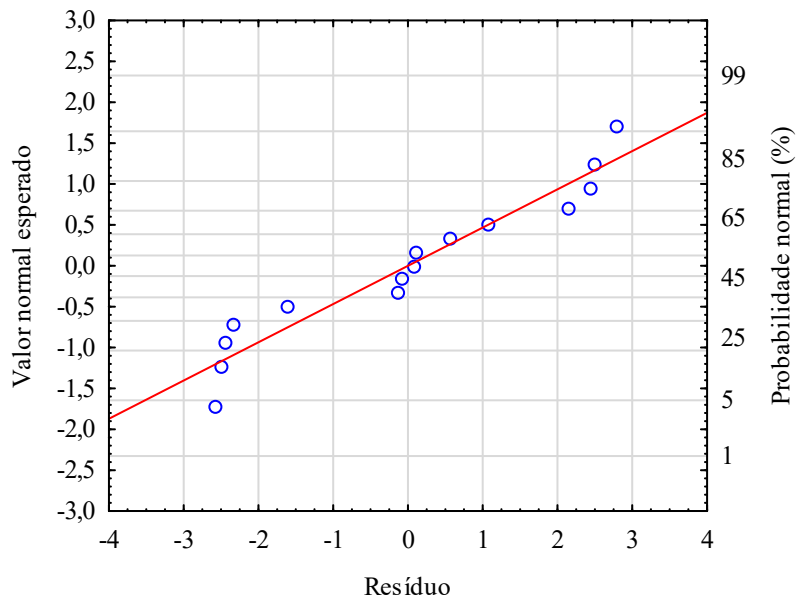
modelo de regressão requer várias suposições. A estimativa dos parâmetros do modelo requer a suposição de que os erros sejam variáveis aleatórias não correlacionadas, com média zero e variância constante. Testes de hipótese e estimação do intervalo requerem que os erros sejam normalmente distribuídos (MONTGOMERY; RUNGER, 2012). Para verificar a adequação do modelo de regressão se procedeu a análise residual.

Resíduos são estimativas de erros experimentais obtidos subtraindo-se as respostas observadas das respostas previstas. A resposta prevista é calculada a partir do modelo escolhido, após todos os parâmetros do modelo desconhecido terem sido estimados a partir dos dados experimentais. Resíduos podem ser considerados como elementos de variação inexplicados pelo modelo ajustado. Como essa é uma forma de erro, espera-se que atendam as suposições experimentais: que sejam (aproximadamente) normais e (aproximadamente) distribuídos independentemente com uma média de zero e alguma constante variância. Examinar os resíduos é uma parte fundamental de toda a modelagem estatística, incluindo os planejamentos (estatísticos) de experimentos (DOE) (DEVORE, 2011; NIST/SEMATECH, 2013).

Inicialmente, foi feito o uso de métodos gráficos para verificar a validade e utilidade dos modelos de remoção de DQO, principalmente por meio de gráficos de resíduos.

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos brutos (Figura 35) permite avaliar a plausibilidade da suposição de que o erro aleatório (ε) tem uma distribuição normal. Se a distribuição de erro subjacente for normal, esse gráfico se parecerá com uma linha reta (MONTGOMERY, 1996). De fato, este gráfico produziu uma linha aproximadamente reta, indicando que os pontos (resíduos) vieram de uma distribuição normal.

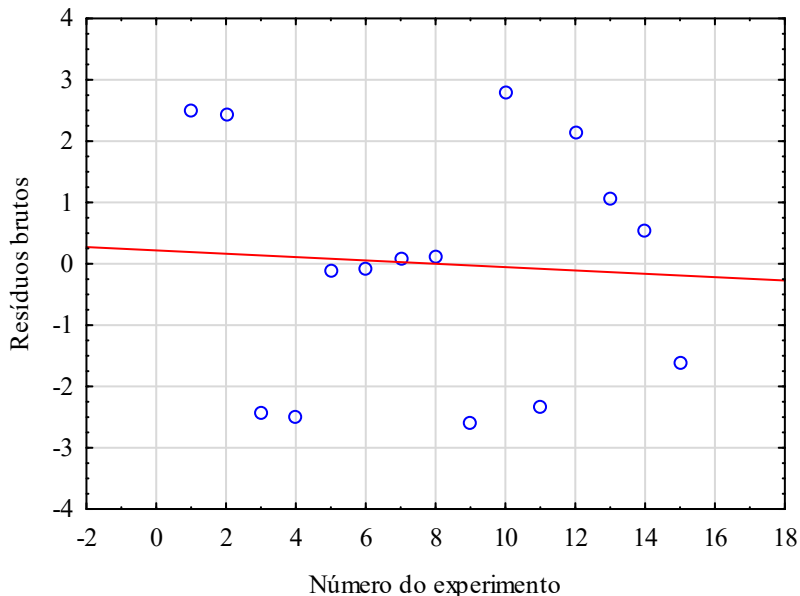
Figura 35 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para o modelo de remoção de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Às vezes, a habilidade do experimentador (ou dos indivíduos) pode mudar à medida que o experimento progride, ou o processo que está sendo estudado pode "derivar" ou se tornar mais errático. Isso geralmente resultará em uma alteração na variação do erro ao longo do tempo. Essa condição geralmente leva a um gráfico de resíduos versus tempo que exibe mais amplitude em uma extremidade do que na outra (MONTGOMERY, 1996). A análise dos gráficos de sequência de experimentos (Figura 36) indicou a independência dos resíduos ao longo do tempo, ou seja, não existe uma tendência temporal. Portanto, não há razão para suspeitar de qualquer violação das premissas de independência ou variância constante.

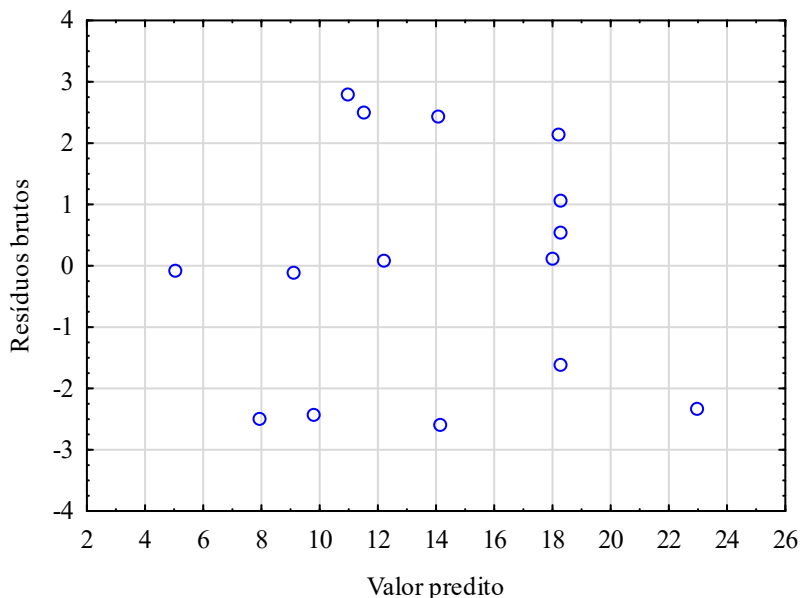
Figura 36 - Gráficos de sequência de experimentos para o modelo de remoção de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Se o modelo estiver correto e as suposições forem satisfeitas, os resíduos devem ser sem estrutura; em particular, eles não devem estar relacionados a nenhuma outra variável, incluindo a resposta prevista. Assim, gráfico de resíduos versus o valor das respostas ajustadas não deve revelar nenhum padrão óbvio (MONTGOMERY, 1996). Neste contexto, o gráfico apresentado na Figura 37 produziu uma distribuição de pontos aleatoriamente dispersos em torno do zero, independentemente do tamanho do valor ajustado, ou seja, não existe uma tendência a resíduos absolutos mais elevados à medida que o valor da resposta aumenta.

Figura 37 - Gráfico dos resíduos versus valores preditos para o modelo de remoção de DQO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos residuais não revelam violações importantes das premissas fundamentais. Portanto, a análise dos resíduos nos permitiu concluir que nossas suposições experimentais são razoáveis e que o modelo escolhido é apropriado.

4.2.2.2.2 *Gráficos tridimensionais do modelo de regressão para remoção de DQO*

Os fatores selecionados foram examinados com mais detalhes usando gráficos de superfície de resposta e de curvas de nível, de forma a determinar as suas condições ideais. Para tanto, as respostas consideradas foram modeladas como uma função destes fatores, conforme Dejaegher e Vander Heyden (2011). Os gráficos de superfície de resposta foram desenvolvidos com base na Equação 44, que foi representada como uma função de dois fatores de cada vez, mantendo o outro fator em um nível fixo (nível central). Estes gráficos foram gerados a partir do software Statistica™ e fornecem uma visão

tridimensional da superfície de remoção de DQO com diferentes combinações das variáveis independentes.

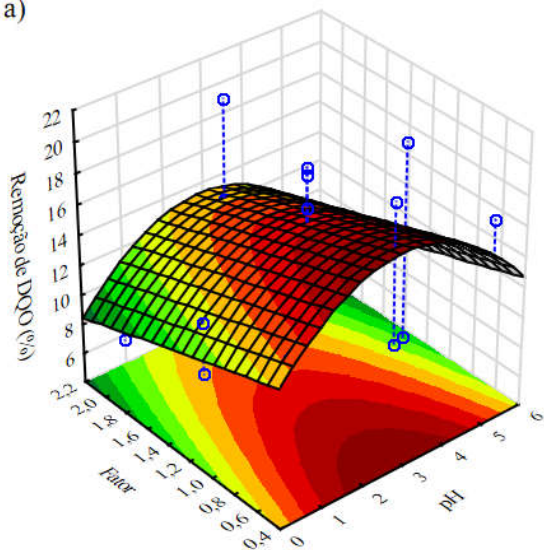
Os termos quadráticos e de interação do modelo produzem uma função com forma de morro, ou seja, o plano é “torcido”, de modo que haja uma curvatura na função resposta, formando a superfície.

O gráfico das curvas de nível é mostrado no plano horizontal sob a superfície de resposta. Ao longo de cada linha dessas curvas, tem-se o mesmo valor da variável de resposta, como uma função de um par de fatores e suas possíveis interações. Assim, cada curva é uma “altura” particular da superfície de resposta. A proximidade entre as curvas de nível indica a sensibilidade da variável de resposta em relação à mudança de valores dos fatores, o que também pode ser observado pelo (maior) coeficiente do termo do fator escalonado. Quando essas linhas não têm curvatura, pode-se dizer que não há efeito de interação entre as variáveis colocadas nos eixos.

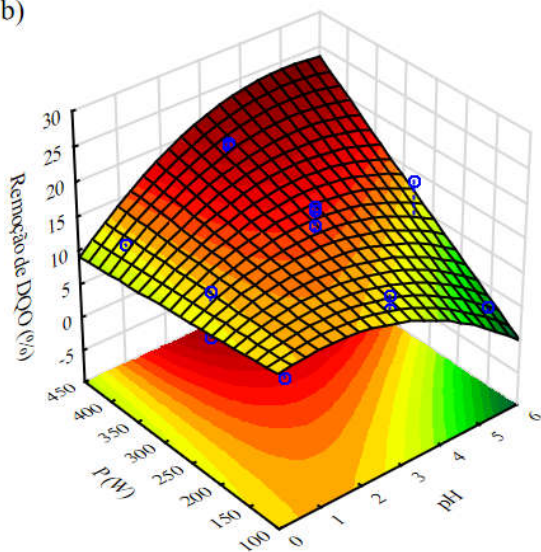
Portanto, o gráfico das curvas de nível foi utilizado no estudo dos níveis dos fatores selecionados que resultam nas mudanças, na forma ou na altura da superfície de resposta, assim como para definir melhor a região de máximo da variável resposta. A Figura 38 apresenta as curvas de nível e o gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de DQO. Algumas interações entre as variáveis foram significativas, de modo que a curvatura das superfícies tridimensionais ficou evidenciada.

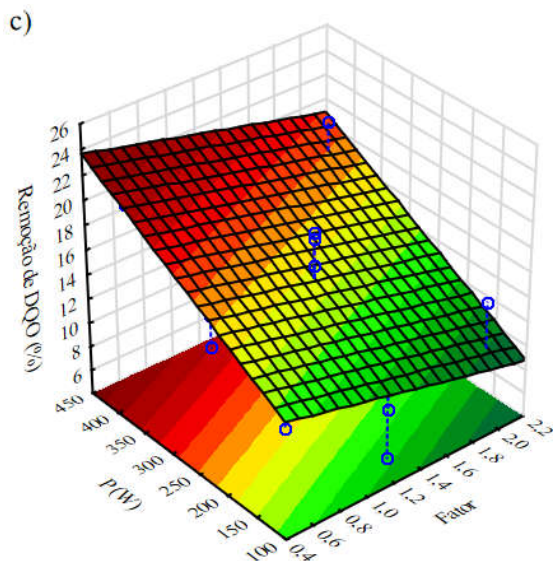
Figura 38 - Gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de DQO como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.

a)



b)

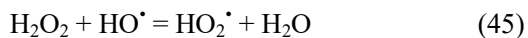




Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38 (a) e (b) sinaliza que o pH ótimo para a reação está em torno de 3, o que confirma os resultados da Seção I do Capítulo 4 (CÓRDOVA *et al.*, 2019) e as conclusões de outros estudos (GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA, 1997; STEENSEN, 1997; TI; HT; YJ, 2002).

A Figura 38 (a) e (c) ilustra que as eficiências do tratamento diminuem com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, expressa pelo variável Fator ($[H_2O_2]/DQO$). Isso pode ser explicado da seguinte forma. A uma baixa concentração de H_2O_2 os radicais HO^\bullet preferencialmente atacam os anéis de benzeno dos contaminantes orgânicos presentes no lixiviado. Porém, a uma alta concentração de H_2O_2 , existe uma competição entre o substrato e o H_2O_2 ; Em outras palavras, H_2O_2 em altas concentrações age como um eliminador (sequestrante) dos altamente potentes radicais hidroxilas para produzir o radical hidroperoxila, HO_2^\bullet , (Equação 45), que é bastante inofensivo em relação à ação redox (DUTTA *et al.*, 2001).



Como mostrado na Figura 38 (b) e (c), a remoção de DQO aumentou continuamente com o aumento da potência da lâmpada de 125 W para 400 W. Isto se deve ao fato de que a taxa de degradação fotoquímica é proporcional à irradiância espectral, portanto, à taxa de fótons emitida pela lâmpada (STEFAN, 2004); sendo que a introdução de energia para fotólise do H_2O_2 é diretamente proporcional à potência da lâmpada (METCALF; EDDY, 2015).

4.2.2.3 Modelo de regressão para remoção de cor e teste estatístico

Os efeitos e os coeficientes do modelo de regressão de remoção de cor, em termos das variáveis escalonadas, estão apresentados na Tabela 47. Considerando que as variáveis originais apresentaram valores com diferentes ordens de grandeza, quando comparadas uma a outra, a análise da significância dos coeficientes foi feita pela tabela de efeitos (Tabela 47), conforme Calado e Montgomery (2003).

A significância de cada coeficiente foi determinada pelo teste *t* de Student e pelos valores *p* listados. Os resultados mostraram que os efeitos principais lineares do pH, Potência da lâmpada e Fator foram mais significativos do que os efeitos de segunda ordem destas mesmas variáveis, como demonstram suas respectivas relações *t* e valores de *p*.

Tabela 47 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de cor.

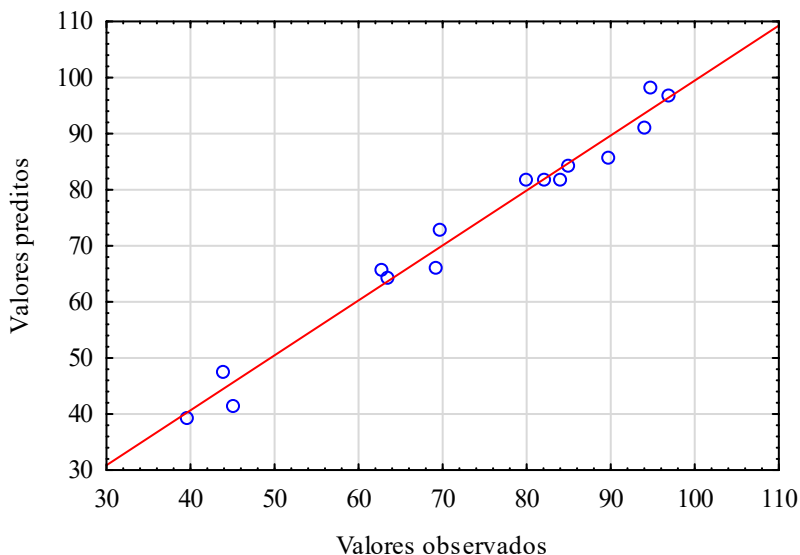
Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coefficiente	Erro padrão
Média	71,45	0,57	125,1351	0,0001	71,45	0,57
pH(L)	-37,65	1,40	-26,8826	0,0014	-18,82	0,70
pH(Q)	0,59	1,03	0,5760	0,6228	0,30	0,51
Fator(L)	18,83	1,40	13,4483	0,0055	9,42	0,70
Fator(Q)	10,13	1,03	9,8506	0,0101	5,07	0,51
P(L)	19,36	1,40	13,8557	0,0052	9,68	0,70
P(Q)	6,32	1,03	6,1302	0,0256	3,16	0,52
pH(L)*Fator(L)	6,10	1,98	3,0862	0,0909	3,05	0,99
pH(L)*P(L)	12,12	1,97	6,1455	0,0255	6,06	0,99
Fator(L)*P(L)	0,86	1,97	0,4381	0,7041	0,43	0,99

L: termo linear; Q: termo quadrático.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico dos valores previstos *versus* os valores observados (Figura 39) demonstrou que existe uma correlação linear e positiva, com pequena dispersão em torno da equação de ajuste. O gráfico apontou também que os fatores escolhidos são eficazes para prever as respostas, ou seja, o modelo é eficaz para fazer previsões. Além disso, indicou que não existe nenhuma resposta observada para a qual o valor previsto esteja discrepante. Confirmou-se, assim, que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais e, portanto, é aplicável.

Figura 39 - Gráfico dos valores previstos *versus* os valores observados para remoção de cor.



Fonte: Elaborado pelo autor

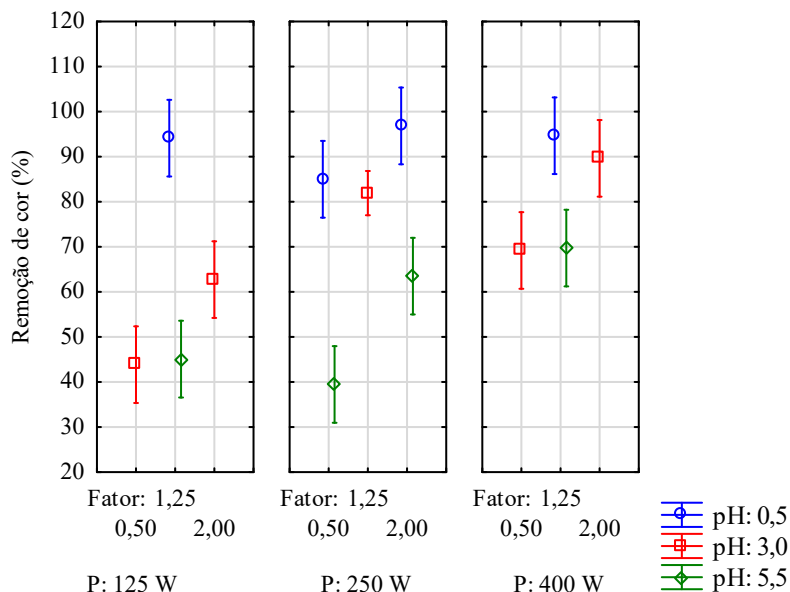
A Figura 40 mostra os valores médios para os três níveis de cada fator plotado por fator, acompanhados dos seus respectivos intervalos de confiança (95%).

A análise dos efeitos das variáveis (pH, Fator, Potência da lâmpada) nos níveis 0,5, 2,0 e 250, respectivamente, produziram a melhor eficiência de remoção de cor (96,84%). Todavia, mudando nesta configuração apenas a variável Fator do nível alto (2,0) para o baixo (0,5), não houve grande perda de eficiência, atingindo razoáveis

85,00%. De outra forma, quando se manteve o Fator no nível central (1,25) e a Potência em seu nível baixo (125), e mudou-se então o valor do pH de 5,5 para 0,5, a remoção de cor aumentou 2,1 vezes, passando de 45,09% para 94,12%, respectivamente. Em outra configuração, mantendo o pH em seu nível baixo (0,5) e o fator no nível central (1,25), o aumento da Potência da lâmpada do nível baixo (125) para o alto (400) não representou nenhum ganho significativo na eficiência do processo, reportando valores de 94,12% e 94,65%, respectivamente.

Neste contexto, o pH se destacou como principal fator do processo, sinalizando que a região ótima de valores se encontra em torno do nível inferior (0,5), condição em que se observou os melhores resultados, independentemente da configuração das demais variáveis, seguido da potência da lâmpada em seu nível alto (400 W).

Figura 40 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (95%) para remoção de cor.

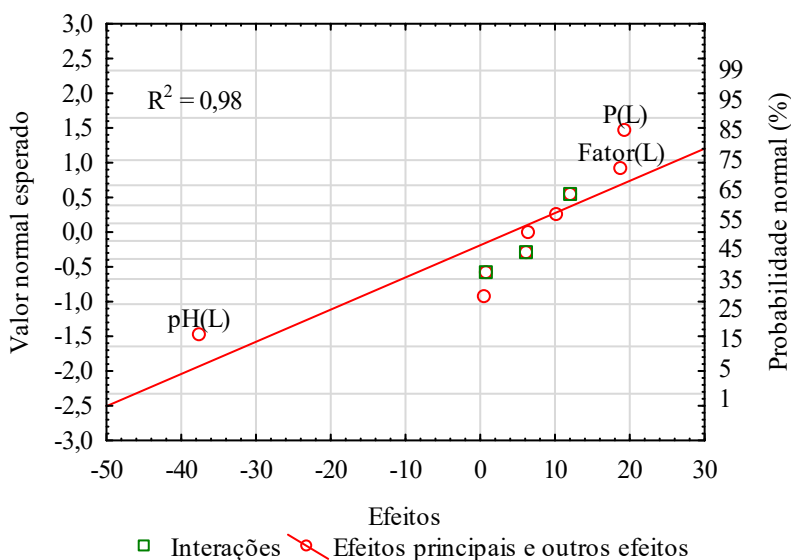


Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre a variável dependente remoção de cor, a partir do experimento UV/H₂O₂, é apresentado na Figura 41. Os fatores e interações que se encontram ao

longo da linha e próximo ao zero são insignificantes e/ou de pequena magnitude. Claramente os efeitos principais pH, Potência da lâmpada e Fator são responsáveis pelos maiores efeitos do modelo e possuem alta significância na remoção de cor. A análise de variância detalhada na Tabela 49 confirma essa afirmação.

Figura 41 - Gráfico da probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre remoção de cor.



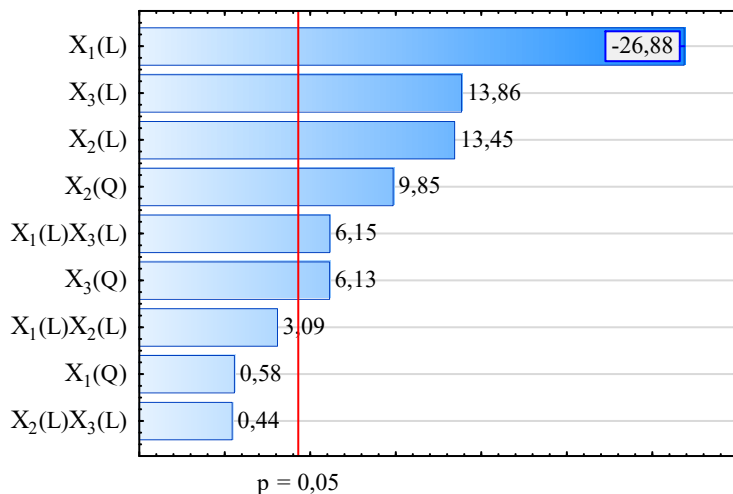
Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Pareto (Figura 42) apresenta as variáveis e interações mais significativas, assim como a magnitude e a importância dos seus efeitos. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha vertical divisória ($p = 0,05$) são potencialmente importantes (MOSTEO *et al.*, 2006) e, portanto, foram considerados no modelo matemático. Os valores junto aos retângulos representam os valores da estatística de teste t .

Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, o diagrama de Pareto mostra que, para a eficiência de remoção de cor, todos os fatores principais são significativos no processo. Assim, os fatores pH (X_1), potência da lâmpada (X_3) e fator (X_2), nesta ordem, apresentaram o

maior grau de significância para a resposta em estudo. Foi significante ainda a interação entre o pH e a Potência da lâmpada.

Figura 42 - Gráfico de pareto dos efeitos padronizados das variáveis para remoção de cor.



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)

L: termo linear; Q: termo quadrático; Valor reportado = t student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 48 apresenta os coeficientes do modelo de regressão para remoção de cor considerando as variáveis originais. Os coeficientes do modelo reduzido na expressão polinomial são calculados por análise de regressão múltipla e representam o peso de cada variável (WU *et al.*, 2014).

Tabela 48 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de cor.

Fator	Regressor	Coefficiente de regressão	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>
Média		33,76	5,11	6,60	0,0222
pH(L)	X ₁	-12,16	0,79	-15,46	0,0042
Fator(L)	X ₂	57,36	4,65	12,33	0,0065
Fator(Q)	X ₂ ²	-17,93	1,82	-9,84	0,0102
P(L)	X ₃	0,19	0,03	6,28	0,0244
P(Q)	X ₃ ²	-0,0003	0,0001	-6,10	0,0258
pH(L)*P(L)	X ₁ X ₃	0,02	0,00	6,15	0,0255

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas variáveis e interações que foram estatisticamente significativas, um modelo reduzido descrevendo a resposta experimental foi construído. Para tanto, utilizou-se o modelo da equação de resposta polinomial de segunda ordem para correlacionar as variáveis dependentes e independentes, expressa pela Equação 46.

$$Y = 33,76 - 12,16X_1 + 57,36X_2 - 17,93X_2^2 + 0,19X_3 - 0,0003 X_3^2 + 0,02X_1X_3 \quad (46)$$

onde *Y* é a variável resposta correspondente a eficiência de remoção de cor, e X₁, X₂ e X₃ são os valores das variáveis independentes originais.

A fim de assegurar a significância estatística do modelo quadrático empregado para explicar os dados experimentais em um nível de confiança de 95%, o modelo de remoção de cor foi testado pelos resultados da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 49. Com base nos valores experimentais, foi testada a significância da regressão por meio do teste estatístico de Fisher para ANOVA.

Tabela 49 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de cor.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL ^a	Média quadrática	F-valor	p-valor	Observação
Modelo	4981,92	6	830,32	47,07	<0,0001	Significativo
pH	2823,28	1	2823,28	722,68	0,0014	Significativo
Fator	1084,42	2	542,21	138,79	0,0072	Significativo
P	857,99	2	429,00	109,81	0,0090	Significativo
pH*P	147,54	1	147,54	37,77	0,0255	Significativo
Resíduo	141,13	8	17,64			
Falta de ajuste	133,32	6	22,22	5,69	0,1571	Não significativo
Erro puro	7,81	2	3,91			
Total Cor	5123,05	14				

$R^2 = 0,97$

GL^a: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que para o modelo $f_0 (47,07) > f_{0,05;6;8} = 3,58$ (ou já que o valor $p < 0,0001$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,05$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de cor está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, potência da lâmpada e fator ($[H_2O_2/DQO]$),) e a interação entre o pH e potência da lâmpada, nesta ordem de importância, e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de cor. O valor de probabilidade muito baixo significa que há apenas uma chance menor do que 0,01% de que tal modelo pudesse ocorrer devido ao ruído. Valores de $p > F$ inferiores a 0,05000 indicam que os termos do modelo são significativos. Assim, o teste F de Fisher demonstra com 95% de confiança que o modelo de regressão explica uma quantidade significativa de variação na variável dependente. Além disso, o F -valor calculado bem maior do que o F -valor tabelado ao nível de 5% indica que a razão de variância de Fisher nesse nível é grande o suficiente para justificar um grau muito alto de adequação do modelo quadrático, e também que as combinações das variáveis independentes são altamente significativas.

O valor não significativo de falta de ajuste ($p = 0,1571$) revelou que o modelo quadrático é estatisticamente significativo para a resposta. Por fim, os resultados demonstram que a equação de resposta se mostrou adequada para o experimento de Planejamento Box-Behnken.

Com base nos resultados da ANOVA, encontrou-se o valor de 0,972 para o coeficiente de determinação múltipla R^2 . Desse modo, o

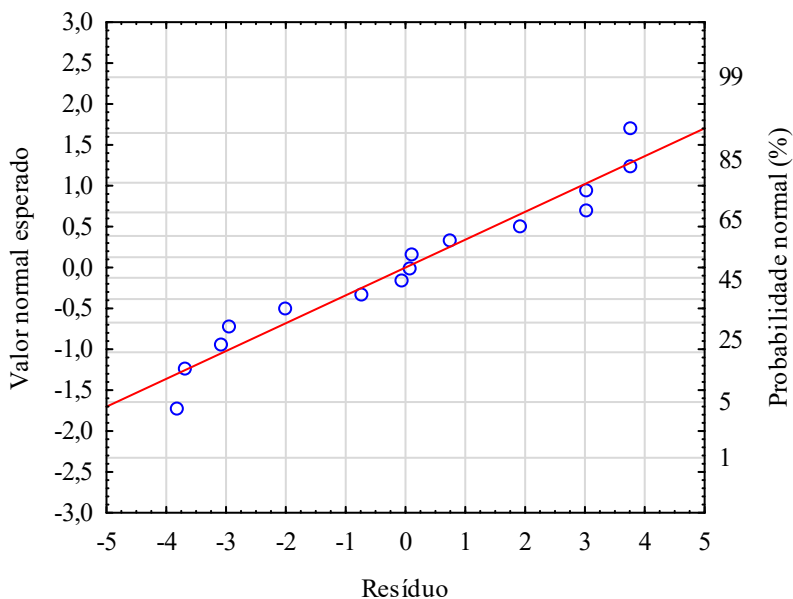
modelo responde por 97,2 % da variabilidade na resposta da remoção de cor. O valor de R^2 está próximo de 1,0, o que é muito alto e defende uma alta correlação entre os valores observados e os valores previstos. Isso indica que o modelo de regressão fornece uma excelente explicação da relação entre as variáveis independentes e a resposta (KHAJEH, 2011).

4.2.2.3.1 Adequabilidade do modelo de regressão de remoção de cor

Para verificar a adequação do modelo de regressão se procedeu a análise residual. Inicialmente, foi feito o uso de métodos gráficos para verificar a validade e utilidade do modelo de remoção de cor, principalmente por meio de gráficos de resíduos.

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos brutos (Figura 43) produziu uma linha aproximadamente reta, indicando que os pontos (resíduos) observava a distribuição normal.

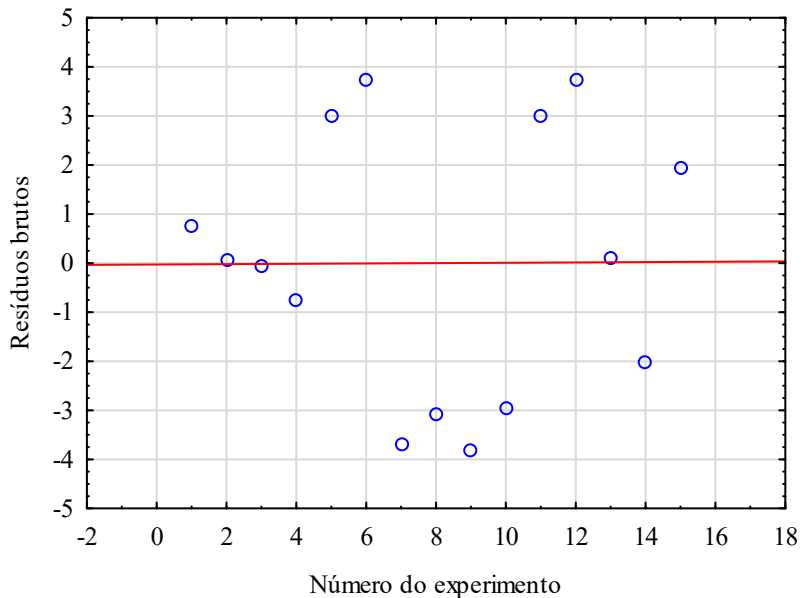
Figura 43 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para o modelo de remoção de cor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos gráficos de sequência de experimentos (Figura 44) indicou a independência dos resíduos ao longo do tempo, ou seja, não existe uma tendência temporal. Portanto, não há razão para suspeitar de qualquer violação das premissas de independência ou variância constante.

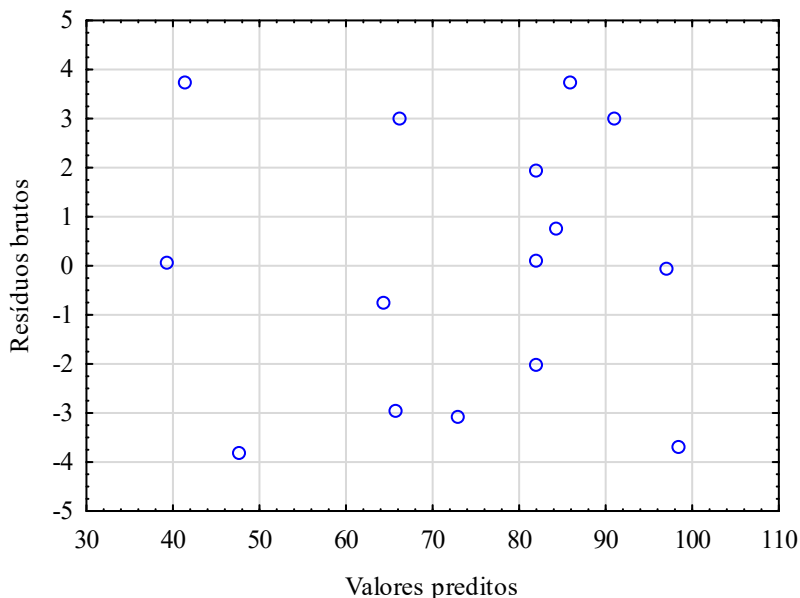
Figura 44 - Gráficos de sequência de experimentos para o modelo de remoção de cor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico apresentado na Figura 45 produziu uma distribuição de pontos aleatoriamente dispersos em torno do zero, independentemente do tamanho do valor ajustado, ou seja, não existe uma tendência a resíduos absolutos mais elevados à medida que o valor da resposta aumenta.

Figura 45 - Gráfico dos resíduos versus valores preditos para o modelo de remoção de cor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

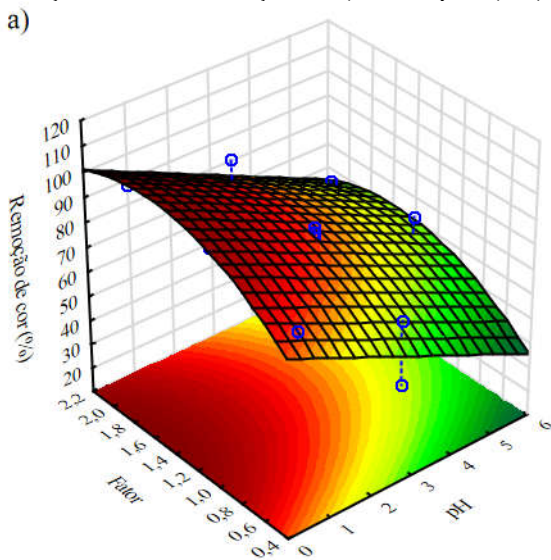
Os gráficos residuais não revelam violações importantes das premissas fundamentais. Portanto, a análise dos resíduos nos permitiu concluir que nossas suposições experimentais são razoáveis e que o modelo escolhido é apropriado.

4.2.2.3.2 *Gráficos tridimensionais do modelo de regressão para remoção de cor*

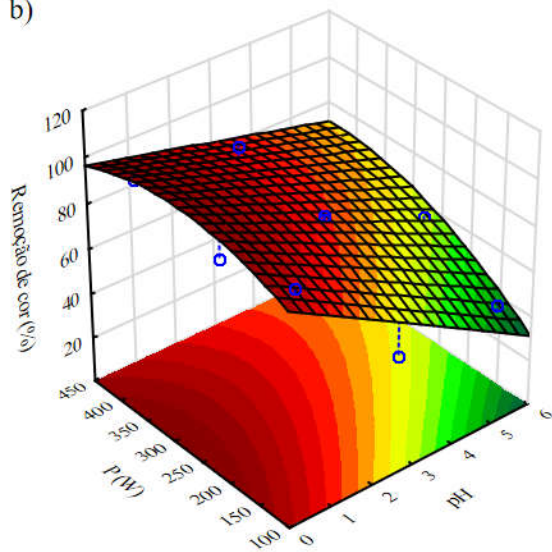
Os fatores selecionados foram examinados com mais detalhes usando gráficos de superfície de resposta e de curvas de nível, de forma a determinar as suas condições ideais. Os gráficos de superfície de resposta foram desenvolvidos com base na Equação 46, que foi representada como uma função de dois fatores de cada vez, mantendo o outro fator em um nível fixo (nível central). Estes gráficos foram gerados a partir do software Statistica™ e fornecem uma visão tridimensional da superfície de remoção de cor com diferentes combinações das variáveis independentes.

A Figura 46 apresenta as curvas de nível e o gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de cor. Algumas interações entre as variáveis foram significativas, de modo que a curvatura das superfícies tridimensionais ficou evidenciada.

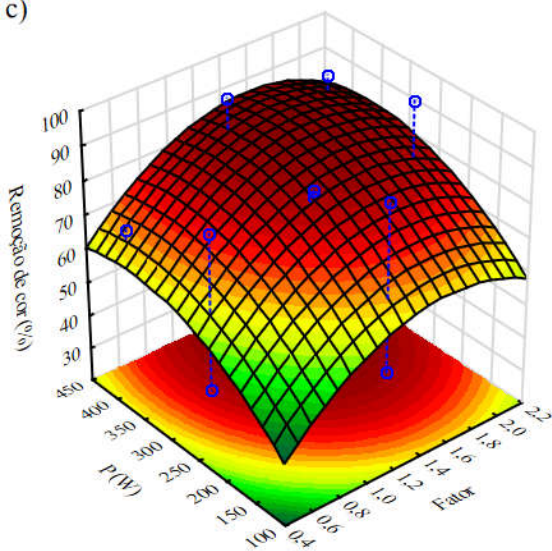
Figura 46 - Gráfico tridimensional da superfície de resposta para o modelo de remoção de cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.



b)



c)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46 (a) e (b) sinaliza que condições extremamente ácidas ($\text{pH} < 3$) favorecem a remoção da cor. Ácidos húmicos estão regularmente presentes em lixiviados de aterros sanitários e são considerados compostos refratários (POBLETE *et al.*, 2011) que conferem a cor. A remoção de cor pode ser compreendida como a capacidade do processo fotoquímico em quebrar as duplas ligações dos componentes orgânicos, levando a molécula a perder a capacidade de absorver luz na faixa do visível (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012). A taxa de oxidação do ácido húmico é bastante aumentada no sistema combinado UV/H₂O₂, mas a presença de espécies de bicarbonato / carbonato tem um efeito negativo devido à eliminação de radicais hidroxila, especialmente quando sua concentração é alta. Portanto, valores de pH ácido inibem esta condição e favorecem a remoção da cor no processo UV/H₂O₂.

A Figura 46 (a) e (c) ilustra que a eficiência do tratamento para a cor é otimizada na região do nível central (1,25) da variável Fator, diminuindo em direção aos níveis extremos. Isso ocorre porque a uma baixa concentração de H₂O₂ a eficiência fica limitada pela quantidade de radicais HO[•] gerados. Porém, o H₂O₂ em altas concentrações age como um sequestrante dos radicais hidroxila (DUTTA *et al.*, 2001), conforme já demonstrado na Equação 45. Todavia, mesmo em altas concentrações de H₂O₂, a oxidação de ácidos húmicos é devida ao ataque de radicais hidroxila, porque o H₂O₂ absorve a maior parte da luz (WANG; HSIEH; HONG, 2000).

Como mostrado na Figura 46 (b) e (c), a remoção de cor encontra uma região favorável entre o nível central e alto, 250W e 400 W, respectivamente.

4.2.3 Otimização multicritério usando a função *desirability* de Derringer

As condições experimentais, onde os ótimos são encontrados para cada resposta individual, em alguma medida, são contraditórias ou não coincidentes. Portanto, é necessário procurar a harmonização, que pode ser usada como o critério no qual o desempenho do sistema é julgado. A fim de alcançar uma harmonização entre as respostas, que poderia melhor satisfazer os objetivos, a função de *desirability* de Derringer foi usada, convertendo assim um problema de múltiplas respostas em um problema de resposta única (KARATAPANIS *et al.*, 2011).

A função de *desirability* continua sendo a mais utilizada para estabelecer múltiplas respostas (FERREIRA *et al.*, 2018). Após realizar

os experimentos e ajustar modelos de resposta para as duas respostas de interesse (Remoção de DQO e Remoção de cor), definiram-se as funções de *desirability* individuais (d_i) para cada resposta, e maximizou-se a *desirability* global (D) em relação aos fatores controláveis.

A Tabela 50 apresenta as configurações da função *desirability* para cada variável dependente. Os valores alvo (baixo, médio e alto) adotados foram estabelecidos a partir dos valores das respostas encontradas nas n observações. Os valores de *desirability* para os valores alvo foram restritos ao intervalo $[0, 1]$, onde zero significa um valor inaceitável, e 1 (um) o valor mais desejável. Adotaram-se os expoentes $s = t = 1$, para que a função *desirability* variasse linearmente. Usou-se uma grade com 60 pontos em cada um dos três fatores, o que implicou que os valores das respostas e suas correspondentes *desirabilities* tenham sido calculadas em 216.000 combinações de níveis dos fatores.

Utilizou-se o software Statistica™ 13.3 (TIBCO SOFTWARE INC, 2017) para realizar a otimização, com restrições, das variáveis de resposta. Selecionou-se a opção “No valor ideal” para definir o nível atual de cada variável preditora para o valor determinado pela otimização da *desirability* de resposta. Foi selecionada também a opção “*desirability* ideal nos pontos exatos da grade”. Este método pesquisa exaustivamente todas as combinações especificadas de níveis das variáveis predictoras para a combinação, produzindo a *desirability* de resposta global ideal.

Tabela 50 - Configurações da função *desirability* para cada variável dependente.

Variável	Valor baixo	Valor de <i>desirability</i> _{médio}	Valor médio	Valor de <i>desirability</i> _{alto}	Valor alto	Valor de <i>desirability</i> _s	t
Remoção de DQO (%)	4,95	0,00	12,80	0,88	20,64	1,00	1,00
Remoção de cor (%)	39,47	0,00	68,16	0,88	96,84	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

A abordagem da função *desirability* para a otimização do processo UV/H₂O₂ com respostas múltiplas permitiu encontrar o conjunto de condições que produz a eficiência mais desejável para remoção de DQO e cor, simultaneamente, atingindo 20,62 % e 89,35 %, contra 20,64% e 96,84% encontradas nos níveis dos fatores que conduziram às melhores respostas individuais no Planejamento Box-

Behnken, respectivamente, alcançando o valor de *desirability* global igual a 0,98, conforme demonstrado na Figura 47. Para tanto, as condições operacionais que levam ao ótimo das respostas devem ser: pH igual a 2,6, Fator ($[H_2O_2]/DQO$) correspondente a 1,35 e potência da lâmpada de 400 W.

As configurações de fatores atuais e respostas previstas pela função *desirability*, e os níveis dos fatores que conduziram às melhores respostas individuais no planejamento fatorial constam da Tabela 51. Restou demonstrado que a configuração gerada pela função *desirability* global (*D*), embora diferente das experimentadas no planejamento Box-Behnken, gerou uma resposta de remoção de DQO da mesma ordem de grandeza, com uma diminuição da eficiência de remoção de cor relativamente pequena.

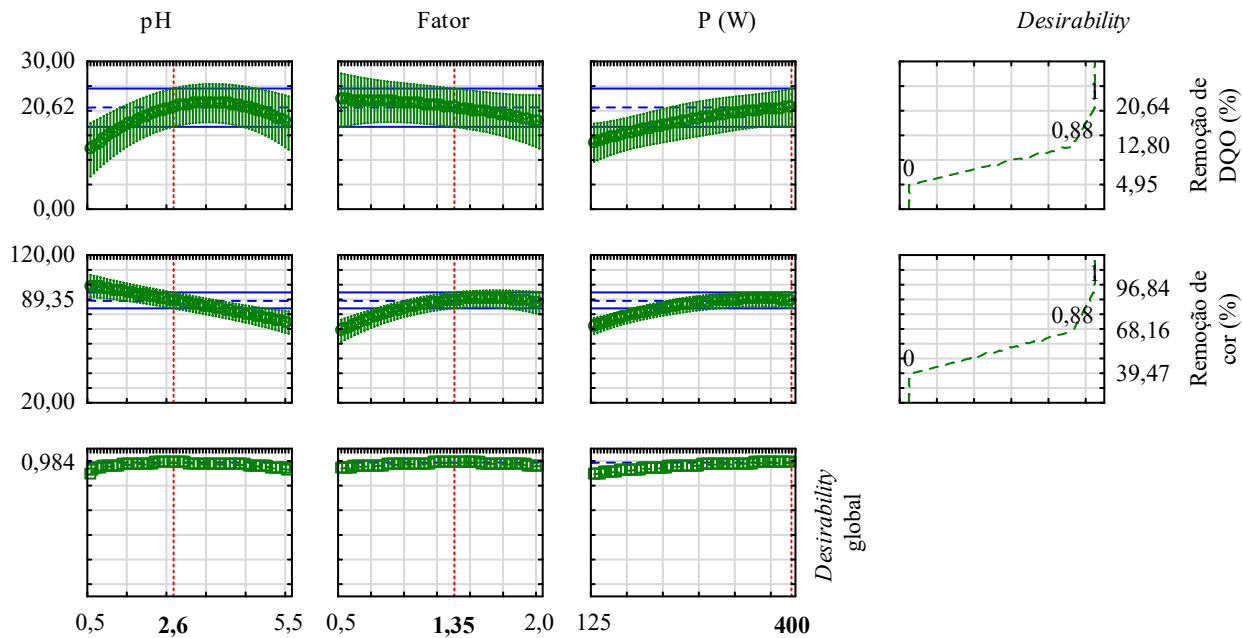
Tabela 51 - Respostas previstas no nível atual de cada fator na função *desirability* global e nas melhores configurações do planejamento Box-Behnken.

Nível dos fatores			Respostas previstas		Valor de <i>desirability</i> global (D)
pH	Fator	P (W)	Remoção de DQO (%)	Remoção de cor (%)	
2,6	1,35	400	20,62	89,35	0,984
					Melhor resposta PBB
3,0	0,50	400	20,64	69,21	DQO
0,5	2,00	250	7,33	96,84	Cor

PBB: Planejamento Box-Behnken.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Perfis para valores preditos e *desirability*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

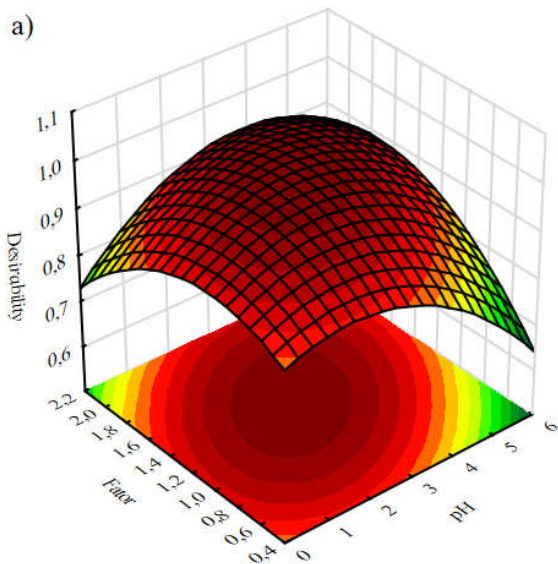
A *desirability* global D também pode ser representada graficamente para o espaço experimental, calculando vários valores para D usando as *desirabilitys* individuais $d_i(\hat{y}_i)$ para todas as respostas para um número alto de combinação de níveis de fator (uma grade) (CANDIOTI *et al.*, 2014). A função *desirability* global geralmente encontra mais de uma combinação de níveis de fator onde as respostas são aceitáveis, e são representadas como um topo achatado na superfície da plotagem D . Nestes casos, pode-se afirmar que a otimização gerou uma solução robusta (KARATAPANIS *et al.*, 2011).

Para ajustar os gráficos das superfícies de resposta e de curvas de nível da função *desirability* global (D) foi selecionado o método de ajuste quadrático. A Figura 48 mostra um gráfico 3D da função *desirability* global $D(x)$ e a Figura 49 o gráfico de curvas de nível para a mesma função. Ambos os gráficos foram obtidos neste trabalho para um dado par de fatores (Fator, pH), (P, pH) e (P, Fator), mantendo o outro fixo em seu valor de função global ótima (D). Essas representações foram parciais, porque um dos três fatores deveria permanecer constante.

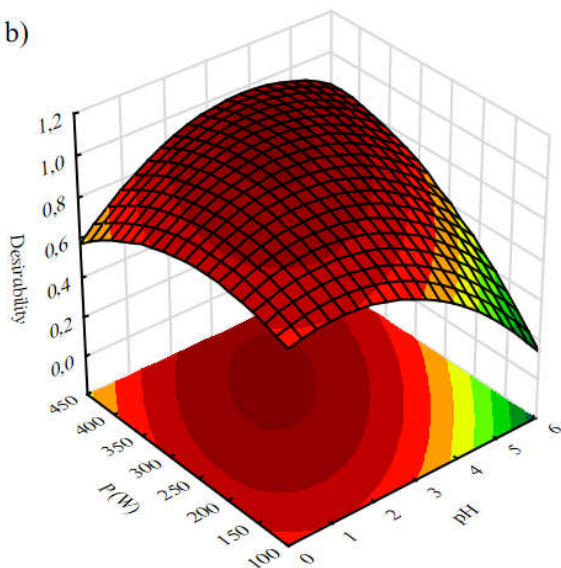
Verificou-se que a função $D(x)$ é relativamente "plana" na vizinhança próxima da solução ótima (x^*), indicando que pequenas variações em torno das variáveis independentes são previstas para não alterar drasticamente a *desirability* global. Assim, podemos concluir pela sua robustez, ou seja, a região correspondente às soluções ótimas não é muito sensível a pequenas mudanças acidentais nos fatores analisados.

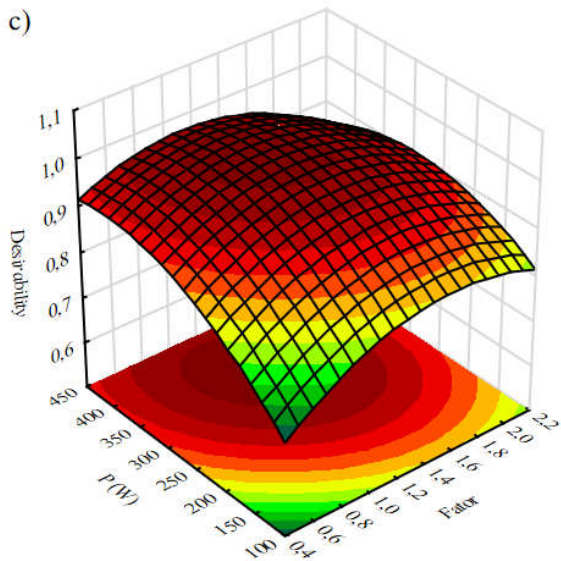
Figura 48 - Superfície de resposta para a função *desirability* global (D) para os modelos de remoção de DQO e cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.

a)



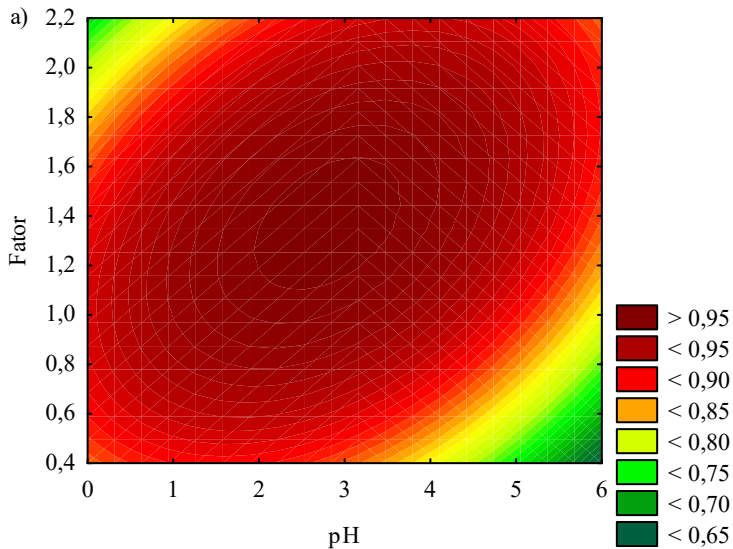
b)

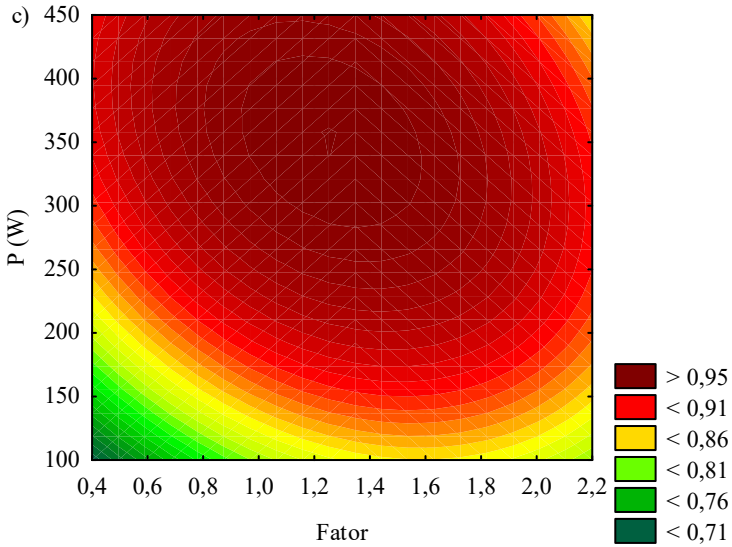
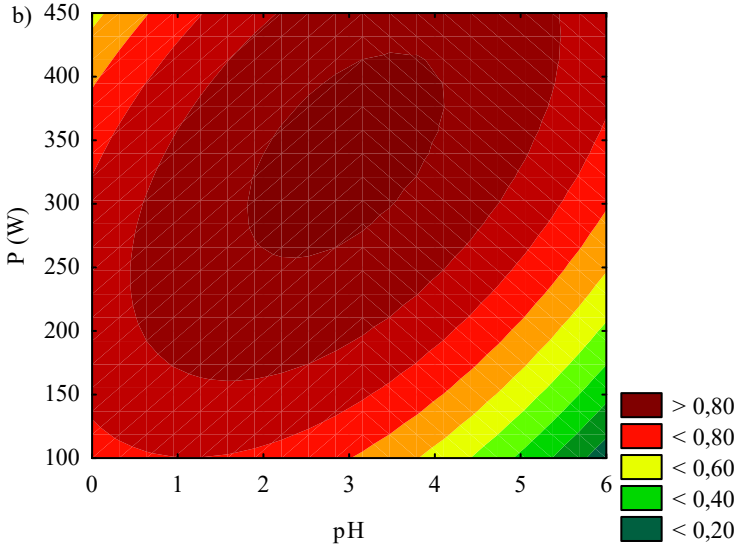




Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Curvas de nível para a função *desirability* global (D) para os modelos de remoção de DQO e cor como função de: a) Fator e pH; b) P (W) e pH; e P (W) e Fator.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Cinéticas dos modelos de regressão de remoção de cor e DQO do efluente das LA após o POA UV/H₂O₂

Em altas concentrações de compostos orgânicos, destacam-se as substâncias húmicas causadoras da cor, a penetração de fótons que entram na solução diminui, conseqüentemente diminuindo a concentração de radicais hidroxila. Uma interpretação quantitativa adicional dos resultados de otimização obtidos requer um modelo cinético. Para tanto, foram realizados novos experimentos para a construção deste modelo.

As cinéticas de descoloração e mineralização do processo UV/H₂O₂ nas condições ótimas dos parâmetros pH, Fator ([H₂O₂]/DQO) e potência da lâmpada (2,6, 1,35 e 400 W, nessa ordem), estabelecidas pela função *desirability* global, tem seus resultados apresentados nas tabelas 52 e 53, respectivamente.

Tabela 52 - Dados experimentais da cinética de remoção de cor.

Tempo (min)	Cor (uH)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0 ^a	1140	1140	1140	1140	0	0,00
5	261	246	243	250	10	78,07
10	164	132	154	150	16	86,84
15	124	89	100	104	18	90,88
30	53	38	35	42	10	96,32
60	8	5	12	8	4	99,30
90	7	4	3	5	2	99,56
120	7	4	1	4	3	99,65

^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 53 - Dados experimentais da cinética de remoção de DQO.

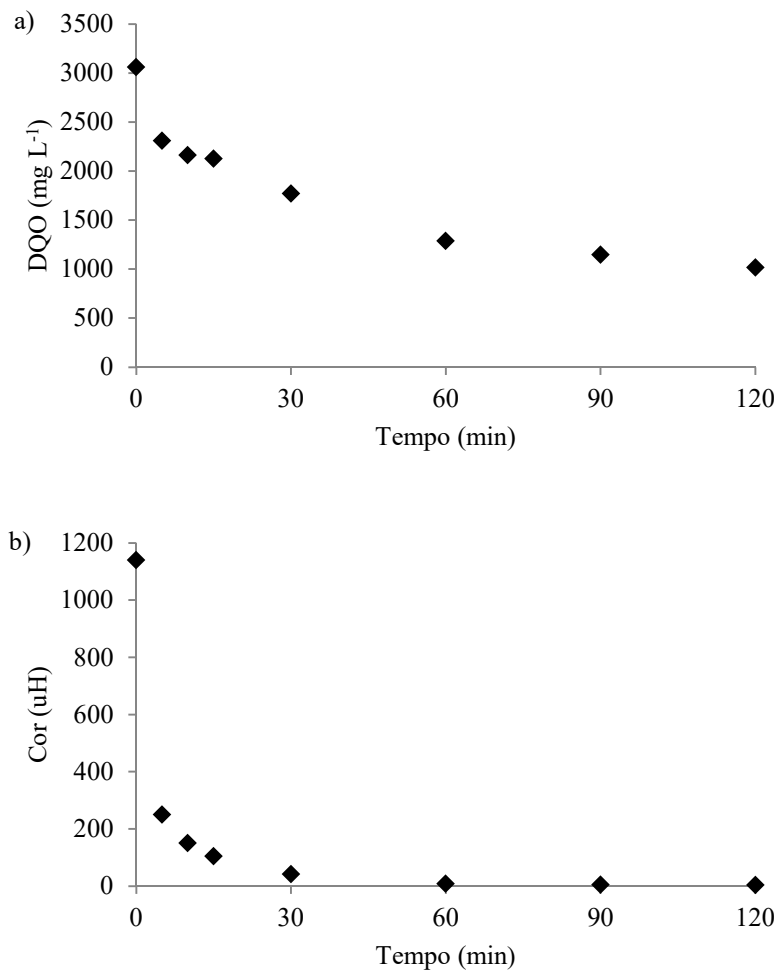
Tempo (min)	DQO (mg L ⁻¹)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0 ^a	3060	3060	3060	3060	0	0,00
5	2350	2357	2224	2310	75	24,51
10	2164	2142	2181	2162	19	29,35
15	2221	2036	2117	2125	93	30,56
30	1868	1727	1714	1769	86	42,19
60	1370	1199	1294	1288	86	57,91
90	1212	1093	1137	1148	60	62,48
120	1057	965	1022	1015	46	66,83

^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto a remoção de DQO, a Figura 50(a) demonstra que 30,56% da DQO foi removida durante os 15 minutos iniciais, quase a metade dos 66,83% de remoção alcançados aos 120 minutos, evidenciando assim a presença de matéria orgânica recalcitrante no lixiviado pré-tratado biologicamente nas lagoas anaeróbias. Confirma-se aqui o alto potencial do sistema UV/H₂O₂ para remoção da DQO recalcitrante (PACHECO; PERALTA-ZAMORA, 2004).

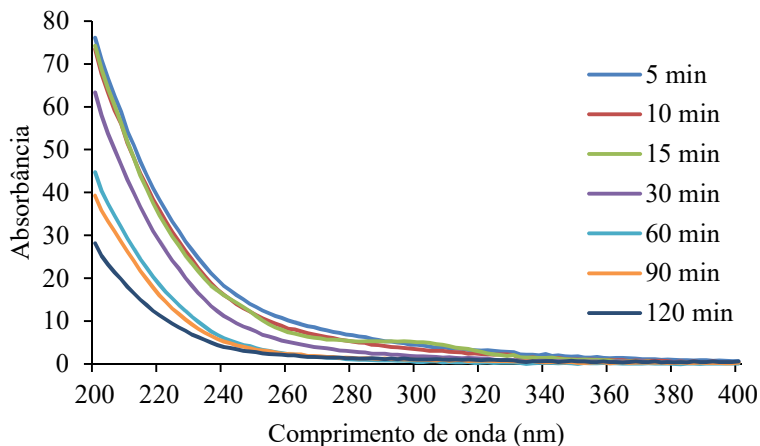
Figura 50 - Cinética de remoção da DQO (a) e cor (b) do efluente das lagoas de estabilização submetido ao processo UV/H₂O₂ otimizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 51 apresenta o perfil da absorvância do lixiviado das lagoas anaeróbias em função do tempo de reação do processo UV/H₂O₂ no comprimento de onda da luz ultravioleta. Fica evidente a redução progressiva da absorvância em todos os comprimentos de onda com o aumento do tempo de exposição da amostra.

Figura 51 - Absorbância do lixiviado das lagoas anaeróbias em função do tempo de reação do processo UV/H₂O₂ no espectro de $\lambda = 0-400$ nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 50 (b) explicita que quase a totalidade da cor é suprimida exponencialmente no intervalo de tempo de até 30 minutos, alcançando 96,32% de remoção e um valor médio absoluto de 42 ± 8 uH. A continuidade da reação até 120 minutos conduziu ao resultado de 4 ± 2 uH, o que corresponde a 99,65% de eficiência. Todavia, aos 60 minutos, o processo já conferiu 8 ± 3 uH de cor, o que corresponde a metade do valor máximo previsto no padrão organoléptico de potabilidade de água para cor aparente previsto pelo Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2017).

A Figura 52 ilustra o significado dos valores alcançados. Assim, restou comprovado que o processo UV/H₂O₂ é altamente eficaz na remoção de cor de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em lagoas de estabilização.

Figura 52 - Cor observada do efluente das lagoas de estabilização submetido ao processo UV/H₂O₂ otimizado na corrida cinética.



Observação: A amostra $t = 0$ não foi submetida ao processo UV/H₂O₂.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A legislação ambiental brasileira não estabelece valores padrões de DQO e cor para lançamento de efluentes em corpos receptores; Todavia, determina que o lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, no qual é vedado este lançamento, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para a respectiva classe (BRASIL, 2011). O corpo de água receptor do lixiviado do aterro sanitário deste estudo pertence a classe 2, para a qual o parâmetro DQO não consta, mas que prevê como uma das condições de qualidade de água o limite de cor de até 75 mg Pt L⁻¹ (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008). Considerando que o valor da cor alcançado no tempo de reação igual a 30 minutos foi substancialmente inferior ao limite legal, optou-se por construir um modelo de regressão cinético para cor e DQO utilizando os tempos iguais a 0, 5, 10, 15 e 30 minutos.

A Figura 50 apresenta um diagrama de dispersão dos valores brutos das variáveis dependentes remoção de cor e DQO nos experimentos. Nestes diagramas a não linearidade dos modelos de regressão foi identificada, confirmando estudo de Lopez-Lopez *et al.* (2015). Como a concentração de H₂O₂ está em excesso, pela hipótese pseudo-estacionária (isto é, a concentração de radical hidroxila pode ser considerada constante na presença de excesso de peróxido de hidrogênio na faixa de reação), a principal via cinética de degradação de compostos orgânicos pode ser simplificada em um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 47) (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004; NEAMTU *et al.*, 2002; TUHKANEN, 2004).

As reações de primeira ordem são aquelas nas quais a taxa de reação é proporcional à concentração do reagente. Em assim sendo, num reator em batelada, como o utilizado, a taxa de mudança da concentração C do reagente é proporcional à concentração deste reagente num dado instante. Admitindo-se uma reação em que o

reagente esteja sendo removido, tem-se uma reação da seguinte forma (VON SPERLING, 1996):

$$-\frac{dC}{dt} = k C \quad (47)$$

onde C representa a concentração dos compostos corantes, k (s^{-1}) a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e t o tempo de exposição.

A integração da Equação 47, tendo $C = C_0$ em $t = 0$, conduz a Equação 48:

$$C = C_0 e^{-k.t} \quad (48)$$

É desejável estabelecer um modelo de regressão para a cinética do processo UV/H₂O₂ cujos parâmetros possam ser facilmente estimados. Um modelo probabilístico que relacione Y a x é intrinsecamente linear se, por meio de uma transformação em Y e/ou em x, puder reduzir-se a um modelo probabilístico linear $Y' = \beta_0 + \beta_1 x' + \epsilon'$. Isto pode ser feito a partir de uma função intrinsecamente linear comum expressa por $y = \alpha + \beta \cdot \ln(x)$, onde o modelo correspondente é dado por $Y = \alpha + \beta \ln(x) + \epsilon$, de modo que $x' = \ln(x)$ lineariza imediatamente o modelo na forma $Y = \alpha + \beta x' + \epsilon$ (DEVORE, 2011). Configurando o valor da intercepta para zero, temos então $Y = \beta x' + \epsilon$. Aplicando esta transformação à Equação 48, detalhada pelas equações 49 e 50, obteve-se à Equação 51.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k.t} \quad (49)$$

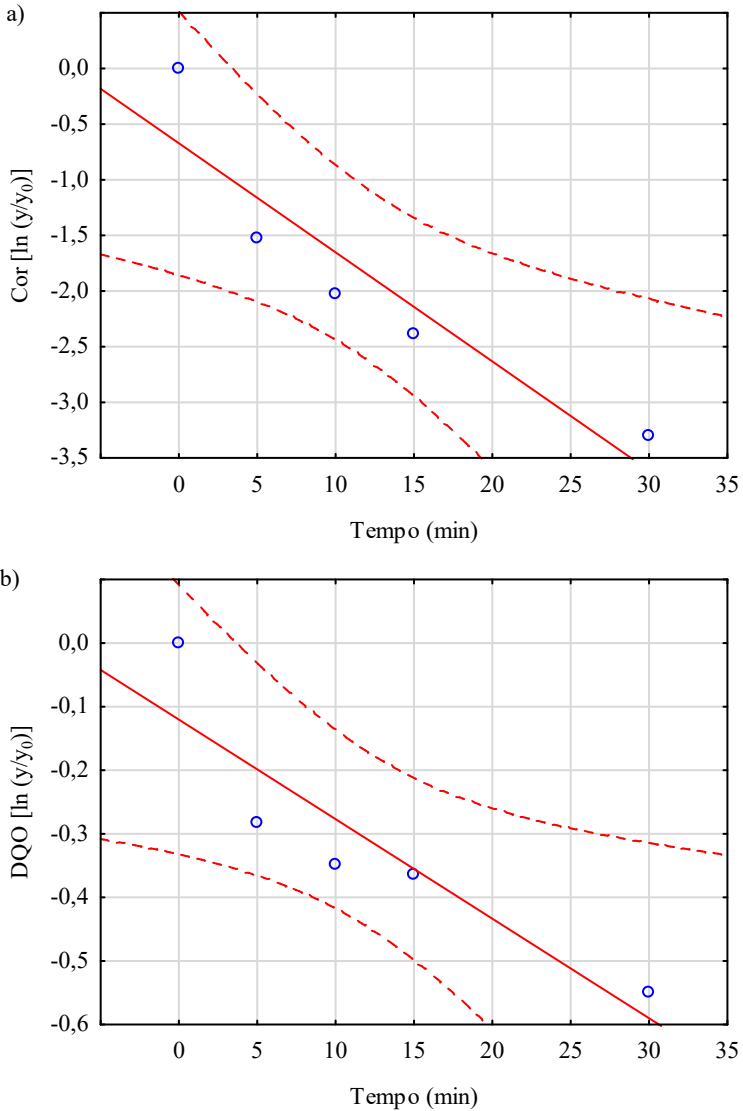
$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = \ln[e^{-k.t}] \quad (50)$$

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = -k.t \quad (51)$$

A reação de primeira ordem pode ser confirmada pela linearidade dos pontos obtidos pela plotagem do gráfico $\ln \left[\frac{C}{C_0} \right]$ em função do tempo (NAGEL-HASSEMER, 2006). A Figura 53 apresenta a dispersão dos pontos com a variável transformada $y' = \ln \left[\frac{C}{C_0} \right]$, demonstrando forte correlação linear entre as variáveis aleatórias ($r_{\text{cor}} = 0,9234$; $r_{\text{DQO}} =$

0,9066) dentro de um intervalo de confiança de 95%, e indicando que a transformação recíproca é apropriada.

Figura 53 - Gráfico da cinética de remoção observada para a) cor e b) DQO.



r_{cor} : 0,9234; r : 0,9066; Intervalo de confiança: 0,95.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante desta confirmação, procedeu-se a regressão linear a partir dos dados experimentais apresentados nas tabelas 52 e 53. As tabelas 54 e 55 apresentam as planilhas de resumo das regressões para as variáveis dependentes cor e DQO, respectivamente, ondem constam o coeficiente de ponderação não padronizado (b), o erro padrão e a significância estatística de cada modelo. Para aplicar a equação de regressão a novas observações, ou seja, para calcular os valores previstos (na métrica / escala das variáveis originais), usa-se o coeficiente angular b . Visto que b (inclinação) = $-k$ temos que as constantes de velocidade k da reação de remoção de cor é igual a $0,1303 \text{ s}^{-1}$ e da reação de remoção de DQO é $0,0214$.

Tabela 54 - Resumo da regressão para remoção de cor [$\ln (y/y_0)$].

Fator	b	Erro padrão de b	$t(4)$	p -valor
Tempo (min)	-0,130254	0,019176	-6,79269	0,002453

b: Coeficiente de ponderação não padronizado; t : Teste t-student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 55 - Resumo da regressão para remoção de DQO [$\ln (y/y_0)$].

Fator	b	Erro padrão de b	$t(4)$	p -valor
Tempo (min)	-0,021431	0,003431	-6,24613	0,003349

b: Coeficiente de ponderação não padronizado; t : Teste t-student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, o modelo ajustado de regressão para remoção da cor e da DQO em função do tempo, nas condições ótimas estabelecidas pela função *desirability*, estão apresentadas nesta ordem nas equações 52 e 53.

$$y'_{cor} = -0,130254 x \quad (52)$$

$$y'_{DQO} = -0,021431 x \quad (53)$$

As análises de variância também foram realizadas para as respostas e estão apresentadas nas tabelas 56 e 57. A ANOVA indicou que a variável tempo de reação foi significativa e desempenhou papel importante tanto na descoloração quanto na mineralização do lixiviado

pele tratamento UV/H₂O₂. O *F-valor*, *Gl* (graus de liberdade) e o *p-valor* resultante são usados como um *F-teste* global da relação entre a variável dependente e a variável independente (TIBCO SOFTWARE INC, 2017). Os *F-valores* de 46,14 e 39,01 implicam que os modelos cinéticos são significativos para remoção de cor e DQO e existem somente uma chance de 0,25% e de 0,33%, respectivamente, de que o *F-valor* dos modelos possa ocorrer devido ao ruído.

Tabela 56 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de cor [ln (y/y₀)].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	21,2076	1	21,2076	46,14	0,0025
Resíduos	1,8385	4	0,4596		
Total	23,0461				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 57 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de DQO [ln (y/y₀)].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	0,5741	1	0,5741	39,01	0,0033
Resíduos	0,0589	4	0,0147		
Total	0,6330				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados estatísticos do modelo de remoção de cor e DQO estão resumidos na Tabela 58. Eles mostram uma alta confiabilidade na estimativa da eficiência de remoção de cor ($R^2 = 0,9202$) e DQO ($R^2 = 0,9070$), o que significa que os modelos, nesta ordem, explicam 92,02% e 90,70% da variabilidade dos dados. Um alto coeficiente de R^2 garante um ajuste satisfatório do modelo linear aos dados experimentais (MOHAJERI *et al.*, 2010).

Os resultados também demonstram que os modelos de remoção de cor e DQO para a variável independente tempo foram significativos no nível de confiança de 5%, uma vez que o valor de p_{cor} (0,002) e p_{DQO} (0,003) foram bem menor do que 0,05. Os R-Quadrados Preditos de 0,9202 e 0,9070 estão em boa concordância com os R-Quadrados

Ajustados de 0,9003 e 0,8838, que leva em consideração o número de graus de liberdade. Ele é ajustado dividindo a soma dos quadrados dos erros e a soma dos quadrados total pelo seu respectivo grau de liberdade (TIBCO SOFTWARE INC, 2017).

O erro padrão de estimativa observado foi pequeno nos modelos cinéticos de remoção de cor e DQO, correspondendo a 0,67796 e 0,121310, relativamente. O erro padrão de estimativa mede a dispersão dos valores observados sobre a linha de regressão, sendo uma medida útil da precisão da estimação para os coeficientes de regressão. Erros-padrão pequenos implicam em boa precisão (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

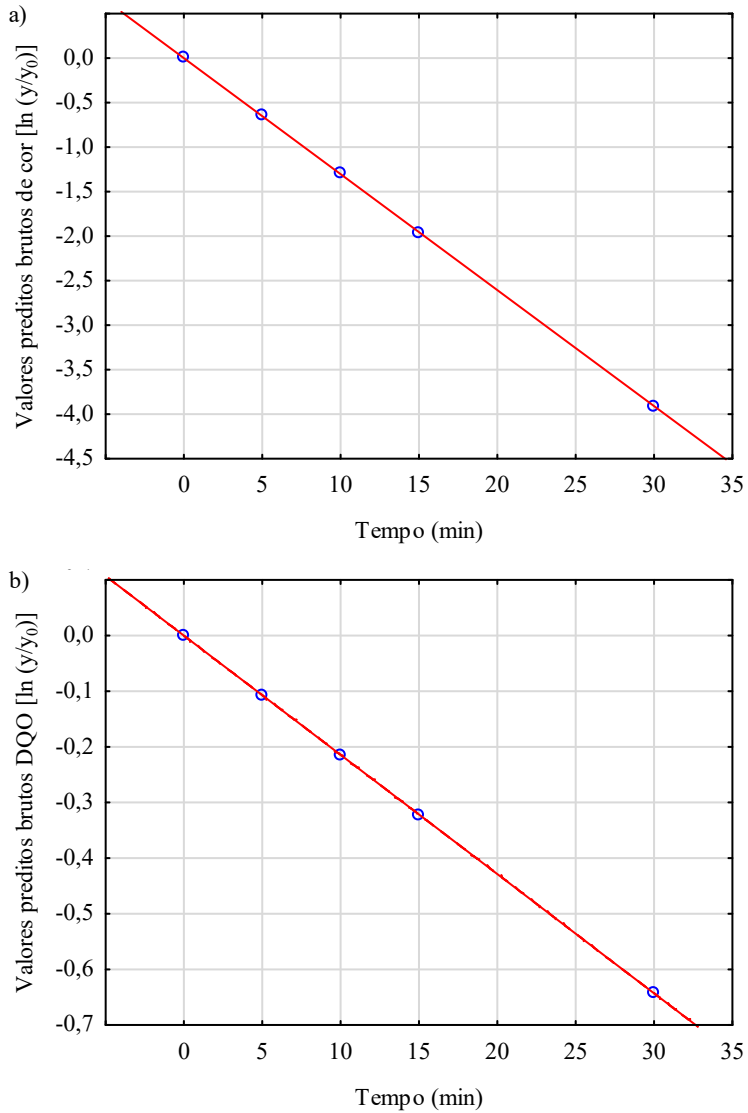
Tabela 58 - Estatísticas resumidas da análise de regressão da cinética de remoção de cor e DQO.

Estatística	Remoção de cor	Remoção de DQO
R	0,9593	0,9524
R ²	0,9202	0,9070
R ² ajustado	0,9003	0,8838
F(1,4)	46,1407	39,0141
p	0,002453	0,003349
Erro padrão da estimativa	0,67796	0,121310

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de saída da cor e DQO, em termos de $[\ln (y/y_0)]$ para os modelos ajustados de regressão (Figura 54), expressos pelas Equações 52 e 53, apresentaram uma correlação linear perfeita (R: -1,0000) entre as variáveis aleatórias.

Figura 54 - Gráficos dos valores preditos brutos das cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.

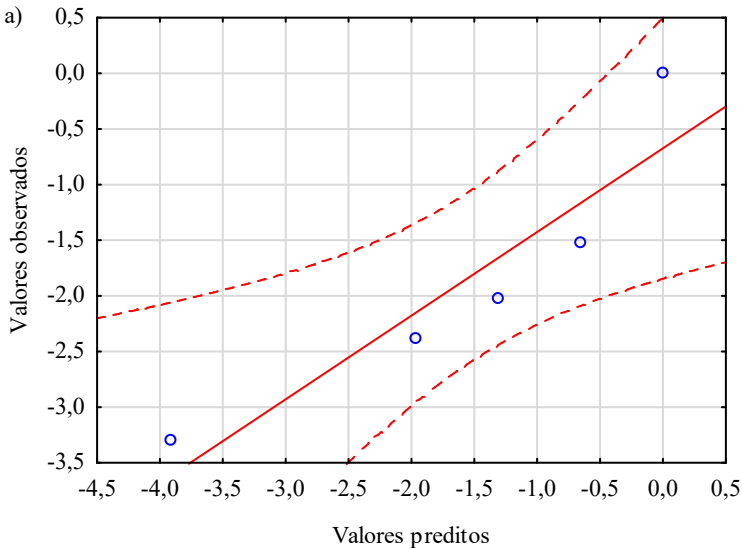


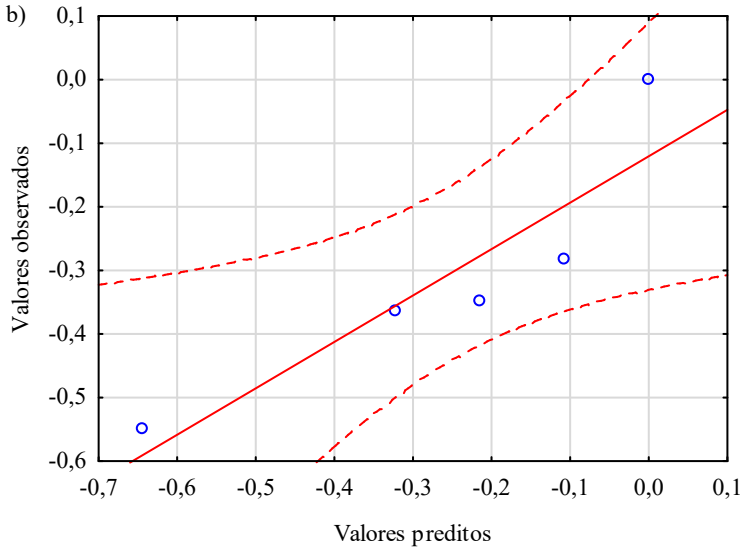
R: -1,0000.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos dos valores preditos *versus* valores observados das cinéticas de remoção de cor e DQO (Figura 55) demonstraram que existe uma correlação linear e positiva, com pequena dispersão em torno da linha reta, em ambos os casos. Os gráficos apontaram também que o intervalo de tempo escolhido é eficaz na previsão das respostas dentro do intervalo de confiança de 95%, ou seja, o modelo é eficaz para fazer previsões. Além disso, estes gráficos indicaram que não existe nenhuma resposta observada para a qual o valor previsto esteja extremamente longe da marca. Confirmou-se, assim, que os modelos cinéticos propostos descrevem bem os dados experimentais.

Figura 55 - Gráficos dos valores preditos *versus* valores observados das cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.





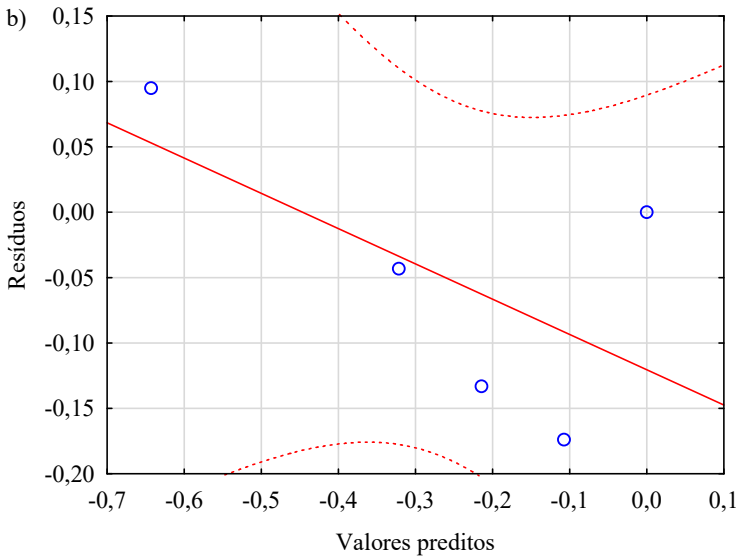
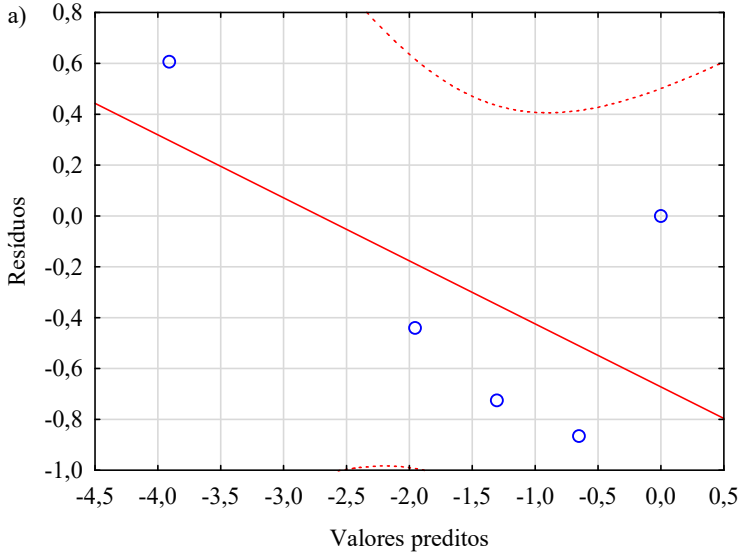
Intervalo de confiança: 0,95.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para verificar a adequação dos modelos de regressão se procedeu a análise residual. Para tanto, foi feito o uso de métodos gráficos para verificar a validade e utilidade dos modelos de remoção de cor e DQO, principalmente por meio de gráficos de resíduos.

Os gráficos dos resíduos dos modelos transformados *versus* as respostas preditas são mostrados na Figura 56. Estes gráficos produziram uma distribuição de pontos aleatoriamente dispersos em torno do zero, independentemente do tamanho do valor ajustado, ou seja, não existe uma tendência a resíduos absolutos mais elevados à medida que o valor das respostas aumenta. Portanto, o gráfico não revela nenhum problema sério em relação a desigualdade de variância nos modelos.

Figura 56 - Gráficos dos resíduos *versus* os valores preditos para os modelos de cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.



Intervalo de confiança: 0,95.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de probabilidade normal dos resíduos brutos (Figura 57) produziram linhas aproximadamente retas, indicando que os pontos (resíduos) vieram de distribuições normais, e que os modelos transformados das cinéticas de remoção de cor e DQO são adequados.

Figura 57 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos de regressão para as cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO.

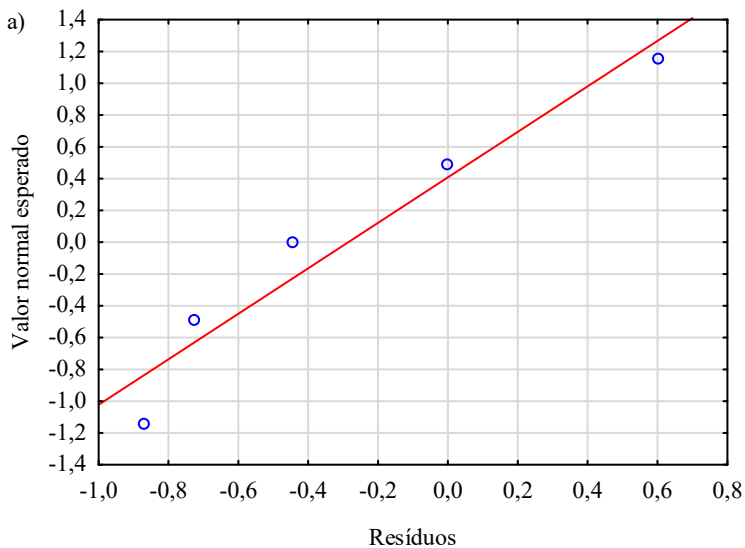
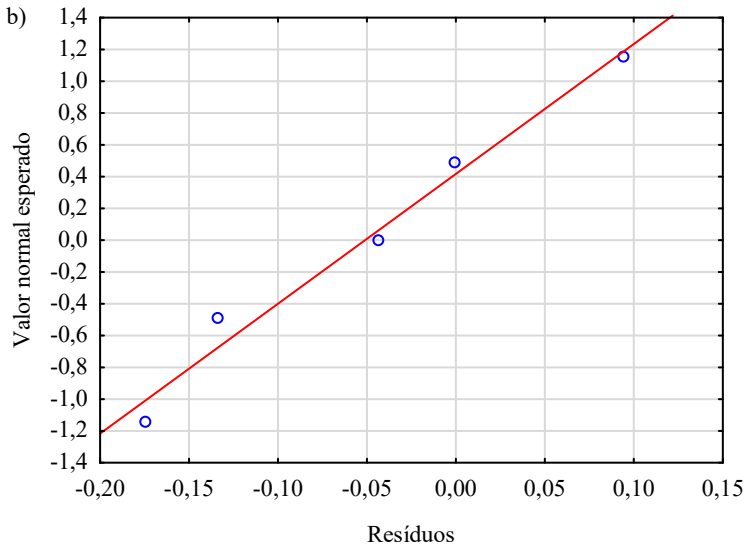


Figura 57 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos de regressão para as cinéticas de remoção de a) cor e b) DQO (Continuação).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos residuais não revelam violações importantes das premissas fundamentais. Portanto, a análise dos resíduos nos permitiu concluir que nossas suposições experimentais são razoáveis e que o modelo de regressão escolhido para as cinéticas de remoção de cor e DQO são apropriados.

4.2.5 Otimização e validação dos experimentos

No item 4.2.3 a otimização numérica multicritério foi utilizada para determinar os parâmetros ótimos do processo para mineralização e descoloração máximas do lixiviado. Com base nas funções de superfície de resposta e *desirability* de Derringer (DERRINGER; SUICH, 1980), foram obtidas as condições ótimas para remoção de DQO e cor. Para tanto, todas as variáveis foram direcionadas para o intervalo onde as remoções de DQO e cor foram maximizadas. Desenvolveu-se, então, um modelo de regressão cinético para a remoção de cor e DQO, de forma a identificar o tempo de reação do processo UV/H₂O₂ necessário para

atingir um determinado grau de remoção ou um valor absoluto destes parâmetros.

O corpo receptor onde o efluente será lançado está enquadrado como classe 2, cujo limite de cor é 75 mg Pt L⁻¹ (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008). Considerando as contribuições naturais e de outros efluentes de origem antrópica na respectiva bacia hidrográfica, estabeleceu-se como padrão de lançamento para o efluente tratado o equivalente a 50% do referido limite, o que equivale ao valor de cor de 37,5 mg Pt L⁻¹. Para tanto, com base na Equação 52, o sistema em batelada necessita operar nas condições ótimas dos parâmetros pH, Fator ([H₂O₂]/DQO) e potência da lâmpada (2,6, 1,35 e 400 W, respectivamente) durante 26 minutos, com valor predito de 38,6 mg Pt L⁻¹.

A fim de confirmar a precisão dos modelos preditos e a confiabilidade da combinação ótima, experimentos adicionais foram realizados nas condições ótimas durante 26 minutos. A Tabela 59 mostra os valores médios obtidos e respectivos desvios dos parâmetros analisados. O valor médio experimental da cor encontrado foi de 37,5 ± 0,7 uH₂ concordando bem com o valor predito (38,6 ± 0,7 uH). A DQO observada experimentalmente também apresentou ótima concordância com o valor esperado, 1873 ± 78 mg L⁻¹, frente a 1753 mg L⁻¹, respectivamente.

O baixo erro entre os valores experimentais e preditos indicam boa concordância dos resultados obtidos a partir dos modelos e experimentos. Estes resultados confirmam que a Metodologia de Superfície de Resposta integrada ao Planejamento Box-Behnken é uma ferramenta poderosa para otimizar as condições operacionais do processo UV/H₂O₂ para remoção de cor e DQO de lixiviado de aterro sanitário pre-tratado biologicamente em lagoas de estabilização.

O POA UV/H₂O₂ contribuiu significativamente para a remoção da cor e da DQO recalcitrante deste efluente, 96,34% e 38,79%, respectivamente. Em relação a remoção de poluentes orgânicos, além da DQO, obteve-se eficiências médias de remoção de 36,02% de COT e 78,77 % de DBO. Considerando o valor da DBO do lixiviado bruto, o sistema combinado Lagoas Anaeróbias + UV/H₂O₂ proporcionou a remoção de 91,61% deste parâmetro, atendendo plenamente ao padrão legal de lançamento de efluentes em corpos d'água, que prevê remoção mínima de 80% (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009).

Dependendo das propriedades da matéria orgânica natural (MON) para uma determinada água, o POA UV/H₂O₂ pode causar sua oxidação parcial, levando à formação de compostos biodegradáveis. A

oxidação parcial da MON leva à abertura do anel de estruturas aromáticas, clivagem de estruturas de carbono conjugadas de dupla ligação e redução no grau de substituição aromática. O POA UV/H₂O₂ reage preferencialmente com frações hidrofóbicas da MON levando à formação de produtos hidrofílicos. O tratamento oxida a MON recalcitrante em compostos mais rapidamente biodegradáveis com aumentos significativos nas concentrações de formaldeído e acetaldeído (SARATHY; MOHSENI, 2009).

A absorvância ($\lambda = 280$ nm) apresentou grande decaimento, da ordem de 77,27%. A absorvância no comprimento de onda de 280 nm está associada à presença de aminoácidos aromáticos (BAYNES; DOMINICZAK, 2015) que indicam a presença de soluções de proteínas (CHANG, 2010), compostos aromáticos derivados da lignina (BARROS; NOZAKI, 2002) e de alguns corantes (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012), dentre outras substâncias. Houve aumento de 22,23 % na concentração de sólidos totais, devido à reação de oxidação (MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013). Todavia, este aumento só foi significativo na fração dissolvida, que correspondeu 99,26% dos sólidos totais. Este fenômeno condiz com o observado na Figura 58, onde se verificou que 51% dos maiores valores de absorvância se encontram no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 218 nm, o mesmo intervalo onde ocorreu o aumento relativo da absorvância após o processo UV/H₂O₂ otimizado. Observou-se ainda a redução de 86,84% da turbidez, alcançando $17,9 \pm 8,5$ NTU, valor substancialmente baixo quando comparado ao limite de turbidez previsto para a classe 2 (≤ 100 NTU) em que está enquadrado o corpo d'água receptor.

O processo UV/H₂O₂ apresentou bom desempenho para a remoção de Fósforo (P), alcançando 67,22% de eficiência e concentração de $5,9 \pm 2,5$ mg L⁻¹; Considerando um desvio padrão, o efluente atenderia ao padrão de lançamento em trechos de lagoas, lagunas e estuários. Se considerada a concentração de P no lixiviado bruto de 20 mg L⁻¹ (Tabela 42), a eficiência do sistema combinado atingiu 70,5% de remoção de Fósforo. A eutrofização causada pelo fósforo continua sendo um problema nos cursos d'água em todo o mundo. Altos níveis de P podem alterar significativamente os ecossistemas, alterando a composição e diversidade de espécies. A maioria das tecnologias de tratamento de P atuais não pode remover adequadamente formas recalcitrantes de fósforo da coluna de água. O POA UV/H₂O₂ é capaz de converter de forma consistente o P-recalcitrante em P reativo solúvel (análogo ao fosfato biologicamente disponível) em águas naturais e sintéticas (SINDELAR *et al.*, 2016).

Estudo de Liu *et al.* (2013) também demonstrou que o processo de UV/H₂O₂ pode efetivamente oxidar hipofosfito e fosfito em águas residuais sintetizadas e reais. Observaram-se raros estudos publicados sobre remoção de fósforo de efluentes utilizando POA UV/H₂O₂.

Dentre os metais que foram analisados na amostra original das lagoas de estabilização (Tabela 42), somente foram detectados Ferro e Manganês, os quais permaneceram no efluente após o processo UV/H₂O₂, todavia em concentrações que atendem aos padrões legais de lançamento de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009).

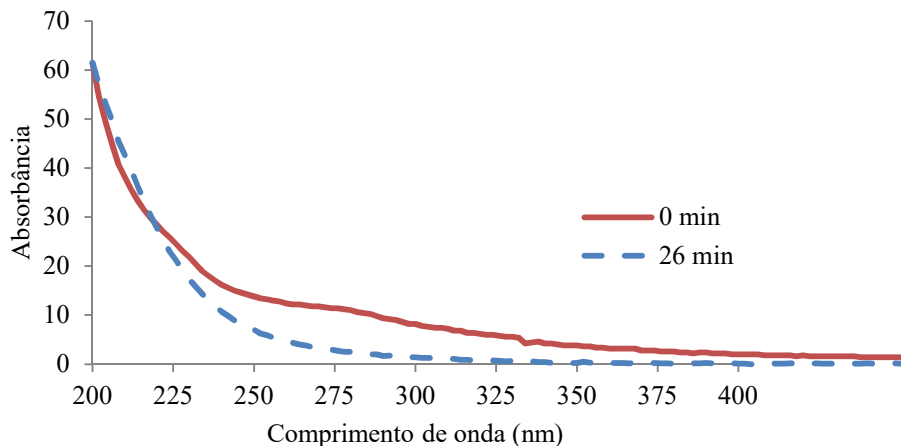
Tabela 59 - Caracterização do efluente das lagoas de estabilização e pós-processo UV/H₂O₂ otimizado (Tempo = 26 min).

Parâmetros	Unidade	Lagoas anaeróbias	UV/H ₂ O ₂	
			Média	DP
pH		8,5	2,8	0,1
Condutividade	(mS cm ⁻¹)	13,75	22,94	13,56
Redox	(mV)	-36,6	532,3	2,7
Turbidez	(NTU)	136	17,9	8,5
Cor verdadeira	(uH)	1140	37,5	0,7
Absorbância ^(a)		11	2,500	0,661
ST	(mg L ⁻¹)	7719	9435	679
SST	(mg L ⁻¹)	63	71	23
SDT	(mg L ⁻¹)	7656	9365	665
DBO	(mg L ⁻¹)	942	200	68
DQO	(mg L ⁻¹)	3060	1873	78
COD	(mg L ⁻¹)	653	419	51
COT	(mg L ⁻¹)	658	421	51
P	(mg L ⁻¹)	18	5,9	2,5
NTK	(mg L ⁻¹)	859	799	13
N-NH ₃	(mg L ⁻¹)	824	758	8
CH ₃ COO ⁻	(mg L ⁻¹)	2326	1305	378
Cl ⁻	(mg L ⁻¹)	2260	3702	645
NO ₃ ⁻	(mg L ⁻¹)	49,9	36	5
SO ₄ ²⁻	(mg L ⁻¹)	116	13797	4130
PO ₄ ³⁻	(mg L ⁻¹)	55,5	43	9
CaCO ₃ ^(b)	(mg L ⁻¹)	4800	333	231
Fe	(mg L ⁻¹)	4,36	7,91	3,96
Mn	(mg L ⁻¹)	0,11	0,22	0,16

^(a) $\lambda = 280 \text{ nm}$; ^(b) Alcalinidade; uH - Unidade Hazen; DP - Desvio padrão; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; COD - Carbono orgânico dissolvido; COT - Carbono orgânico total. n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 - Absorbância do lixiviado pré-tratado nas lagoas de estabilização antes e após o processo UV/H₂O₂ otimizado.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.6 Avaliação ecotoxicológica

A composição do lixiviado também pode ser caracterizada por diferentes testes toxicológicos, que fornecem informações indiretas sobre o conteúdo de poluentes que podem ser prejudiciais a uma classe de organismos (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Experimentos desenvolvidos por Kalčíková *et al.* (2011) confirmaram que testes de toxicidade devem ser aplicados para uma avaliação mais abrangente do tratamento de lixiviados do aterro sanitário e para uma avaliação confiável do impacto ambiental subsequente do lixiviado tratado.

A toxicidade dos poluentes varia em função do tempo e de suas características, podendo ser dividida em efeitos agudos e crônicos. Os efeitos agudos são causados por rápidas exposições a altas concentrações de poluentes. São os efeitos mais perigosos, podendo causar graves desordens fisiológicas até a morte por envenenamento de um organismo. Os efeitos crônicos estão relacionados com a exposição prolongada de concentrações baixas, o que resulta em efeitos por acumulação, sendo os principais focos em estudos de ecotoxicologia (GUARATINI *et al.*, 2008).

4.2.6.1 Ensaios de toxicidade aguda

Dentre os parâmetros mais frequentemente medidos em toxicidade aguda se inclui a determinação da CE_{50} (concentração mediana efetiva), um “*endpoint*” primário. A CE_{50} mede a imobilização ou um ponto final que não a morte (ADAMS; ROWLAND, 2003). A $CE_{50,48h}$ representa a concentração nominal da amostra, no início do ensaio, que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos durante o tempo de exposição de 48 horas (KNIE; LOPES, 2004).

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, o qual, segundo Barrios Restrepo *et al.* (2017), é um organismo adequado e eficaz para determinar a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário. Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda estão apresentados na Tabela 60.

Tabela 60 - Resultados dos ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Efluente	Fator de diluição (FD)	Média $CE_{50,48h}$	Desvio padrão
Bruto	64	5,25%	0,7%
Lagoa anaeróbia sem UV/H ₂ O ₂	16	16,04%	0,7%
Lagoa anaeróbia + UV/H ₂ O ₂ otimizado	8	28,13%	3,1%

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da $CE_{50,48h}$ para o efluente da lagoa anaeróbia sem o POA UV/H₂O₂ encontrado foi de 16,04%. Jemec, Tišler e Žgajnar-Gotvajn (2012), em estudo toxicológico para lixiviado tratado por reator em batelada sequencial (SBR), encontraram a $CE_{50,48h}$ entre 16,8% e 18,6%, valores da mesma ordem de grandeza que os nossos resultados.

Ernst *et al.* (1994) concluíram que a amônia era a principal causa de toxicidade aguda do lixiviado de aterro sanitário, enquanto os efeitos crônicos da classe de compostos orgânicos xenobióticos (COXs) identificados no lixiviado não podiam ser determinados. Com base em teste de toxicidade de 27 lixiviados em aterros sanitários, Clément, Janssen e Le Du-Delepierre (1997) concluíram que amônia e alcalinidade foram os fatores mais prováveis que contribuíram para a toxicidade observada. Outros estudos indicaram que fatores como pH, condutividade e as concentrações de cloreto, cobre ou zinco também podem ser de grande importância para a toxicidade aquática avaliada por bioensaios aquáticos (ASSMUTH; PENTTILÄ, 1995; ATWATER *et*

al., 1983; CAMERON, 1980; CLÉMENT; MERLIN, 1995; KROSS; CHERRYHOLMES, 1993).

O sistema combinado Lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado teve CE_{50,48h} para *Daphnia magna* de 28,13% e atingiu FD igual a 8. Portanto, as amostras da lagoa anaeróbia submetidas ao processo UV/H₂O₂ sob as condições otimizadas de pH, Fator ([H₂O₂]/DQO), Potência da Lâmpada e Tempo estão dentro do limite estabelecido na legislação para fins do lançamento do efluente final no corpo d'água receptor. Todavia, o valor de CE_{50,48h} para *Daphnia magna* do efluente do sistema LA + UV/H₂O₂ foi de 28,13%, valor superior ao efluente das lagoas anaeróbias (16,04%), o que significa que o POA UV/H₂O₂ diminuiu a toxicidade aguda para *Daphnia magna* do efluente do sistema de lagoas anaeróbias.

4.2.6.2 Ensaio de toxicidade crônica

Os ensaios de toxicidade crônica com a espécie *Daphnia magna* para o efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado tiveram duração de 21 dias, sendo avaliados os seguintes parâmetros: longevidade, reprodução e crescimento. Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica estão apresentados na Tabela 61.

Tabela 61 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica com *Daphnia magna* para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado.

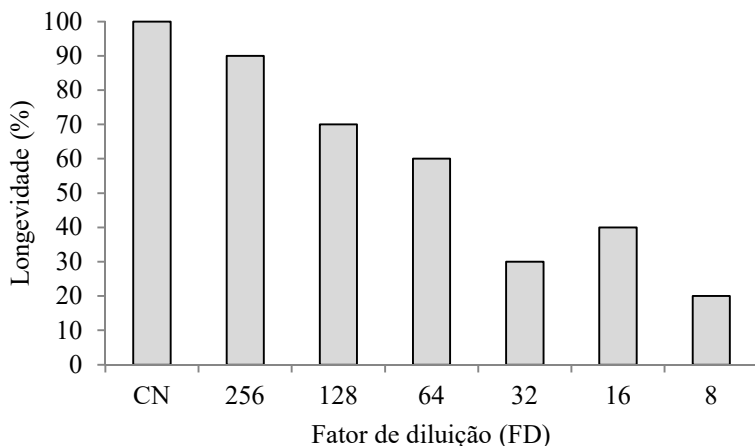
Fator de Diluição	Longevidade (%)	Reprodução (neonatos / postura)	Crescimento (mm)
Controle negativo	100	10,27 ± 2,06	3,46 ± 0,20
256	90	11,78 ± 3,14	3,40 ± 0,21
128	70	15,25 ± 1,34	3,21 ± 0,43
64	60	12,78 ± 2,49	2,80 ± 0,22*
32	30*	13,00 ± 1,41	2,63 ± 0,31*
16	40*	6,33 ± 2,52*	2,40 ± 0,43*
8	20*	4,50 ± 0,71*	2,35 ± 0,21*
CEO	32	16	64
CENO	64	32	128

*Diferença significativa ($p < 0,05$) com o controle; CEO – Concentração de Efeito Observado; CENO – Concentração de Efeito Não Observado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A longevidade seguiu a tendência esperada de diminuição de organismos vivos com o aumento da concentração do efluente (Figura 59). Assim, como os demais parâmetros, a longevidade demonstra que os fatores de diluição foram adequados para expressar a avaliação da toxicidade crônica das amostras. Somente os fatores de diluição 8, 16 e 32 foram significativos, e a CENO é encontrada no FD 64.

Figura 59 - Gráfico de longevidade da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado.



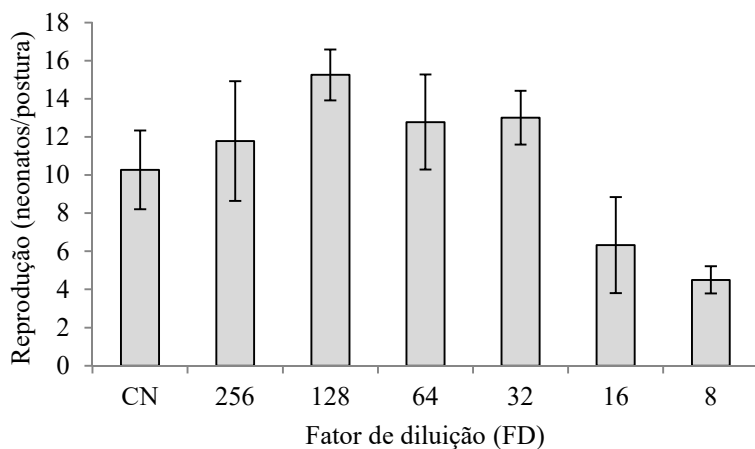
CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se o aumento da reprodução nas amostras correspondentes ao intervalo de FD entre 32 e 256 (Figura 60). Embora os valores não tenham sido significativos, a repetição deste fenômeno em 4 diferentes diluições demonstra que há uma tendência. Este aumento pode ser devido a presença de nutrientes na amostra, haja vista a abundância de N e P (Tabela 59) e/ou devido a própria toxicidade, onde os indivíduos elevam sua taxa de reprodução como tentativa de manter a população do meio. Efeitos incomuns do lixiviado em organismos, tais como aumento do crescimento de algas e aumento da reprodução de *Daphnia magna*, foram identificados por Jemec, Tišler e Žgajnar-Gotvajn (2012) As características deste fenômeno sinalizam a importância do desenvolvimento de estudos específicos futuramente.

Somente os fatores de diluição 8 e 16 foram significativos, e a CENO é encontrada no FD 32.

Figura 60 - Gráfico de reprodução da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado.

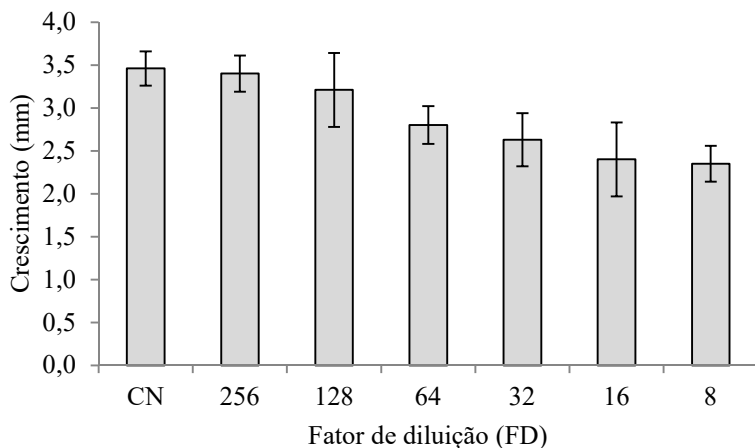


CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O parâmetro mais afetado foi o crescimento, visto que em todas as diluições os valores foram inferiores ao controle negativo, diminuindo progressivamente no sentido dos menores fatores de diluição. Além disso, os fatores de diluição 8, 16, 32 e 64 foram significativos sendo, e a CENO se encontra no FD 128 (Figura 61).

Figura 61 - Gráfico de crescimento da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado lagoa anaeróbia + UV/H₂O₂ otimizado.



CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados comprovam que existe toxicidade crônica no efluente do processo combinado lagoas anaeróbias + UV/H₂O₂, tanto na longevidade quanto na reprodução, mas especialmente no crescimento dos organismos teste.

Em estudo de revisão, Kjeldsen *et al.* (2002) afirmam que os efeitos crônicos dos lixiviados do aterro não receberam muita atenção. Uma série de estudos relatou que as medidas analíticas de compostos orgânicos xenobióticos (COX) não se correlacionaram bem com a toxicidade observada em bioensaios (KROSS; CHERRYHOLMES, 1993; LAMBOLEZ *et al.*, 1994; PLOTKIN; RAM, 1984). No entanto, é uma observação geral que os lixiviados de aterro podem conter uma grande variedade de COXs que são aguda e cronicamente tóxicos (e.g., Brown e Donnelly (1988); Ernst *et al.* (1994); Schrab, Brown e Donnelly (1993)). Apesar de todos os estudos acima mencionados, a importância dos COXs como contribuintes para a toxicidade do lixiviado permanece em grande parte desconhecida. Isto talvez devido ao fato de que a toxicidade causada pela matriz da amostra (por exemplo, amônia, alcalinidade e sais) mascara o efeito tóxico dos COXs (BAUN *et al.*, 1999).

De outra forma, inexistente na legislação ambiental vigente no Estado de Santa Catarina critérios de toxicidade crônica para o lançamento de efluentes em corpos d'água receptores, pois o órgão ambiental competente, no caso o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA/SC) ainda não os estabeleceu, conforme determinam as normas legais (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009). Todavia, optou-se em realizar este estudo como forma de comprovação científica da necessidade da realização da avaliação da toxicidade crônica para efluentes complexos, como os lixiviados de aterro sanitário, especialmente quando submetidos a processos oxidativos avançados, dentre os quais o POA UV/H₂O₂.

Com base no conhecimento gerado no presente estudo, ficou estabelecida a necessidade da regulamentação dos testes de toxicidade crônica para lixiviado de aterro sanitário tratado por processo combinado lagoas anaeróbias + UV/H₂O₂. Além disso, fazem-se necessários estudos avançados para a adequação deste processo, de modo a reduzir ou eliminar a toxicidade crônica de seu efluente final.

4.3 SEÇÃO III: OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO UV/H₂O₂ APLICADO EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO BIOLÓGICAMENTE EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS

Esta seção se refere à terceira etapa da pesquisa, na qual se desenvolveu a otimização estatística do processo UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado pré-tratado biologicamente em lixiviado pré-tratado biologicamente em sistema de lodos ativados, utilizando o Planejamento Box-Behnken (PBB), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a função *Desirability*, além dos estudos cinéticos. Nele estão apresentados os resultados gerados, os ensaios de toxicidade e a discussão.

4.3.1 Caracterização físico-química do lixiviado

Considerando a caracterização dos resíduos do aterro sanitário constante na Tabela 19, a Tabela 62 apresenta os valores dos parâmetros analisados das novas amostras dos lixiviados bruto (LB), pré-tratado pelas lagoas anaeróbias (PLA) e pré-tratado pelo sistema de lodos ativados (PSLA), pontos P₁, P₂ e P₃ da Figura 7, respectivamente, também coletadas em 04/12/2017.

Tabela 62 - Características dos lixiviados bruto (LA), pós-lagoas de estabilização (PLA) e pós-sistema de lodos ativados (PLSA).

Parâmetro	Unidade	Efluentes		
		Bruto	PLA	PSLA
Temperatura	°C	29,8	29,6	31,4
pH		8,2	8,5	8,1
Condutividade	mS cm ⁻¹	18,14	13,75	11,56
Potencial redox	mV	-72,3	-36,6	29,7
Turbidez	NTU	249	136	29
Cor aparente	uH	2650	1935	1655
Cor verdadeira	uH	1810	1140	1500
Absorbância		13	11	7,2
ST	mg L ⁻¹	9131	7719	7893
SST	mg L ⁻¹	62	63	52
SDT	mg L ⁻¹	9069	7656	7841
DBO	mg L ⁻¹	2385	942	69
DQO	mg L ⁻¹	4910	3060	1230
COD	mg L ⁻¹	843	653	148
COT	mg L ⁻¹	848	658	153
P	mg L ⁻¹	20	18	7
NTK	mg L ⁻¹	1504	859	n.d.
N-NH ₃	mg L ⁻¹	1335	824	157
CH ₃ COO ⁻	mg L ⁻¹	2123	2326	-
Cl ⁻	mg L ⁻¹	2328	2260	2396
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	46	50	5566
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	7348	116	786
PO ₄ ³⁻	mg L ⁻¹	60,8	55,5	-
Alcalinidade (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	6100	4800	1100
Pb	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	mg L ⁻¹	8,08	4,36	5,64
Mn	mg L ⁻¹	0,48	0,11	n.d.
Ni	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	mg L ⁻¹	0,05	n.d.	n.d.
Cd	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.

Notas: uH - Unidade Hazen; PLA - pós-lagoas anaeróbias; PSLA - Pós-sistema de lodos ativados; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; COD - Carbono orgânico dissolvido; Carbono orgânico total (COT).

n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As principais características físico-químicas resumidas na Tabela 62 confirmaram o caráter complexo das amostras de lixiviado bruto, pré-tratado biologicamente nas lagoas de estabilização anaeróbias e no sistema de lodos ativados. Após o tratamento no sistema de lodos ativados, houve uma remoção expressiva da matéria orgânica biodegradável, expressa em termos de DBO, na ordem de 92,68% em relação a sua entrada, e 97,11% considerando as LA + SLA em relação ao lixiviado bruto, atendendo assim a condição prevista na legislação ambiental (SANTA CATARINA, 2009) para ser lançado em corpos d'água interiores. Por sua vez, a redução da DQO foi de 59,80% em relação ao afluente do SLA e de 74,95% considerando as LA + SLA em relação ao lixiviado bruto. Ficou evidenciada a característica de recalcitrância do lixiviado, que ocorre devido à liberação das grandes moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos sólidos (RENOU *et al.*, 2008).

Este fenômeno reduziu a biodegradabilidade dos efluentes em termos da razão DBO/DQO, 0,49 no lixiviado bruto, passando para 0,3 pós-LA, atingindo 0,06 pós-SLA. A razão DBO/DQO do lixiviado bruto de 0,5 demonstra que se trata de um aterro sanitário jovem (DBO/DQO entre 0,5 e 0,8), favorecendo o tratamento biológico, sendo que uma fração considerável da DQO corresponde a ácidos graxos voláteis (LANGE; AMARAL, 2009). A relação DBO/DQO de 0,3 verificada após o tratamento nas lagoas de estabilização evidencia que o lixiviado passou a ter características de pouca a média biodegradabilidade (0,2-0,4), segundo Metcalf & Eddy (2003). A razão DBO/DQO de 0,06 após o SLA classifica o efluente como sendo de baixa biodegradabilidade, o que equivaleria a um lixiviado velho (seis anos ou mais) e a maior parte dos compostos biodegradáveis já foi degradada (LUO *et al.*, 2015). Nestas condições, os lixiviados normalmente são classificados como refratários a processos convencionais de biodegradação (AZIZ *et al.*, 2010). Na maioria dos casos, processos físico-químicos intensivos e sofisticados são necessários para o tratamento destes lixiviados (MORAIS; ZAMORA, 2005).

O efluente do SLA apresenta cor marrom escura, medida em 1500 uH, 31,58% acima de seu efluente de entrada, valor correspondente a 20 vezes o limite máximo estabelecido para um curso d'água de classe 2 (BRASIL, 2005), na qual está inserido o corpo receptor do lixiviado tratado. A elevada cor é decorrente da presença de substâncias húmicas, que são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos formados por reações bioquímicas e químicas durante a decomposição e transformação da matéria orgânica (um

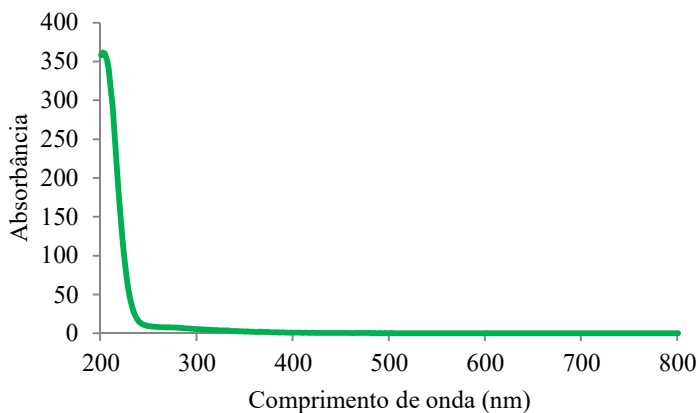
processo chamado humificação) (SHARMA; ANTHAL, 2016). Estas macromoléculas conferem ao lixiviado uma aparência de amarelo escuro a preto (ZOUBOULIS; CHAI; KATSOYIANNIS, 2004).

A turbidez de 29 NTU no efluente do SLA está acima do esperado para este tipo de sistema, e se deve principalmente ao arraste de flocos do decantador secundário. Embora a turbidez possa ser causada por matéria suspensa e coloidal, como argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos (APHA, 2005), a relevância deste parâmetro para o estudo deve-se ao fato de que pode estar associado a compostos tóxicos e organismos patogênicos (VON SPERLING, 2005).

Neste contexto, constatou-se que o sistema de lodos ativados de estabilização não é suficientemente eficiente para a remoção de cor, matéria orgânica recalcitrante e turbidez.

Dentre os metais analisados (Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Cd) somente foi detectado Fe ($5,64 \text{ mg L}^{-1}$) no efluente do SLA. Todavia, os valores foram inferiores aos padrões de lançamento em corpos receptores (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009). O teor de metais pesados nos lixiviados é geralmente muito baixo como resultado de processos de atenuação (sorção e precipitação) que ocorrem dentro dos resíduos descartados (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Figura 62 - Espectro de absorção do efluente do sistema de lodos ativados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil espectrofotométrico do lixiviado pré-tratado biologicamente no sistema de lodos ativados está demonstrado na Figura 62. O espectro de absorção de energia pelas moléculas presentes nas amostras estende-se nas regiões do ultravioleta e do visível. Seus valores concentram-se na região do ultravioleta ($\lambda = 200\text{--}400\text{ nm}$), onde o comportamento é exponencial e a absorbância varia de 358 a 0,8.

É nesse intervalo que alguns grupos cromóforos, tais como Carbonila (e.g. Acetona), Amido (e.g. Acetamida), Azo (e.g. Azometano), Nitrito (e.g. Nitrito de amila) e Sulfóxido (e.g. Ciclo-hexil-metil-sulfóxido) têm forte absorção eletrônica (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1991), além de espécies heterocíclicas e aromáticas, como por exemplo: Benzeno, Naftaleno e Quinolina (VOGEL, 2002). A absorbância a 280 nm, em razão principalmente dos resíduos de triptofano e tirosina, indica a presença de soluções de proteínas (CHANG, 2010). Na região do visível não se observou nenhum pico de absorbância que destaque um comprimento de onda que pudesse ser utilizado para a medição de cor.

Observou-se que esta curva apresentou comportamento similar aos do lixiviado bruto e efluente das lagoas anaeróbias (Figura 30), indicando a manutenção da composição molecular no lixiviado bruto mesmo após ter sido tratado biologicamente em condições aeróbicas.

Neste contexto, verifica-se que o lixiviado tratado no sistema de lodos ativados demanda ainda níveis mais avançados de tratamento, antes de seu lançamento no corpo receptor. Além disso, confirma-se a relevância dos parâmetros DQO, cor e turbidez para os fins deste estudo.

4.3.2 Otimização do processo fotoquímico UV/H₂O₂.

4.3.2.1 Determinação dos principais fatores do processo de otimização

O objetivo deste experimento foi adequar os modelos de superfície de resposta às quatro respostas: remoção de cor, remoção de DQO, remoção de turbidez e consumo de peróxido de hidrogênio, em função de três fatores controláveis particulares do processo fotoquímico UV/H₂O₂, e identificar a configuração destes fatores que otimizam a resposta.

A escolha dos fatores, essencial para a eficiência do processo de otimização (FERREIRA *et al.*, 2018), foi precedida pela pesquisa bibliográfica e baseada nos resultados da Seção I (CÓRDOVA *et al.*, 2016, 2019) e da Seção II do Capítulo 4 deste trabalho. Assim, foram

selecionados os fatores pH, fator ($[H_2O_2]/DQO$) e potência da lâmpada de vapor de mercúrio.

As respostas analíticas do Planejamento Box-Behnken (Tabela 31) com os dados medidos e os preditos (obtidos das equações 54, 55, 56 e 57) estão apresentados na Tabela 63. O valor percentual de remoção observada foi o resultado medido para uma execução específica, e o valor predito foi obtido a partir das variáveis independentes no modelo gerado a partir do Planejamento Box-Behnken. A remoção de DQO no experimento ficou entre 11,32% e 42,21%, a remoção de cor se destacou com remoções entre 25,07% até 92,53%. No mesmo experimento onde se obteve o a maior remoção de cor também se obteve o mais alto valor de remoção de turbidez, atingindo 91,05%. Já o consumo de peróxido de hidrogênio variou entre 9,48% e 40,05%.

Tabela 63 - Respostas do processo UV/H₂O₂ aplicado em efluentes do sistema de lodos ativados usando o Planejamento Box-Behnken.

Teste	Remoção de DQO (%)		Remoção de cor (%)		Remoção de turbidez (%)		Remoção de H ₂ O ₂ (%)	
	Observada	Predita	Observada	Predita	Observada	Predita	Observada	Predita
1	35,62	33,49	88,00	86,60	50,00	46,98	40,05	42,49
2	16,16	18,23	28,80	34,86	76,75	66,09	24,11	24,41
3	31,92	29,55	91,13	96,80	52,80	58,67	17,39	16,35
4	11,32	14,30	43,73	45,05	69,97	77,78	18,92	15,74
5	24,20	26,05	84,00	72,52	35,31	32,24	17,13	18,25
6	18,91	10,80	25,07	20,77	66,92	51,35	9,48	8,91
7	33,72	36,37	87,33	94,53	78,50	78,72	26,05	26,77
8	18,06	21,12	45,87	42,79	79,41	97,83	10,75	17,43
9	28,73	32,30	49,20	58,05	-2,45	14,33	25,38	25,78
10	19,55	22,23	61,33	68,25	-5,94	-4,09	11,78	15,97
11	38,66	35,87	81,93	80,07	30,77	27,67	45,79	42,65
12	42,21	39,29	92,53	90,27	91,05	75,51	16,11	16,13
13	39,41	38,13	86,80	82,34	80,42	77,51	18,83	17,45
14	36,95	38,13	85,73	82,34	72,45	77,51	21,38	17,45
15	38,57	38,13	86,13	82,34	79,65	77,51	20,10	17,45

Nota: DQO - Demanda química de oxigênio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2.2 Modelos de regressão para remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 e teste estatístico.

Os efeitos e os coeficientes do modelo de regressão de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 , em termos das variáveis escalonadas, estão apresentados nas tabelas 64 a 67. Considerando que as variáveis originais apresentaram valores com diferentes ordens de grandeza, quando comparadas uma a outra, a análise da significância dos coeficientes foi feita por estas tabelas, conforme Calado e Montgomery (2003).

Os resultados da Tabela 64 demonstram que os efeitos principais linear e quadrático do pH sobre a remoção de DQO foram os maiores, seguidos da componente linear da potência da lâmpada. Para remoção de cor, também predominam os efeitos do pH e potência da lâmpada em termos de magnitude (Tabela 65). Já para remoção de turbidez, o efeito do pH não é o maior, mas sim os efeitos da potência da lâmpada e da variável fator, conforme apresentado na Tabela 66. Em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio, o efeito do fator vem a frente dos efeitos do pH e potência da lâmpada, nesta ordem (Tabela 67). Para melhor visualizar os efeitos estatisticamente importantes, analisaremos mais a frente os gráficos de Pareto.

Tabela 64 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de DQO.

Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coefficiente	Erro padrão
Média	26,74	0,36	74,04	0,0002	26,74	0,36
pH(L)	-15,47	0,89	-17,46	0,0033	-7,73	0,44
pH(Q)	11,56	0,65	17,76	0,0032	5,78	0,33
Fator(L)	-3,25	0,89	-3,67	0,0669	-1,63	0,44
Fator(Q)	2,99	0,65	4,60	0,0441	1,50	0,33
P(L)	10,32	0,88	11,67	0,0073	5,16	0,44
P(Q)	3,50	0,65	5,36	0,0331	1,75	0,33
pH(L)Fator(L)	-0,57	1,25	-0,46	0,6932	-0,29	0,63
pH(L)P(L)	-4,73	1,25	-3,79	0,0631	-2,37	0,62
Fator(L)P(L)	6,40	1,25	5,13	0,0359	3,20	0,62

L: termo linear; Q: termo quadrático.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 65 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de cor.

Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coeficiente	Erro padrão
Média	65,24	1,85	35,35	0,0000	65,24	1,85
pH(L)	-51,35	4,53	-11,34	0,0001	-25,67	2,26
pH(Q)	16,99	3,33	5,11	0,0037	8,50	1,66
Fator(L)	10,17	4,53	2,25	0,0747	5,08	2,26
Fator(Q)	6,31	3,33	1,90	0,1161	3,16	1,66
P(L)	22,01	4,52	4,87	0,0046	11,01	2,26
P(Q)	9,66	3,33	2,90	0,0338	4,83	1,67
pH(L)Fator(L)	5,90	6,39	0,92	0,3982	2,95	3,19
pH(L)P(L)	8,84	6,38	1,39	0,2243	4,42	3,19
Fator(L)P(L)	-0,66	6,38	-0,10	0,9220	-0,33	3,19

L: termo linear; Q: termo quadrático.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 66 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de turbidez.

Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coeficiente	Erro padrão
Média	52,63	1,27	41,44	0,0006	52,63	1,27
pH(L)	18,40	3,11	5,91	0,0275	9,20	1,56
pH(Q)	-10,78	2,29	-4,71	0,0422	-5,39	1,14
Fator(L)	14,71	3,11	4,72	0,0420	7,35	1,56
Fator(Q)	25,90	2,29	11,32	0,0077	12,95	1,14
P(L)	46,47	3,11	14,95	0,0044	23,24	1,55
P(Q)	25,36	2,29	11,06	0,0081	12,68	1,15
pH(L)Fator(L)	-4,79	4,40	-1,09	0,3897	-2,40	2,20
pH(L)P(L)	-15,54	4,39	-3,54	0,0712	-7,77	2,19
Fator(L)P(L)	33,13	4,39	7,55	0,0171	16,56	2,19

L: termo linear; Q: termo quadrático.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 67 - Efeitos estimados e coeficientes do modelo de regressão do planejamento Box-Behnken para remoção de H_2O_2 .

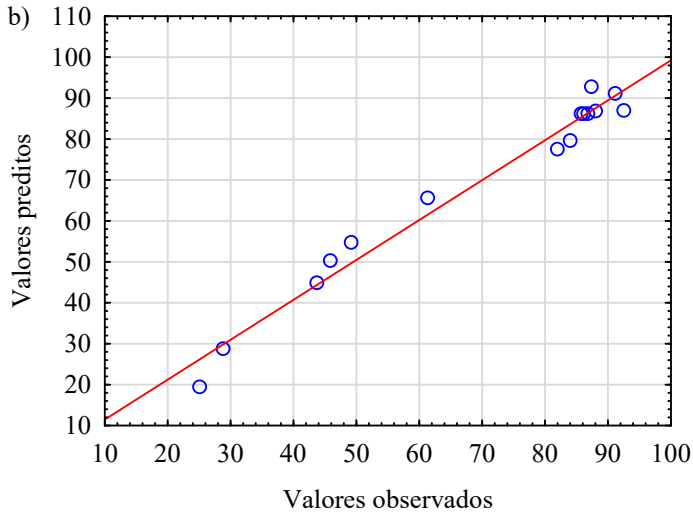
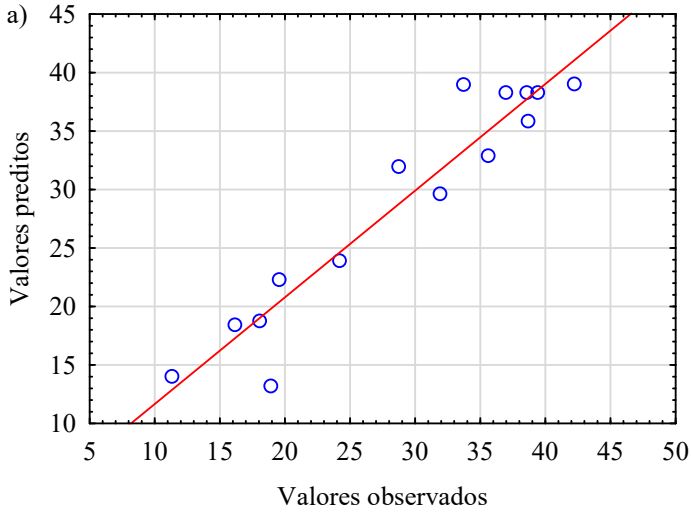
Fator	Efeito	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>	Coefficiente	Erro padrão
Média	22,04	0,37	59,85	0,0003	22,04	0,37
pH(L)	-9,52	0,90	-10,54	0,0089	-4,76	0,45
pH(Q)	1,95	0,66	2,94	0,0990	0,97	0,33
Fator(L)	-18,16	0,90	-20,10	0,0025	-9,08	0,45
Fator(Q)	-6,96	0,66	-10,49	0,0090	-3,48	0,33
P(L)	8,73	0,90	9,69	0,0105	4,37	0,45
P(Q)	2,70	0,66	4,06	0,0557	1,35	0,33
pH(L)Fator(L)	8,74	1,28	6,85	0,0206	4,37	0,64
pH(L)P(L)	-4,00	1,27	-3,15	0,0879	-2,00	0,64
Fator(L)P(L)	-8,36	1,27	-6,57	0,0224	-4,18	0,64

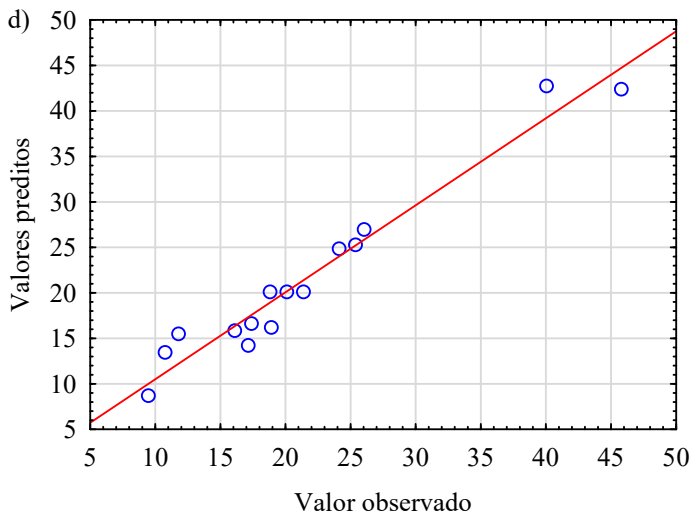
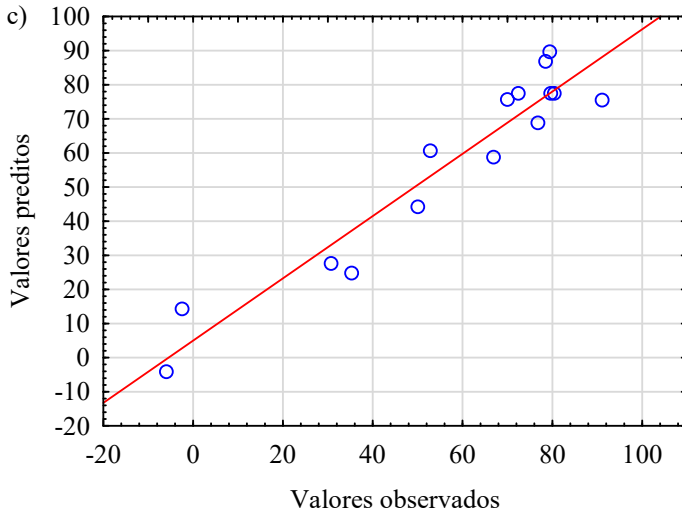
L: termo linear; Q: termo quadrático.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos dos valores previstos *versus* os valores observados (Figura 63) demonstraram que existe uma correlação linear e positiva, com pequena dispersão em torno do modelo ajustado para todas as respostas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 . Os gráficos apontaram também que os fatores escolhidos são eficazes para prever as respostas, ou seja, os modelos são eficazes para fazer previsões. Além disso, estes gráficos indicaram que não existe nenhuma resposta observada para a qual o valor previsto esteja extremamente longe da marca. Confirmou-se, assim, que os modelos propostos descrevem bem os dados experimentais e, portanto, é aplicável.

Figura 63 - Gráfico dos valores previstos *versus* os valores observados para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .





Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico das médias marginais do planejamento de experimentos (DOE) é apropriado para analisar dados de um experimento projetado, com relação a fatores importantes, em que os fatores estão em dois ou mais níveis, significando um complemento à análise tradicional de variância de experimentos planejados (NIST/SEMATECH, 2013). A

Figura 64 mostra os valores médios de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 para os três níveis de pH, fator e potência da lâmpada, acompanhados dos seus respectivos intervalos de confiança (IC).

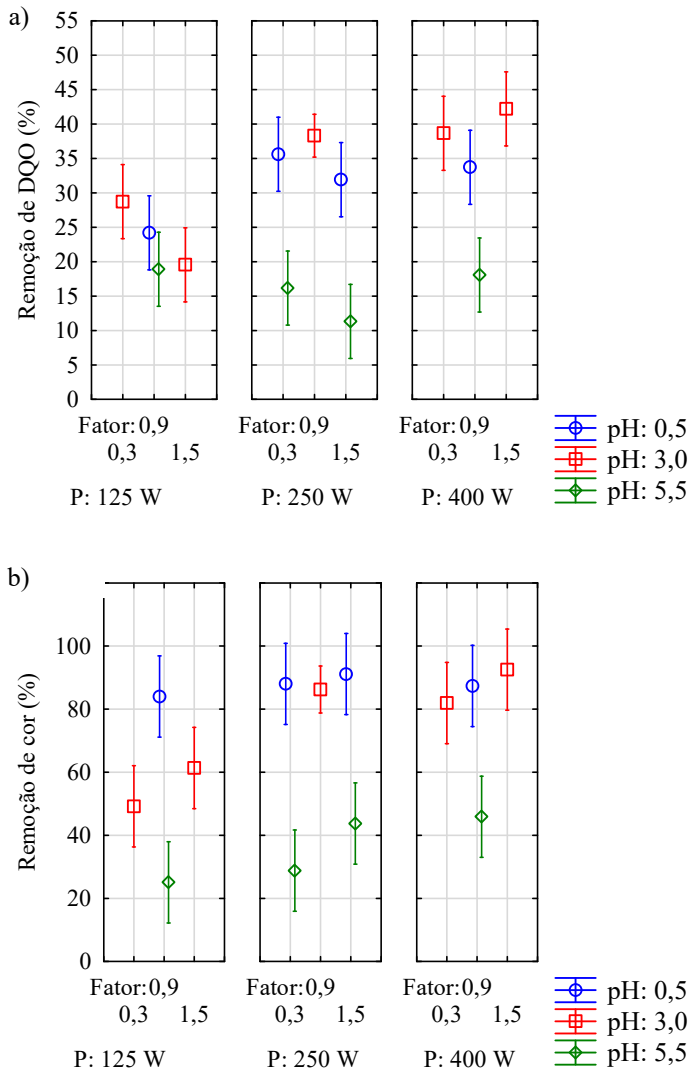
A análise dos efeitos das variáveis (pH, Fator, Potência da lâmpada) nos níveis 3,0, 1,5 e 400, respectivamente, produziram a maior eficiência de remoção de DQO (42,21%). Os valores de $pH \leq 3,0$, independentemente das demais variáveis, sempre reproduziram os melhores resultados, assim como a potência da lâmpada igual a 400 W.

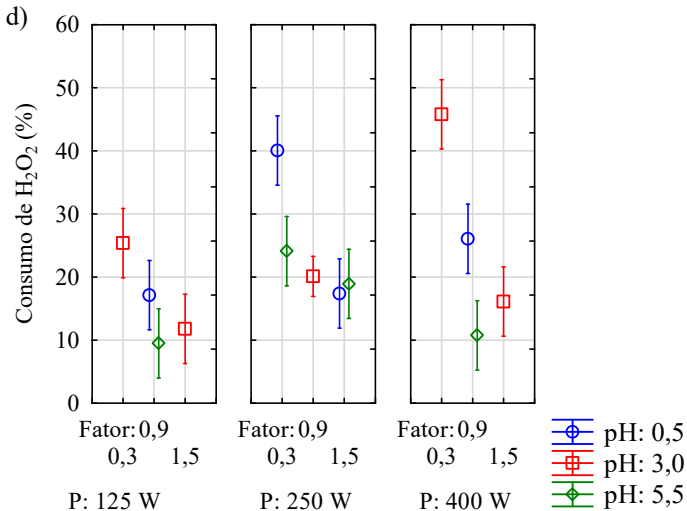
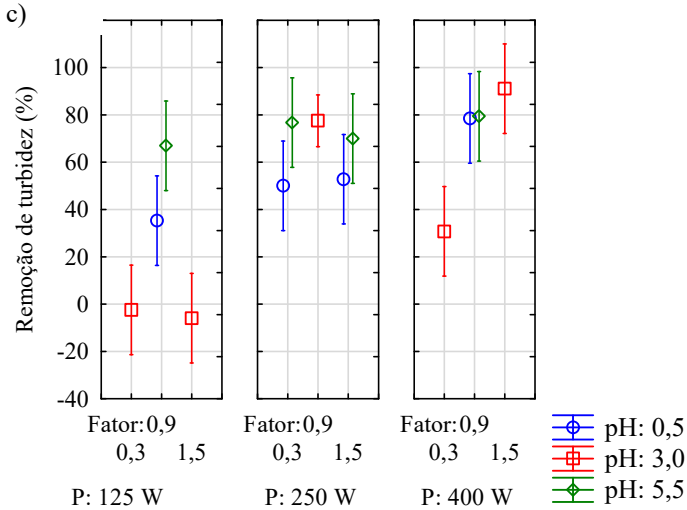
A maior remoção de cor (92,53%) foi obtida também nos níveis 3,0, 1,5 e 400 W. Remoção equivalente (91,13%) se alcançou na configuração 0,5, 1,5 e 250. Neste caso, a redução da potência da lâmpada foi compensada pela diminuição do pH. Nos níveis 0,5, 0,3 e 250 W e 0,5, 0,9 e 400 W também houve uma expressiva redução de cor, atingindo 88,00% e 87,33%, respectivamente. O gráfico das médias marginais deixa claro que o processo UV/ H_2O_2 confere ótima eficiência para remoção de cor em múltiplas configurações dos níveis das três variáveis, principalmente se assegurado valores de pH entre 0,5 e 3,0 e potência da lâmpada entre 250 e 400 W.

A maior remoção de turbidez (91,05%) foi obtida igualmente nos níveis 3,0, 1,5 e 400 W. Observou-se remoções satisfatórias em todos os níveis de pH, dependendo da configuração das demais variáveis. Todavia, observou-se boas remoções de turbidez, variando entre 66,92% à 79,41%, para pH igual a 5,5, independentemente dos níveis do fator e potência da lâmpada adotados.

Quanto ao consumo de peróxido de hidrogênio, o maior valor foi encontrado nos níveis 0,5, 0,3 e 250 W, atingindo 40,05%. Já o menor valor foi de 9,48%, nos níveis 5,5, 0,9 e 125 W, configuração em que também se encontram a menor eficiência de remoção de cor (25,07%) e a segunda pior remoção de DQO (18,91%). Nos níveis 3,0, 1,5 e 400 W, que ofereceram as maiores eficiências de remoção de DQO, cor e turbidez, o consumo de H_2O_2 foi de 16,11%.

Figura 64 - Gráfico das médias marginais e intervalos de confiança (IC) para remoção de: a) DQO (95%), b) cor (90%), c) turbidez (95%) e d) H_2O_2 (95%).



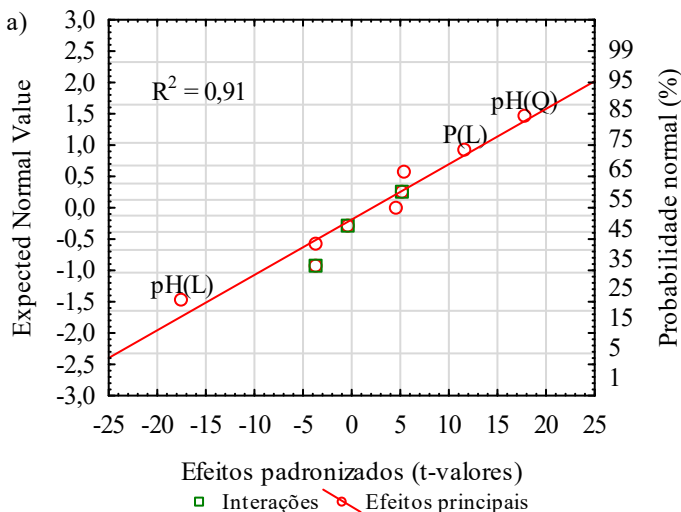


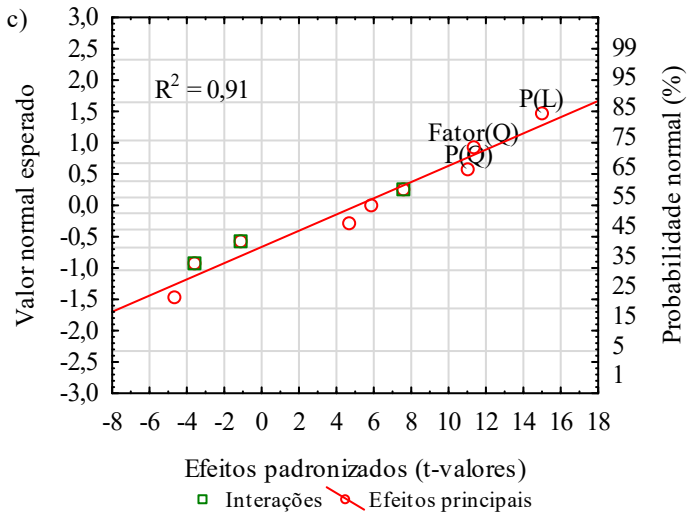
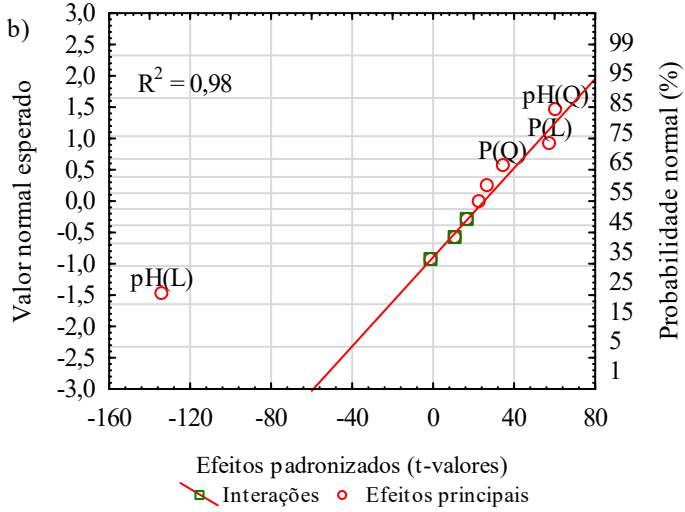
Fonte: Elaborado pelo autor.

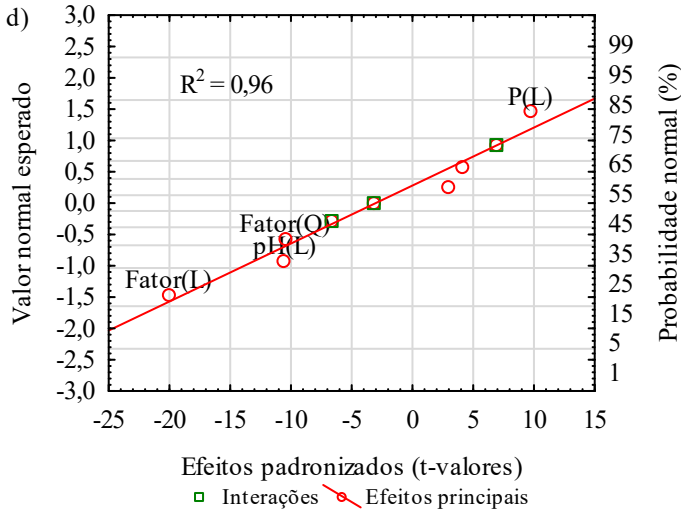
A Figura 65 mostra o gráfico de probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre as variáveis dependentes: remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ a partir do experimento UV/H₂O₂. Este gráfico é usado para isolar os efeitos principais (WU *et al.*, 2014).

Os fatores e interações que se encontram próximo a zero são de insignificantes e/ou de pequena magnitude. Os demais fatores principais e suas interações são os principais responsáveis pelos maiores efeitos do modelo e possuem alta significância na remoção de DQO, sendo usados para estimar o erro experimental (POBLETE *et al.*, 2011), destacando-se para remoção de: a) DQO: pH(L), pH(Q) e P(L); b) cor: pH(L), pH(Q) e P(L); c) turbidez: P(L), Fator(Q) e P(Q), e; H₂O₂: Fator(L), pH(L) e P(L). A análise de variância detalhada nas Tabelas 64, 65, 66 e 67 confirmam essas constatações.

Figura 65 - Gráfico da probabilidade normal dos efeitos dos fatores sobre a remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H₂O₂.





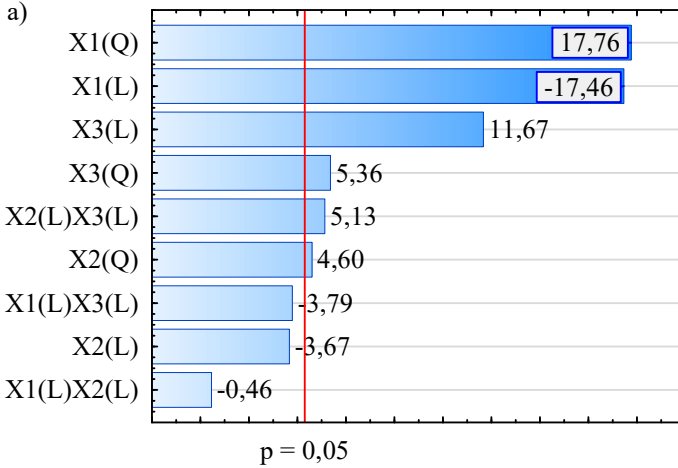


Fonte: Elaborado pelo autor.

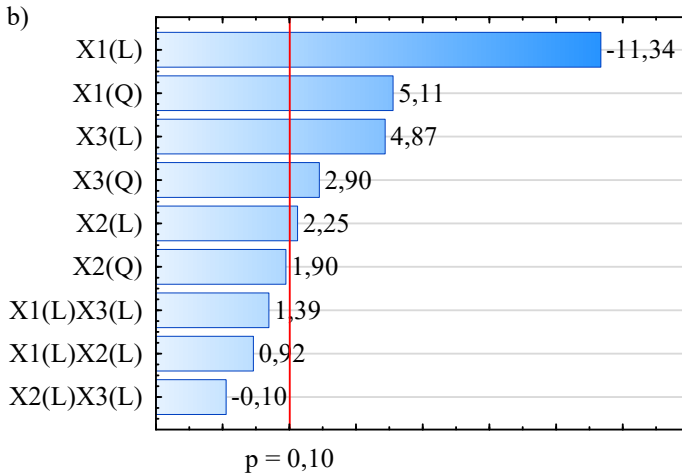
O gráfico de Pareto (Figura 66) foi usado para tirar conclusões sobre quais variáveis e interações são mais significativas e mostrar a magnitude e a importância dos seus efeitos. Assim, obtiveram-se de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha vertical divisória ($p_{dqo, turbidez, H_2O_2} = 0,05$; $p_{cor} = 0,10$) são potencialmente importantes (MOSTEO *et al.*, 2006) e, portanto, foram considerados no modelo matemático. Foi adotado a $p_{cor} = 0,10$ visando a adequação do modelo aos três fatores estudados. Os valores junto aos retângulos representam os valores da estatística de teste t .

Assim, para os respectivos níveis de significância “ p ”, os diagramas de Pareto demonstram os fatores e interações com maior grau de significância, na ordem apresentada, para incorporarem os modelos de remoção de: a) DQO: $X_1(Q)$, $X_1(L)$, $X_3(L)$, $X_3(Q)$, $X_2(L)X_3(L)$ e $X_2(Q)$; b) cor: $X_1(L)$, $X_1(Q)$, $X_3(L)$, $X_3(Q)$ e $X_2(L)$; c) turbidez: $X_3(L)$, $X_2(Q)$, $X_3(Q)$, $X_2(L)X_3(L)$, $X_1(L)$, $X_2(L)$ e $X_1(Q)$, e; d) H_2O_2 : $X_2(L)$, $X_1(L)$, $X_2(Q)$, $X_3(L)$, $X_1(L)X_2(L)$ e $X_2(L)X_3(L)$, onde pH (X_1), fator (X_2) e potência da lâmpada (X_3).

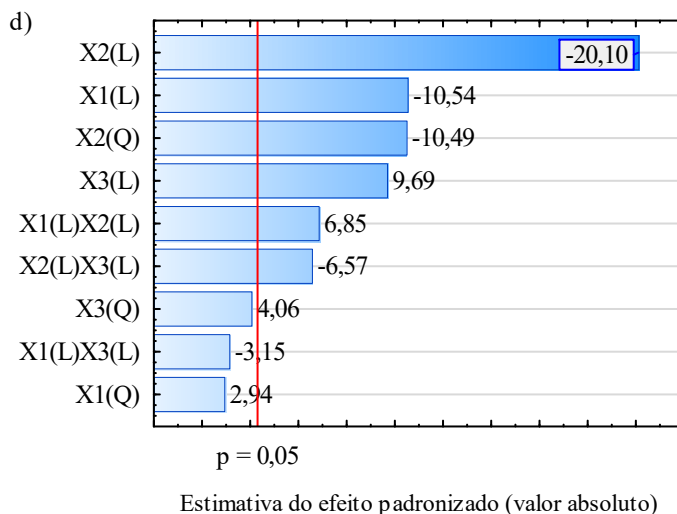
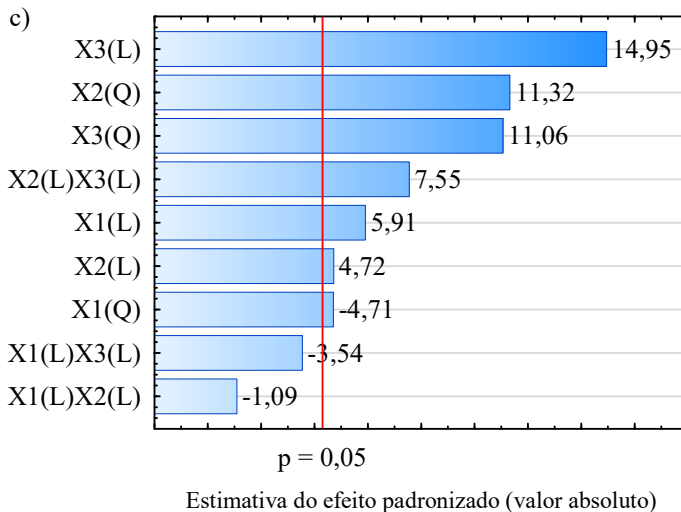
Figura 66 - Gráficos de pareto dos efeitos padronizados para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H₂O₂.



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)



Notas: X₁: pH; X₂: Fator ([H₂O₂]/DQO); X₃: Potência da lâmpada; L: termo linear; Q: termo quadrático; Valor reportado = t student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 68, 69, 70 e 71 apresentam os coeficientes dos modelos de regressão para remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ considerando as variáveis originais, respectivamente. Os coeficientes do

modelo reduzido na expressão polinomial são calculados por análise de regressão múltipla e representam o peso de cada variável (WU *et al.*, 2014).

Tabela 68 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de DQO.

Fator	Parâmetro	Coeficiente de regressão	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>
Média		14,6263	2,5861	5,66	0,0299
pH(L)	X_1	8,0253	0,6480	12,38	0,0065
pH(Q)	X_1^2	-1,8460	0,1039	-17,77	0,0032
Fator(Q)	X_2^2	-7,4991	0,9714	-7,72	0,0164
P(L)	X_3	0,0980	0,0194	5,05	0,0370
P(Q)	X_3^2	-0,0002	0,0000	-5,34	0,0333
Fator(L)*P(L)	X_2X_3	0,0409	0,0065	6,25	0,0247

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 69 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de cor.

Fator	Regressor	Coeficiente de regressão	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>
Média		28,3101	14,5190	1,95	0,0830
pH(L)	X_1	5,4971	3,7218	1,48	0,1738
pH(Q)	X_1^2	-2,6411	0,5967	-4,43	0,0017
Fator(L)	X_2	8,4979	4,2354	2,01	0,0758
P(L)	X_3	0,3370	0,1074	3,14	0,0120
P(Q)	X_3^2	-0,0005	0,0002	-2,46	0,0364

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 70 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de turbidez.

Fator	Regressor	Coeficiente de regressão	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>
Média		-75,5511	11,7461	-6,43	0,0233
pH(L)	X ₁	-6,5224	2,2826	-2,86	0,1038
pH(Q)	X ₁ ²	1,7241	0,3660	4,71	0,0422
Fator(L)	X ₂	89,0618	13,5639	6,57	0,0224
Fator(Q)	X ₂ ²	-71,9502	6,3550	-11,32	0,0077
P(L)	X ₃	0,6984	0,0701	9,97	0,0099
P(Q)	X ₃ ²	-0,0014	0,0001	-11,06	0,0081
Fator(L)*P(L)	X ₂ X ₃	0,2008	0,0266	7,55	0,0171

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 71 - Coeficientes do modelo de regressão para remoção de H₂O₂.

Fator	Regressor	Coeficiente de regressão	Erro padrão	<i>t</i>	<i>p</i>
Média		41,2449	2,7052	15,25	0,0043
pH(L)	X ₁	-4,4885	0,4229	-10,61	0,0088
Fator(L)	X ₂	-47,0495	4,1208	-11,42	0,0076
Fator(Q)	X ₂ ²	20,2628	1,8330	11,05	0,0081
P(L)	X ₃	0,0766	0,0077	9,98	0,0099
pH(L)*Fator(L)	X ₁ X ₂	2,9117	0,4250	6,85	0,0206
Fator(L)*P(L)	X ₂ X ₃	-0,0506	0,0077	-6,57	0,0224

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas variáveis e interações que foram estatisticamente significativas, modelos reduzidos descrevendo a resposta experimental de remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ foram construídos. Para tanto, utilizou-se o modelo da equação de resposta polinomial de segunda ordem para correlacionar as variáveis dependentes e independentes, expressas pelas equações 54, 55, 56 e 57, respectivamente.

$$Y_{DQO} = 14,6263 + 8,0253X_1 - 1,8460X_1^2 - 7,4991X_2^2 + 0,0980X_3 - 0,0002X_3^2 + 0,0409X_2X_3 \quad (54)$$

$$Y_{cor} = 28,3101 + 5,4971X_1 - 2,6411X_1^2 + 8,4979X_2 + 0,3370X_3 - 0,0005X_3^2 \quad (55)$$

$$Y_{turbidez} = -75,5511 - 6,5224X_1 + 1,7241X_1^2 + 89,0618X_2 - 71,9502X_2^2 + 0,6984X_3 - 0,0014X_3^2 + 0,2008X_2X_3 \quad (56)$$

$$Y_{H2O2} = 41,2449 - 4,4885X_1 - 47,0495X_2 + 20,2628X_2^2 + 0,0766X_3 + 2,9117X_1X_2 - 0,0506X_2X_3 \quad (57)$$

onde Y é a variável resposta correspondente a eficiência de remoção do respectivo parâmetro, e X_1 , X_2 e X_3 são os valores das variáveis independentes originais.

A acurácia dos modelos foi justificada pela análise de variância (ANOVA), conforme apresentado nas tabelas 72, 73, 74 e 75, onde os dados experimentais (os efeitos significativos selecionados) foram tratados por análise de regressão múltipla, e a variação total foi subdividida em variação devido a fatores principais, variação devido a fatores de interação e variação devido a erro. Idealmente, gostaríamos que a maior parte da variância fosse explicada pelos efeitos dos fatores. Com base nos valores experimentais, o teste estatístico foi realizado usando o teste de Fisher para ANOVA (SADRI MOGHADDAM; ALAVI MOGHADDAM; ARAMI, 2011), visando estudar os fatores de controle principais e de interação estatisticamente significativos (WU *et al.*, 2014), conforme as equações 34 e 35.

Tabela 72 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de DQO.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor	Observação
Modelo	1247,95	6	207,99	9,85	0,0025	Significativo
pH	958,69	2	479,35	306,57	0,0033	Significativo
Fator	33,12	1	33,12	21,18	0,0441	Significativo
P	246,64	2	123,32	78,87	0,0125	Significativo
Fator*P	45,23	1	45,23	28,93	0,0329	Significativo
Resíduo	168,94	8	21,12			
Total DQO	1416,89	14				

GL: Graus de liberdade; $R^2 = 0,88$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 73 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de cor.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor	Observação
Modelo	7727,66	5	1545,53	29,92	<0,0001	Significativo
pH	6367,67	2	3183,84	61,63	<0,0001	Significativo
Fator	207,98	1	207,98	4,03	0,0758	Significativo
P	1217,51	2	608,76	11,78	0,0031	Significativo
Resíduo	464,96	9	51,66			
Total cor	8192,62	14				

GL: Graus de liberdade; $R^2 = 0,94$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 74 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de turbidez.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor	Observação
Modelo	11417,60	7	1631,09	8,25	0,0062	Significativo
pH	1159,10	2	579,55	29,99	0,0323	Significativo
Fator	2908,13	2	1454,07	75,24	0,0131	Significativo
P	6314,81	2	3157,40	163,38	0,0061	Significativo
Fator*P	1102,08	1	1102,08	57,03	0,0171	Significativo
Resíduo	1384,00	7	197,71			
Total turbidez	12801,60	14				

GL: Graus de liberdade; $R^2 = 0,89$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 75 - Análise de variância (ANOVA) para os termos do modelo quadrático da superfície de resposta para remoção de H_2O_2 .

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F-valor	p-valor	Observação
Modelo	1296,15	6	216,02	14,92	0,0006	Significativo
pH	174,47	1	174,47	107,33	0,0092	Significativo
Fator	855,69	2	427,84	263,19	0,0038	Significativo
P	145,68	1	145,68	89,61	0,0110	Significativo
pH*Fator	76,30	1	76,30	46,94	0,0206	Significativo
Fator*P	70,11	1	70,11	43,13	0,0224	Significativo
Resíduo	115,81	8	14,48			
Total H_2O_2	1411,96	14				

GL: Graus de liberdade; $R^2 = 0,92$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os dados fornecidos pelas tabelas 64, 65, 66 e 67, podemos fazer a seguintes inferências para os modelos de regressão para remoção de:

a) DQO: tendo para o modelo $f_0(9,85) > f_{0,05;6;8} = 3,58$ (ou já que o valor $p(0,0006)$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,05$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de DQO está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, fator e potência da lâmpada) e a interação entre o fator e a potência da lâmpada, e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de DQO. O valor de probabilidade muito baixo significa que há apenas uma chance de 0,06% de que tal modelo pudesse ocorrer devido ao ruído.

b) Cor: tendo para o modelo $f_0(29,92) > f_{0,10;5;9} = 2,61$ (ou já que o valor $p(<0,0001)$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,10$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de cor está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, fator e potência da lâmpada), e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de cor.

c) Turbidez: tendo para o modelo $f_0(8,25) > f_{0,05;7;7} = 3,79$ (ou já que o valor $p(0,0062)$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,05$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de turbidez está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, fator e potência da lâmpada) e a interação entre o fator e a potência da lâmpada,

e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de turbidez. O valor de probabilidade muito baixo significa que há apenas uma chance de 0,62% de que tal modelo pudesse ocorrer devido ao ruído.

d) H_2O_2 : para o modelo $f_0(14,92) > f_{0,05;6;8} = 3,58$ (ou já que o valor $p(0,0006)$ é consideravelmente menor do que $\alpha = 0,05$), rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a remoção de peróxido de hidrogênio está relacionada significativamente a todos os efeitos principais (pH, fator e potência da lâmpada) e as interações entre o pH e o fator, e entre o fator e a potência da lâmpada, e que, portanto, o modelo é significativo para remoção de H_2O_2 . O valor de probabilidade muito baixo significa que há apenas uma chance de 0,06% de que tal modelo pudesse ocorrer devido ao ruído.

O teste F de Fisher demonstrou com 95% de confiança para remoção de DQO, turbidez e H_2O_2 , e com 90 % de confiança para a cor, que os modelos de regressão explicam uma quantidade significativa de variação na variável dependente (YETILMEZSOY; DEMIREL; VANDERBEI, 2009). Além disso, os F -valores calculados bem maiores do que os F -valores tabelados ao nível de 5% e 10%, respectivamente, indicam que a razão de variância de Fisher nesse nível é grande o suficiente para justificar um grau muito alto de adequação do modelo quadrático, e também que as combinações das variáveis independentes são altamente significativas.

A quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelos modelos de regressão de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 foram dadas pelo coeficiente de determinação múltipla (R^2) (Equação 36), correspondendo a 0,88, 0,94, 0,89 e 0,92, respectivamente, os quais representam uma boa correlação entre os valores observados e os valores previstos destes modelos. Por fim, os resultados demonstram que as equações de resposta se mostraram adequadas para os experimentos de planejamento Box-Behnken.

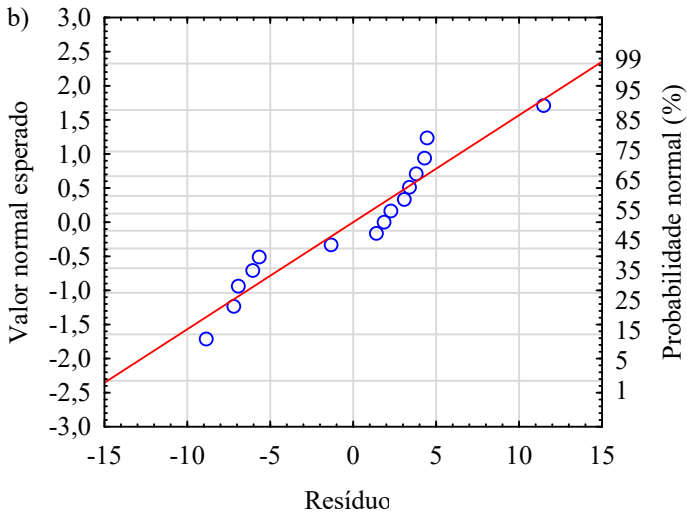
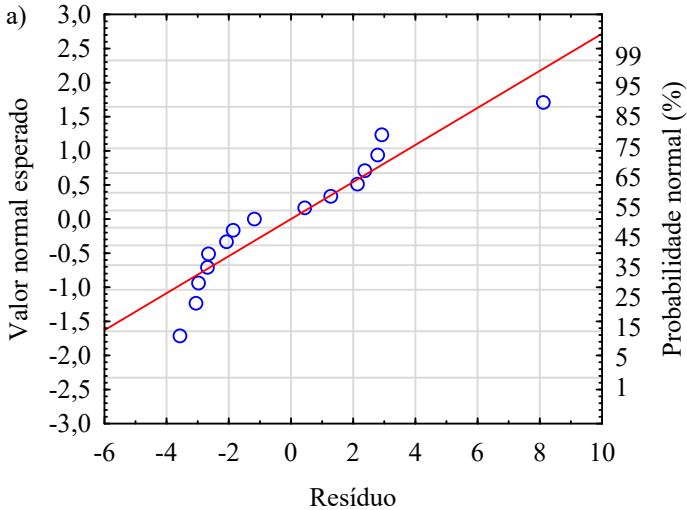
4.3.2.2.1 Adequabilidade dos modelos de regressão.

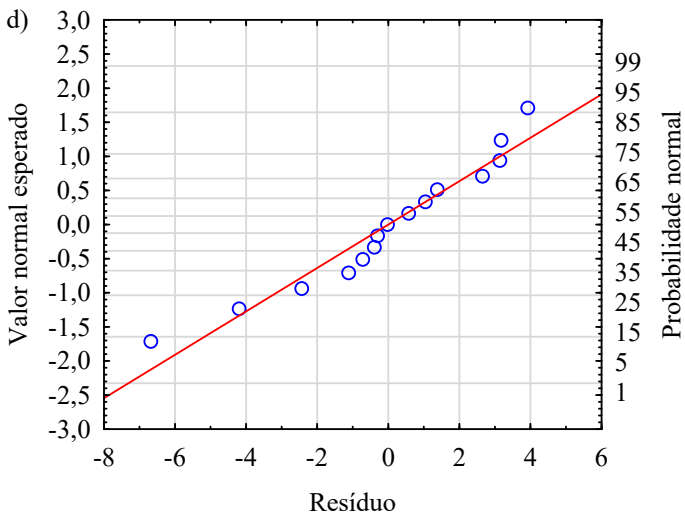
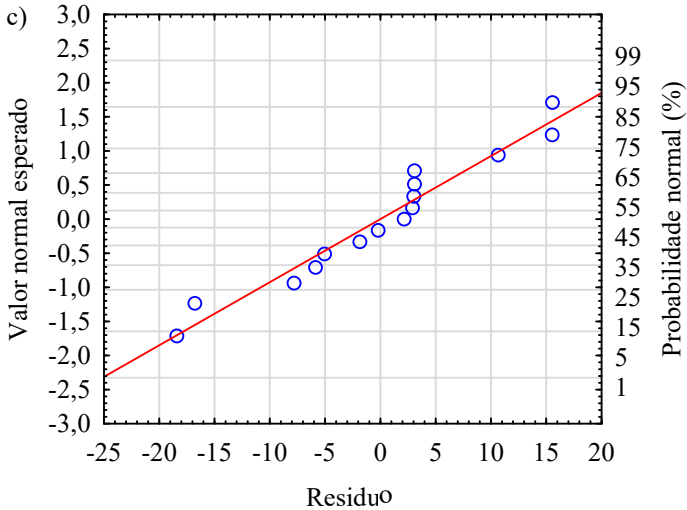
Para verificar a adequação dos modelos de regressão se procedeu a análise residual. Inicialmente, foi feito o uso de métodos gráficos para verificar a validade e utilidade dos modelos de remoção, principalmente por meio de gráficos de resíduos.

Os gráficos de probabilidade normal dos resíduos brutos (Figura 67) para os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2

produziram linhas aproximadamente retas, indicando que os pontos (resíduos) vieram de distribuições normais (MONTGOMERY, 1996).

Figura 67 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos brutos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H₂O₂.

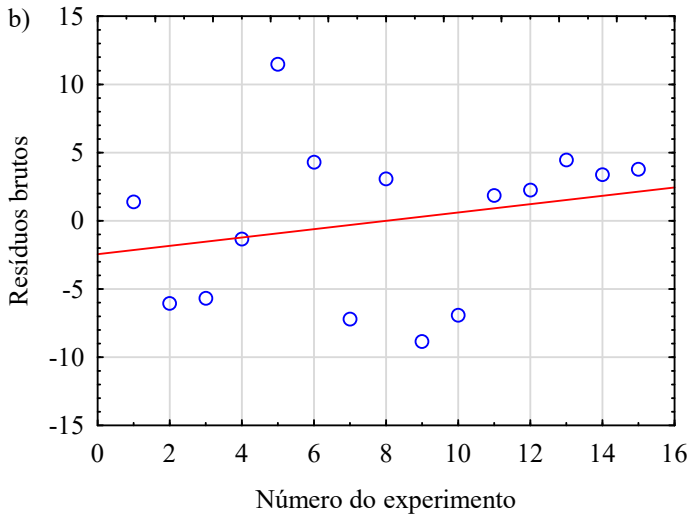
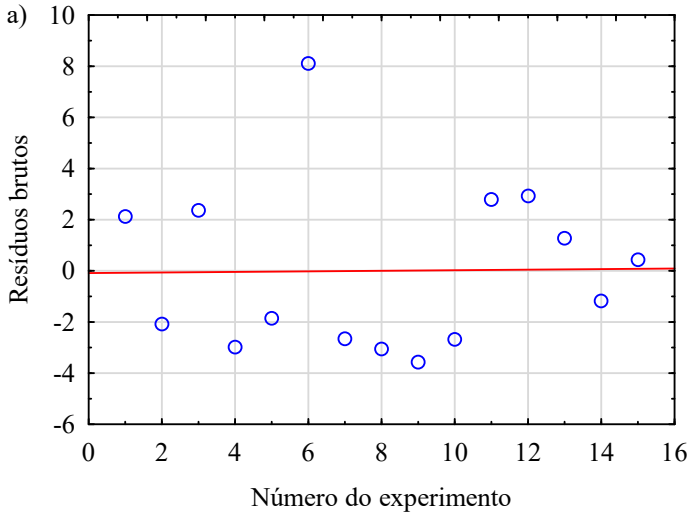


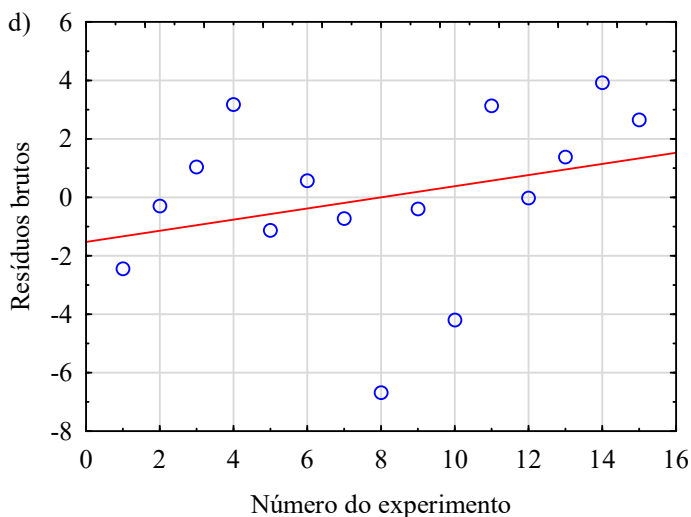
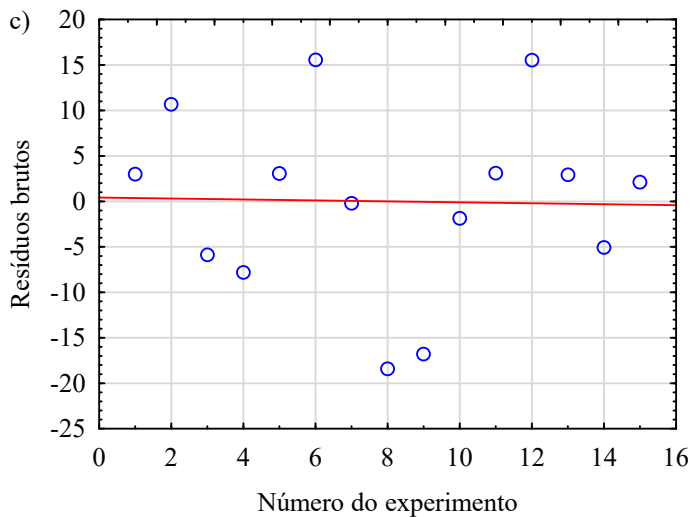


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos gráficos de sequência de experimentos (Figura 68) indicou a independência dos resíduos ao longo do tempo, ou seja, não existe uma tendência temporal. Portanto, não há razão para suspeitar de qualquer violação das premissas de independência ou variância constante (MONTGOMERY, 1996).

Figura 68 - Gráficos de sequência de experimentos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .

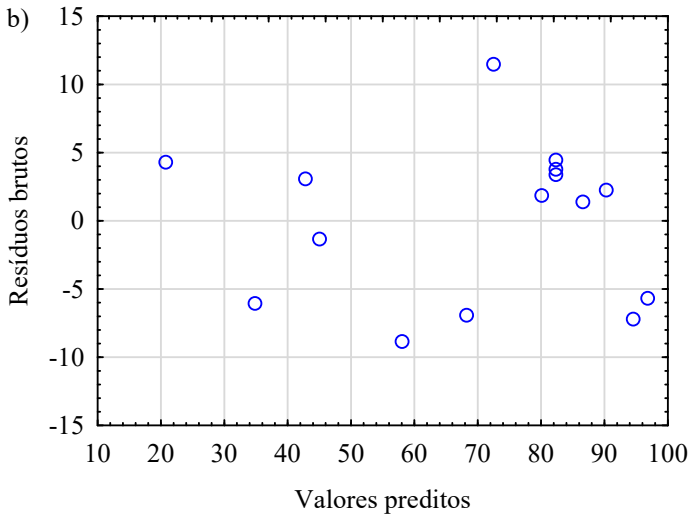
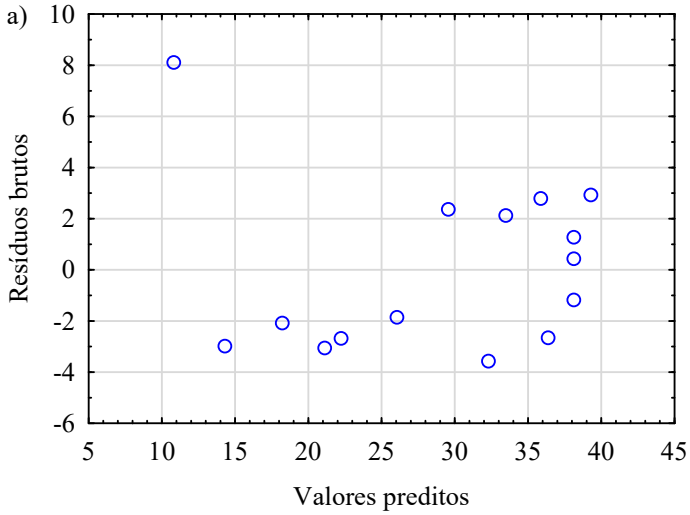


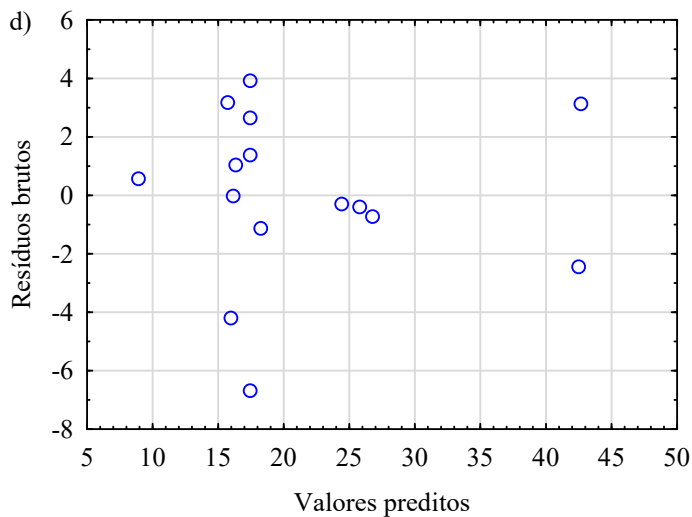
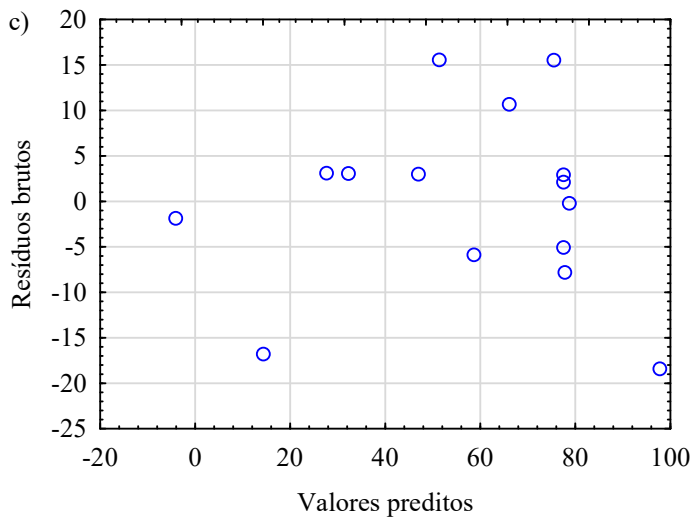


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos apresentados na Figura 69 produziram uma distribuição de pontos aleatoriamente dispersos em torno do zero, independentemente do tamanho do valor ajustado, ou seja, não existe uma tendência a resíduos absolutos mais elevados à medida que os valores das respostas aumentam (MONTGOMERY, 1996).

Figura 69 - Gráfico dos resíduos versus valores preditos para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .





Fonte: Elaborado pelo autor.

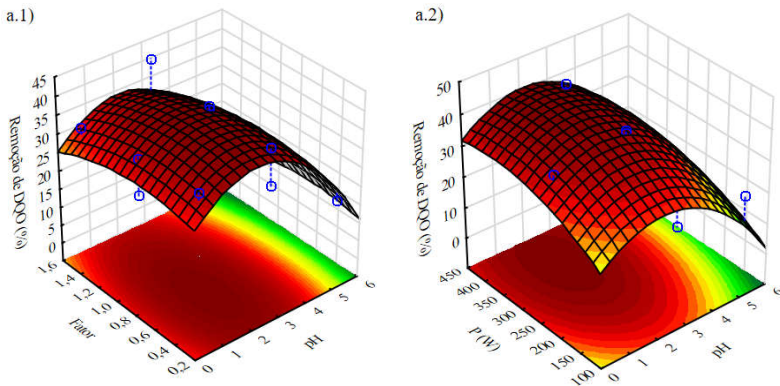
Os gráficos residuais não revelam violações importantes das premissas fundamentais. Portanto, a análise dos resíduos nos permitiu concluir que nossas suposições experimentais são razoáveis e que os modelos escolhidos são apropriados.

4.3.2.2.2 Gráficos tridimensionais dos modelos de regressão para remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .

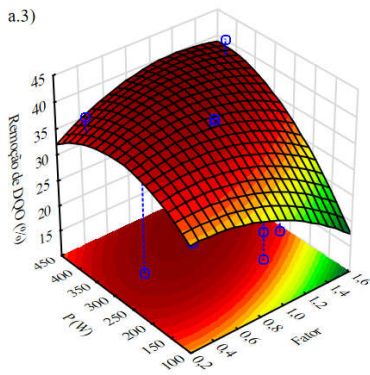
Os fatores selecionados foram examinados com mais detalhes usando gráficos de superfície de resposta e de curvas de nível, de forma a determinar as suas condições ideais. Os gráficos de superfície de resposta da remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 foram desenvolvidos com base nas equações 54, 55, 56 e 57, respectivamente, que foram representadas como uma função de dois fatores de cada vez, mantendo o outro fator em um nível fixo (nível central). Estes gráficos foram gerados a partir do software Statistica™ e fornecem uma visão tridimensional das superfícies de resposta, com diferentes combinações das variáveis independentes para cada variável dependente. O gráfico das curvas de nível é mostrado no plano horizontal sob a superfície de resposta.

A Figura 70 apresenta as curvas de nível e os gráficos tridimensionais das superfícies de resposta para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 . Algumas interações entre as variáveis foram significativas, de modo que a curvatura das superfícies tridimensionais ficou evidenciada.

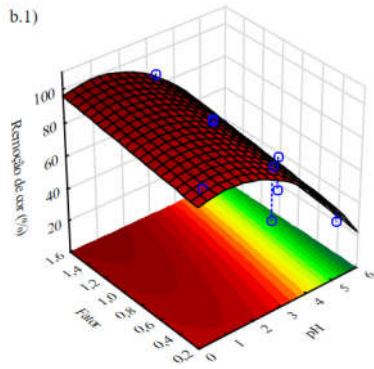
Figura 70 - Gráficos tridimensionais das superfícies de respostas para os modelos de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .



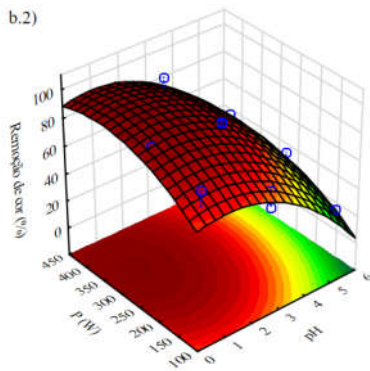
a.3)



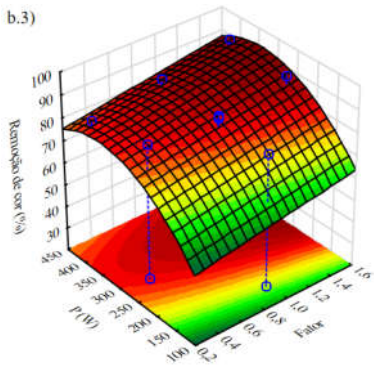
b.1)



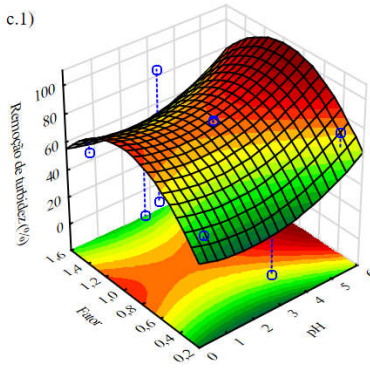
b.2)



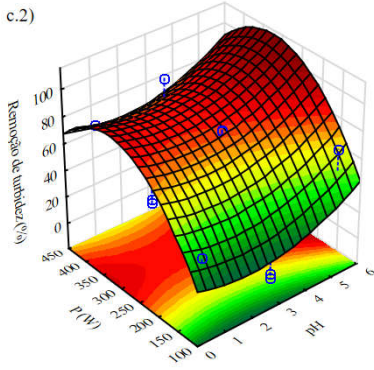
b.3)

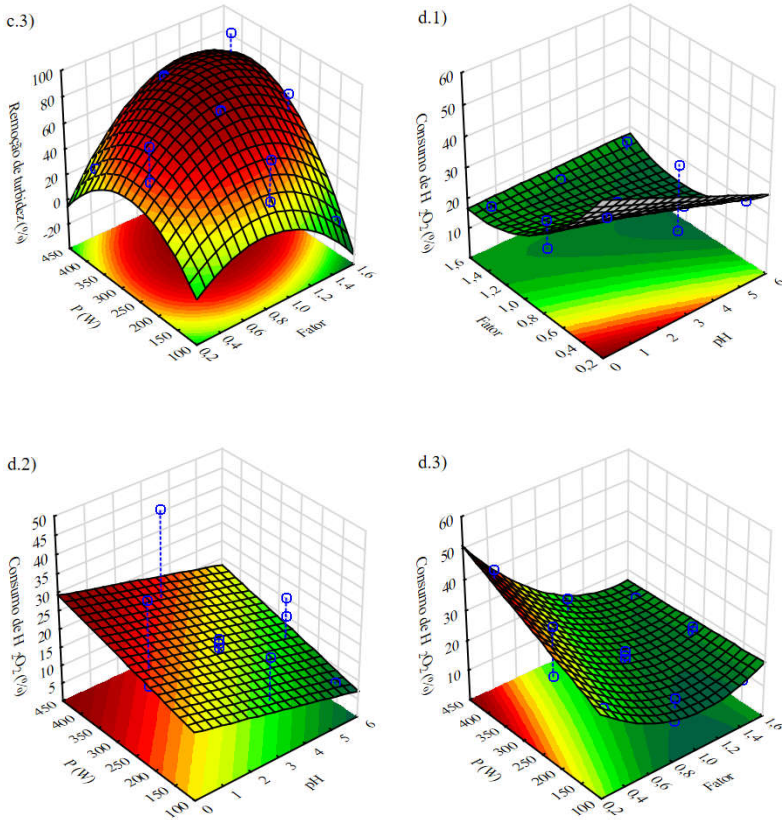


c.1)



c.2)





Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 70 (a.1) e (a.2) sinaliza que o pH ótimo para a reação de remoção de DQO está em torno de 3, o que confirma os resultados da Seção I (CÓRDOVA *et al.*, 2019) e da Seção II do Capítulo 4 deste trabalho, cujos experimentos utilizaram amostras das lagoas anaeróbias, além de conclusões de outros estudos (GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA, 1997; STEENSEN, 1997; TI; HT; YJ, 2002).

A Figura 70 (a.1) e (a.3) ilustra que a eficiência de remoção de DQO converge para o maior valor quando a variável fator é da ordem de 0,8, mesmo valor encontrado na Seção I do Capítulo 4 (CÓRDOVA *et al.*, 2019). A uma baixa concentração de H₂O₂ os radicais HO[•]

preferencialmente atacam os anéis de benzeno dos contaminantes orgânicos presentes no lixiviado. Porém, a uma alta concentração de H_2O_2 , existe uma competição entre o substrato e o H_2O_2 ; Em outras palavras, H_2O_2 em altas concentrações age como um eliminador (sequestrante) dos altamente potentes radicais hidroxilas para produzir o radical hidroperoxila, HO_2^{\cdot} , (Equação 43), que é bastante inofensivo em relação à ação redox (DUTTA *et al.*, 2001). Assim, a variável fator de 0,8 estabelece uma condição operacional ótima para o sistema UV/ H_2O_2 também no tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente no sistema de lodos ativados.

Como mostrado na Figura 70 (a.2) e (a.3), a remoção de DQO encontra uma região favorável com convergência para o nível alto (400 W) da potência da lâmpada. Assim como a taxa de degradação fotoquímica é proporcional à irradiância espectral, portanto, à taxa de fótons emitida pela lâmpada (STEFAN, 2004), a introdução de energia para fotólise do H_2O_2 é diretamente proporcional à potência da lâmpada (METCALF; EDDY, 2015).

A Figura 70 (b.1) e (b.2) sinaliza que condições extremamente ácidas ($pH < 3$) favorecem a remoção da cor, assim como observado na Seção II do Capítulo 4. Ácidos húmicos estão regularmente presentes em lixiviados de aterros sanitários e são considerados compostos refratários (POBLETE *et al.*, 2011) que conferem cor. A taxa de oxidação dos ácidos húmicos é bastante aumentada no sistema combinado UV/ H_2O_2 , principalmente em valores de pH ácido, condição em que a presença de espécies de bicarbonato / carbonato, as quais tem um efeito negativo devido à eliminação de radicais hidroxila, é diminuída (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

A Figura 70 (b.1) e (b.3) ilustra que a eficiência do tratamento para a cor é maior no nível mais alto da variável Fator. Isso ocorre porque a uma baixa concentração de H_2O_2 a eficiência fica limitada pela quantidade de radicais HO^{\cdot} gerados. Em altas concentrações de H_2O_2 , a oxidação de ácidos húmicos é devida ao ataque de radicais hidroxila, porque o H_2O_2 absorve a maior parte da luz (WANG; HSIEH; HONG, 2000). Como mostrado na figura 70 (b.2) e (b.3), a remoção de cor encontra uma região favorável entre o nível central e alto, 250 W e 400 W, respectivamente.

Quanto a turbidez, a Figura 70 (c.1) e c.2) apresenta um formato de sela, sinalizando melhores resultados tanto em pH extremamente ácido, como em valores no sentido da neutralidade. A figura 70 (c.1) e (c.3) evidenciam uma região de melhor remoção com o fator variando

entre 0,8 e 1,0. A potência da lâmpada tem uma região de maior eficiência entre 250 W e 400W, conforme a figura 70 (c.2) e (c.3).

O consumo de H_2O_2 é pouco afetado pelos valores de pH nos níveis estudados (Figura 70 (d.1 e d.2)). O fator em torno de 1,0 favorece os menores consumos do reagente, conforme demonstra a Figura 70 (d.1 e d.3). A Figura 70 (d.2 e d.3) demonstra a resposta de consumo de H_2O_2 com uma tendência linear diretamente proporcional a potência da lâmpada. Analogamente ao modelo de remoção de DQO, isto se deve ao fato de que a taxa de degradação fotoquímica é proporcional à irradiância espectral, portanto, à taxa de fótons emitida pela lâmpada (STEFAN, 2004); sendo que a introdução de energia para fotólise do H_2O_2 é diretamente proporcional à potência da lâmpada (METCALF; EDDY, 2015).

4.3.3 Otimização multicritério usando a função *desirability* de Derringer.

Após realizar os experimentos e ajustar modelos de resposta para as quatro respostas de interesse (remoção de DQO, remoção de cor, remoção de turbidez e consumo de H_2O_2), definiram-se as funções de *desirability* individuais (d_i) para cada resposta, e maximizou-se a *desirability* global (D) em relação aos fatores controláveis. Assim, múltiplas respostas de um problema foram harmonizadas de forma a melhor satisfazer os objetivos, convertendo-as em uma única resposta para o mesmo problema (KARATAPANIS *et al.*, 2011).

A Tabela 76 apresenta as configurações da função *desirability* para cada variável dependente. Os valores alvo (baixo, médio e alto) adotados foram estabelecidos a partir dos valores das respostas encontradas nas n observações. Os valores de *desirability* para os valores alvo foram restritos ao intervalo [0, 1], onde zero significa um valor inaceitável, e 1 (um) o valor mais desejável. Adotaram-se os expoentes $s = t = 1$, para que a função *desirability* variasse linearmente. Usou-se uma grade com 60 pontos em cada um dos três fatores, o que implicou que os valores das respostas e suas correspondentes *desirabilitys* tenham sido calculadas em 216.000 combinações de níveis dos fatores.

Utilizou-se o software Statistica™ 13.3 (TIBCO SOFTWARE INC, 2017) para realizar a otimização, com restrições, das variáveis de resposta. Selecionou-se a opção “No valor ideal” para definir o nível atual de cada variável preditora para o valor determinado pela otimização da *desirability* de resposta. Foi selecionada também a opção

“*desirability* ideal nos pontos exatos da grade”. Este método pesquisa exaustivamente todas as combinações especificadas de níveis das variáveis preditoras para a combinação, produzindo a *desirability* de resposta global ideal.

Tabela 76 - Configurações da função *desirability* para cada variável dependente.

Variável	Valor baixo	Valor de <i>desirability</i>	Valor médio	Valor de <i>desirability</i>	Valor alto	Valor de <i>desirability</i>	s	t
Remoção de DQO (%)	11,32	0,00	26,77	0,00	42,21	1,00	1,00	1,00
Remoção de cor (%)	25,07	0,00	58,80	0,00	92,53	1,00	1,00	1,00
Remoção de turbidez (%)	-5,94	0,00	42,56	1,00	91,05	1,00	1,00	1,00
Consumo de H ₂ O ₂ (%)	9,48	1,00	27,64	1,00	45,79	0,00	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

A abordagem da função *desirability* para a otimização do processo UV/H₂O₂ com respostas múltiplas permitiu encontrar o conjunto de condições que produz a eficiência mais desejável para remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂, simultaneamente, atingindo 42,21%, 93,23%, 73,53% e 27,02%, respectivamente, alcançando o valor de *desirability* global igual a 1,000, conforme demonstrado na Figura 71. Para tanto, as condições operacionais que levam ao ótimo das respostas devem ser: pH igual a 2,1, Fator ([H₂O₂]/DQO) correspondente a 0,8 e potência da lâmpada de 400 W. As configurações de fatores atuais e respostas previstas pela função *desirability*, e os níveis dos fatores que conduziram às melhores respostas individuais no planejamento fatorial constam da Tabela 77.

Restou demonstrado que a configuração gerada pela função *desirability* global (*D*), embora diferente das experimentadas no planejamento Box-Behnken, gerou respostas de remoção de DQO e cor iguais, mantendo ainda alta remoção de turbidez, e com a vantagem do sistema UV/H₂O₂ estar operando com 40% a menos de peróxido de hidrogênio.

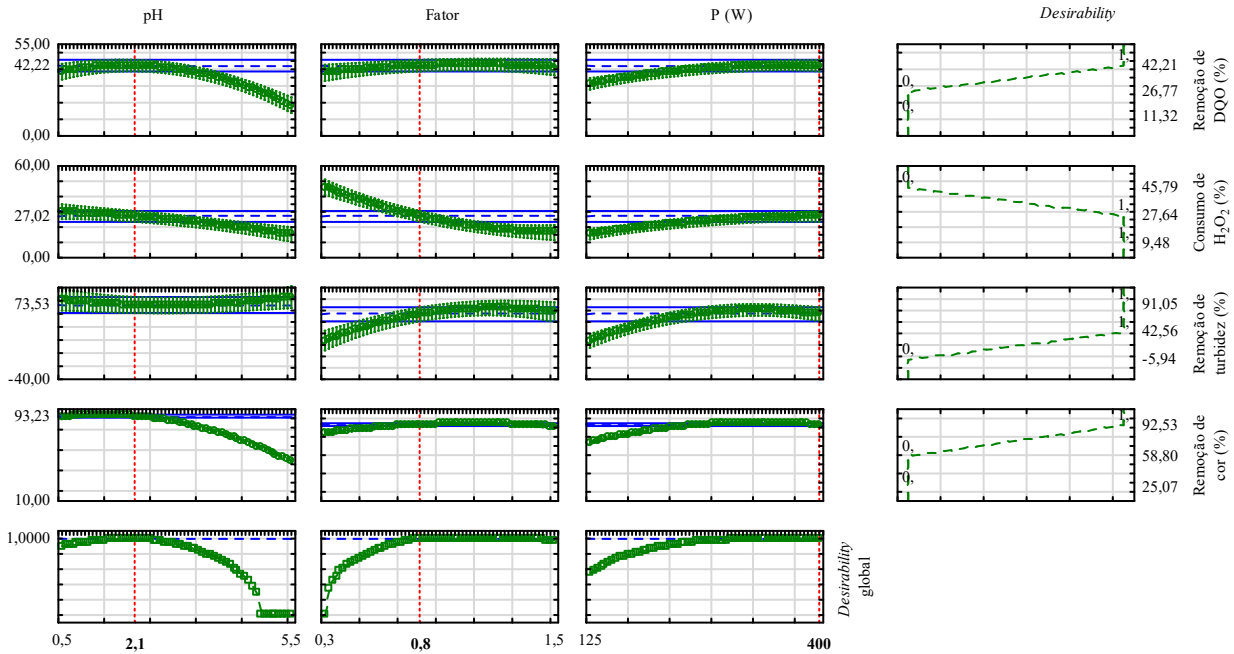
Tabela 77 - Respostas previstas no nível atual de cada fator na função *desirability* global e nas melhores configurações do planejamento Box-Behnken.

Nível dos fatores			Respostas previstas [Remoção (%)]				Valor de <i>desirability</i> global (D)
pH	Fator	P (W)	DQO	Cor	Turbidez	H ₂ O ₂	
2,1	0,8	400	42,21	93,23	73,53	27,02	1,0000
3,0	1,5	400	42,21	92,53	91,05	16,11	Melhor resposta observada PBB ¹ DQO, cor e turbidez
5,5	0,9	125	18,91	25,07	66,92	9,48	H ₂ O ₂

¹ Planejamento Box-Behnken.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 71 - Perfis para valores preditos e *desirability*.

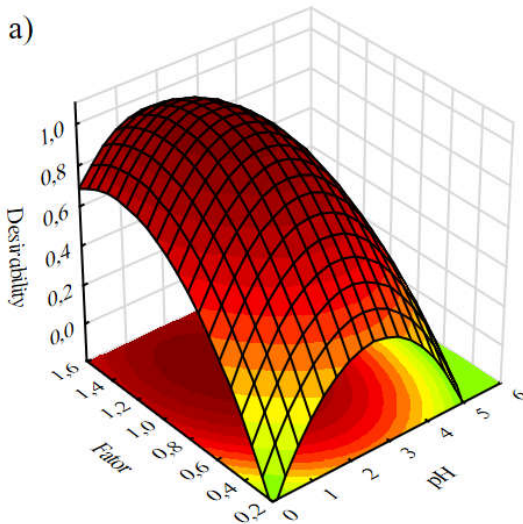


Fonte: Elaborado pelo autor.

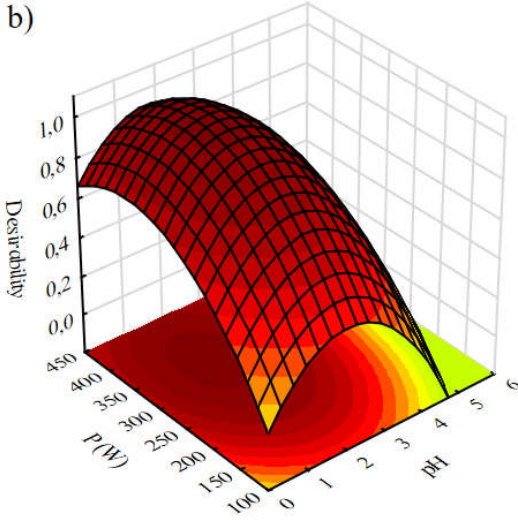
Para ajustar os gráficos das superfícies de resposta e de curvas de nível da função *desirability* global (D) foi selecionado o método de ajuste quadrático. A Figura 72 mostra um gráfico 3D da função *desirability* global $D(x)$ e a Figura 73 o gráfico de curvas de nível para a mesma função. Ambos os gráficos foram obtidos para um dado par de fatores (Fator, pH), (P, pH) e (P, Fator), mantendo o outro fixo em seu valor de função global ótima (D). Essas representações foram parciais, porque um dos três fatores deveria permanecer constante.

Verificou-se que a função $D(x)$ é relativamente "plana" na vizinhança próxima da solução ótima (x^*), indicando que pequenas variações em torno das variáveis independentes são previstas para não alterar drasticamente a *desirability* global. Assim, podemos concluir pela sua robustez, ou seja, a região correspondente às soluções ótimas não é muito sensível a pequenas mudanças acidentais nos fatores analisados.

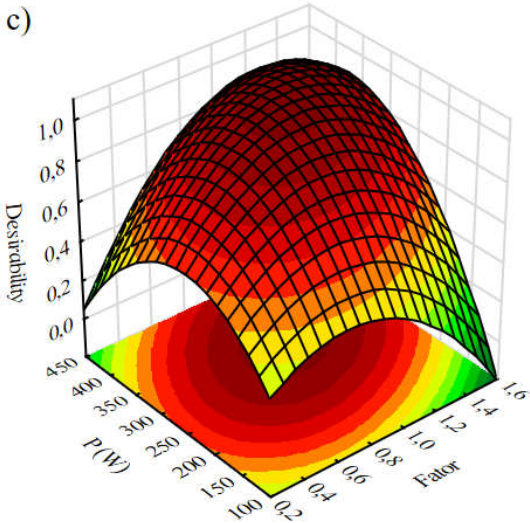
Figura 72 - Superfícies de resposta para a função *desirability* global (D) para os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 .



b)

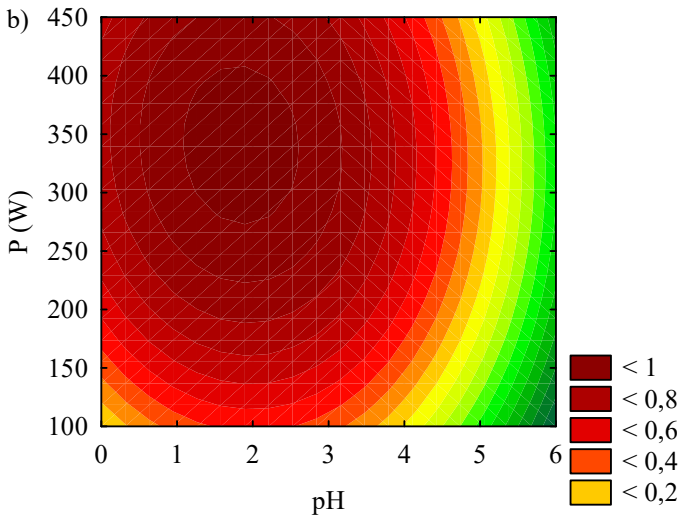
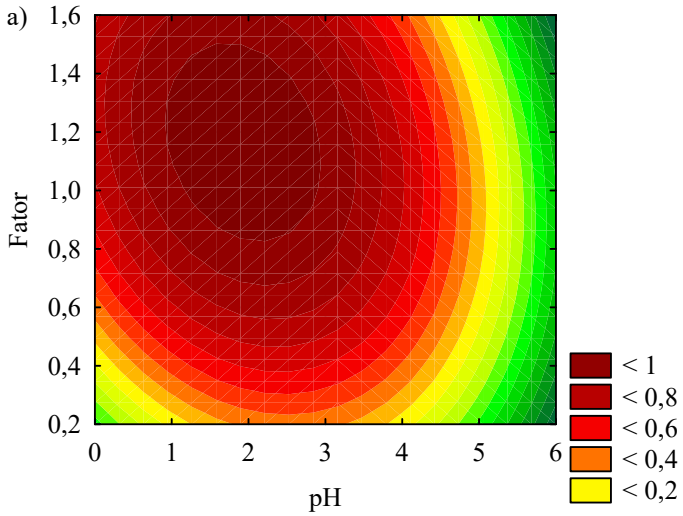


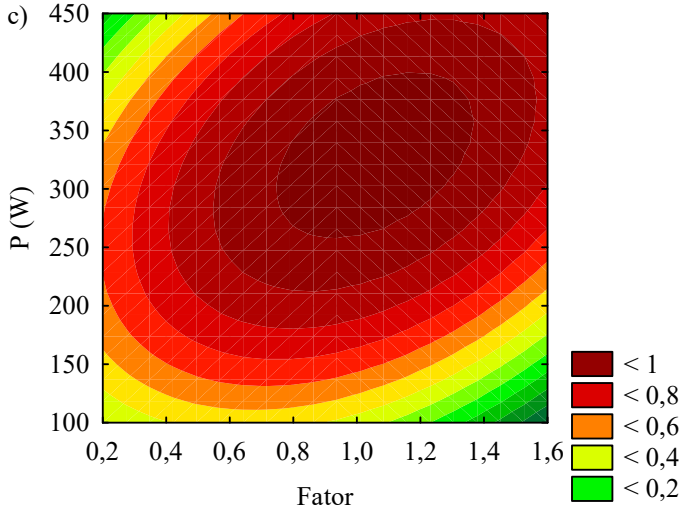
c)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73 - Curvas de nível para a função *desirability* global (D) para os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 .





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.4 Cinéticas dos modelos de regressão de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 do efluente do SLA após o POA UV/ H_2O_2

Uma interpretação quantitativa adicional dos resultados de otimização obtidos requer um modelo cinético. Para tanto, foram realizados novos experimentos para a construção deste modelo. As cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 do processo UV/ H_2O_2 nas condições ótimas dos parâmetros pH, Fator ($[H_2O_2]/DQO$) e potência da lâmpada (2,1, 0,8 e 400 W, nessa ordem), estabelecidas pela função *desirability* global, têm seus resultados apresentados nas tabelas 78, 79, 80 e 81, respectivamente.

Tabela 78 - Dados experimentais da cinética de remoção de DQO pelo processo UV/H₂O₂ aplicado ao efluente do SLA.

Tempo (min)	DQO (mg L ⁻¹)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0 ^a	1230,00	1230,00	1230,00	1230	0	0,00
5	745,39	813,20	774,48	778	34	36,75
10	680,96	742,68	733,38	719	33	41,54
15	651,18	706,45	719,10	692	36	43,74
30	587,14	635,07	798,72	674	111	45,20
60	487,52	551,45	544,02	528	35	57,07
90	455,51	482,00	499,56	479	22	61,06
120	391,98	454,00	489,55	445	49	63,82

^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 79 - Dados experimentais da cinética de remoção de cor pelo processo UV/H₂O₂ aplicado ao efluente do SLA.

Tempo (min)	Cor (uH)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0	1500,00	1500,00	1500,00	1500	0	0,00
5	173,00	269,00	302,00	248	67	83,47
10	76,00	169,00	175,00	140	56	90,67
15	51,00	112,00	107,00	90	34	94,00
30	22,00	42,00	49,00	38	14	97,47
60	12,00	21,00	23,00	19	6	98,73
90	17,00	23,00	13,00	18	5	98,80
120	9,00	21,00	12,00	14	6	99,07

^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 80 - Dados experimentais da cinética de remoção de turbidez pelo processo UV/H₂O₂ aplicado ao efluente do SLA.

Tempo (min)	Turbidez (UNT)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0	28,60	28,60	28,60	28,60	0,00	0,00
5	4,67	32,90	19,60	19,06	14,12	33,36
10	2,14	13,10	9,15	8,13	5,55	71,57
15	1,36	7,36	4,41	4,38	3,00	84,69
30	3,59	3,60	1,70	2,96	1,09	89,65
60	3,86	7,42	4,72	5,33	1,86	81,36
90	7,48	5,67	4,82	5,99	1,36	79,06
120	5,58	4,82	5,06	5,15	0,39	81,99

^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 81 - Dados experimentais da cinética de remoção de H₂O₂ pelo processo UV/H₂O₂ aplicado ao efluente do SLA.

Tempo (min)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)					Remoção (%)
	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3	Média	Desvio padrão	
0	2092,00	2092,00	2092,00	2092,00	0,00	0,00
5	1660,00	1580,00	69,00	1103,00	896,36	47,28
10	1400,00	1430,00	48,00	959,33	789,38	54,14
15	1200,00	1210,00	37,00	815,67	674,36	61,01
30	700,00	760,00	33,00	497,67	403,53	76,21
60	180,00	230,00	29,00	146,33	104,64	93,01
90	20,00	0,00	26,00	15,33	13,61	99,27
120	20,00	0,00	25,00	15,00	13,23	99,28

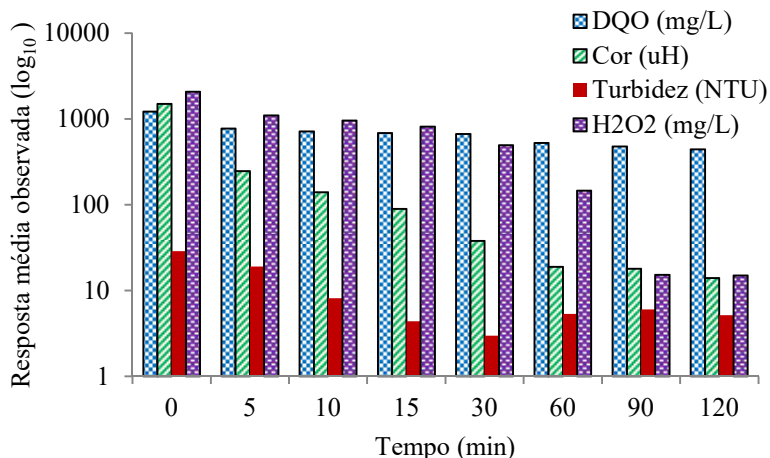
^a Amostra não submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto a remoção de DQO, a Figura 74 demonstra que 41,54% da DQO foi removida durante os 10 minutos iniciais, cerca de 2/3 do valor alcançado aos 120 minutos, evidenciando assim a presença de

matéria orgânica recalcitrante no lixiviado pré-tratado biologicamente no sistema de lodos ativados. Confirma-se novamente o alto potencial do sistema UV/H₂O₂ para remoção da DQO recalcitrante (PACHECO; PERALTA-ZAMORA, 2004)

Figura 74 - Perfis das cinéticas de remoção da DQO, cor, turbidez e H₂O₂ pelo processo UV/H₂O₂ aplicado ao efluente do SLA.

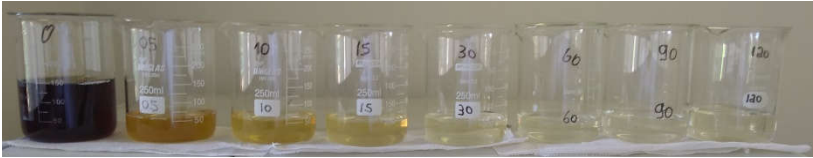


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 74 também explicita que quase a totalidade da cor é suprimida exponencialmente no intervalo de tempo de até 30 minutos, alcançando 97,47% de remoção e um valor médio absoluto de 38 ± 11 uH. Este valor está abaixo no limite admitido para a classe em que se enquadra o corpo d'água receptor. A continuidade da reação até 120 minutos conduziu ao resultado de 14 ± 5 uH, o que corresponde a 99,07% de eficiência, e está abaixo do valor máximo previsto no padrão organoléptico de potabilidade de água para cor aparente previsto pelo Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2017).

A Figura 75 ilustra o significado dos valores alcançados. Assim, restou comprovado que o processo UV/H₂O₂ é altamente eficaz na remoção de cor de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema de lodos ativados.

Figura 75 - Cor observada do efluente SLA submetido ao processo UV/H₂O₂ na corrida cinética.



Observação: A amostra $t = 0$ não foi submetida ao processo UV/H₂O₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

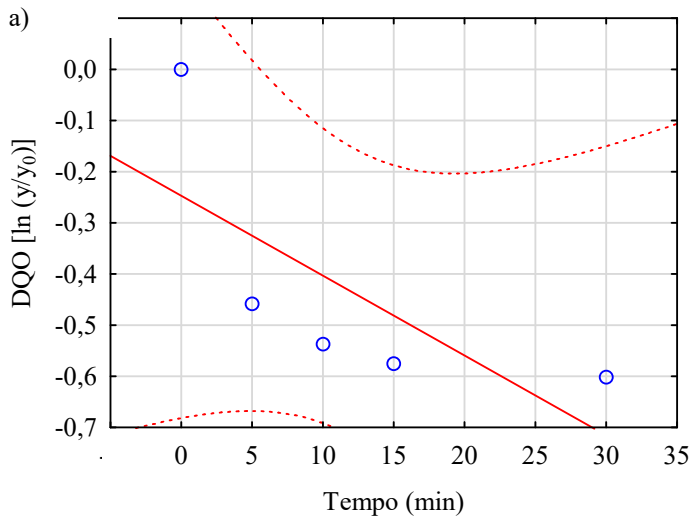
Como já referido, a legislação ambiental brasileira não estabelece valores padrões de DQO, cor e turbidez para lançamento de efluentes em corpos receptores; Todavia, determina que o lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, no qual é vedado este lançamento, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para a respectiva classe (BRASIL, 2011). O corpo de água receptor do lixiviado do aterro sanitário deste estudo pertence a classe 2, para a qual o parâmetro DQO não consta, mas que prevê como condições de qualidade de água o limite de cor de até 75 mg Pt L⁻¹ e de turbidez até 100 UNT (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008). Considerando que a turbidez remanescente do SLA já está substancialmente abaixo do valor legal acima previsto, e que o valor da cor alcançado pelo POA UV/H₂O₂ no tempo de reação igual a 30 minutos foi substancialmente inferior ao limite legal, optou-se por construir um modelo de regressão cinético utilizando os tempos iguais a 0, 5, 10, 15 e 30 minutos.

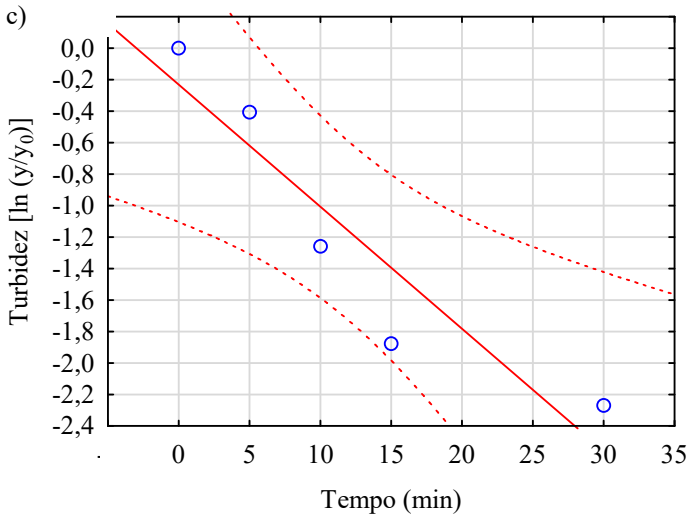
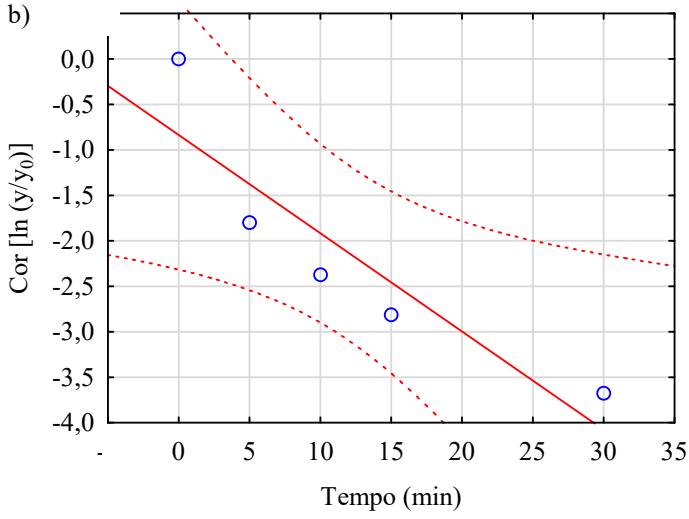
A Figura 74 apresenta os perfis de distribuição dos valores brutos das variáveis dependentes nos experimentos. Nestes perfis a não linearidade dos modelos de regressão foi identificada, confirmando estudo de Lopez-Lopez *et al.* (2015). Como a concentração de H₂O₂ está em excesso, pela hipótese pseudo-estacionária (isto é, a concentração de radical hidroxila pode ser considerada constante na presença de excesso de peróxido de hidrogênio na faixa de reação), a principal via cinética de degradação de compostos orgânicos pode ser simplificada em um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 47) (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004; NEAMTU *et al.*, 2002; TUHKANEN, 2004).

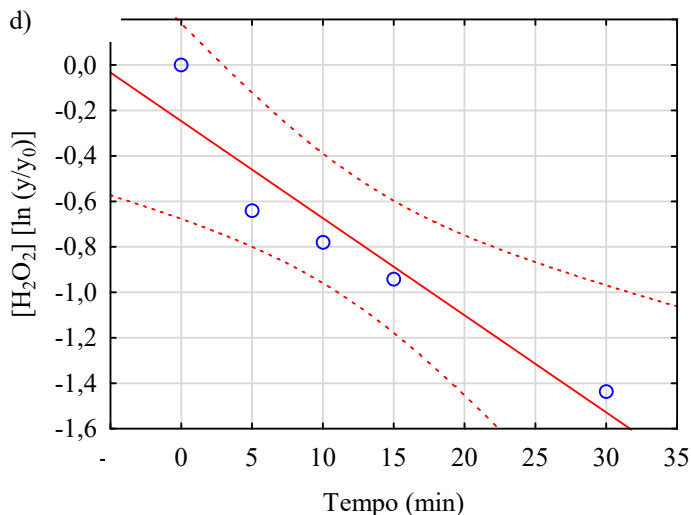
A reação de primeira ordem pode ser confirmada pela linearidade dos pontos obtidos pela plotagem do gráfico $\ln \left[\frac{C}{C_0} \right]$ em função do tempo (NAGEL-HASSEMER, 2006). A Figura 76 apresenta a dispersão dos

pontos com a variável transformada $y' = \ln \left[\frac{c}{c_0} \right]$, demonstrando forte correlação linear entre as variáveis aleatórias dentro de um intervalo de confiança de 95%, e indicando que as transformações recíprocas são apropriadas.

Figura 76 - Gráficos das cinéticas de remoção observadas para a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .







Intervalo de confiança: 0,95.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante desta confirmação, procedeu-se a regressão linear a partir dos dados experimentais apresentados nas tabelas 78, 79, 80 e 81. A Tabela 82 apresenta as planilhas de resumo das regressões para as variáveis dependentes, onde constam o coeficiente de ponderação não padronizado (b), o erro padrão e a significância estatística de cada modelo. Para aplicar a equação de regressão a novas observações, ou seja, para calcular os valores previstos (na métrica / escala das variáveis originais), usa-se o coeficiente angular b . Visto que b (inclinação) = $-k$, temos que as constantes de velocidade k das reações de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 são, respectivamente: $0,027467 \text{ s}^{-1}$, $0,148148 \text{ s}^{-1}$, $0,088640 \text{ s}^{-1}$ e $0,054562 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 82 - Resumo das regressões para as cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ [ln (y/y₀)].

Remoção (y')	Fator	b	Erro padrão	t(4)	p-valor
DQO	Tempo (min)	-0,027467	0,007039	-3,90202	0,017512
Cor	Tempo (min)	-0,148148	0,023893	-6,20041	0,003441
Turbidez	Tempo (min)	-0,088640	0,010874	-8,15177	0,001232
[H ₂ O ₂]	Tempo (min)	-0,054562	0,007004	-7,79043	0,001464

b: Coeficiente de ponderação não padronizado; t: Teste t-student.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, os modelos ajustados de regressão para remoção DQO, cor, turbidez e H₂O₂ em função do tempo, nas condições ótimas estabelecidas pela função *desirability*, estão apresentadas nesta ordem nas equações 58, 59, 60 e 61.

$$y'_{DQO} = -0,027467x \quad (58)$$

$$y'_{cor} = -0,148148x \quad (59)$$

$$y'_{turbidez} = -0,088640x \quad (60)$$

$$y'_{H_2O_2} = -0,054562x \quad (61)$$

As análises de variância também foram realizadas para as respostas e estão apresentadas nas tabelas 83, 84, 85 e 86. A análise ANOVA indicou que a variável tempo de reação foi significativa e desempenhou papel importante na descoloração, mineralização e remoção de turbidez do lixiviado pelo tratamento UV/H₂O₂, assim como em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio. O *F-valor*, *Gl* (graus de liberdade) e o *p-valor* resultantes foram usados como um *F-teste* global da relação entre a variável dependente e a variável independente (TIBCO SOFTWARE INC, 2017). Os *F-valores* de 15,23, 38,45, 66,45 e 60,69 implicam que os modelos cinéticos são significativos para remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂, nesta ordem, e existem somente uma chance de 1,75%, 0,34%, 0,12% e 0,15%, respectivamente, de que o *F-valor* dos modelos possa ocorrer devido ao ruído.

Tabela 83 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de DQO [$\ln (y/y_0)$].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	0,943016	1	0,943016	15,22573	0,017512
Resíduo	0,247743	4	0,061936		
Total	1,190759				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 84 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de cor [$\ln (y/y_0)$].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	27,43477	1	27,43477	38,44513	0,003441
Resíduo	2,85443	4	0,71361		
Total	30,28920				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 85 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de turbidez [$\ln (y/y_0)$].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	9,82121	1	9,821210	66,45143	0,001232
Resíduo	0,59118	4	0,147795		
Total	10,41239				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 86 - Análise de variância da equação de regressão para cinética de remoção de H_2O_2 [$\ln (y/y_0)$].

Efeitos	Soma dos quadrados	Gl	Média quadrática	<i>F-valor</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	3,721318	1	3,721318	60,69087	0,001464
Resíduo	0,245264	4	0,061316		
Total	3,966582				

Gl: Graus de liberdade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados estatísticos do modelo de remoção de cor e DQO estão resumidos na Tabela 87. Eles mostram uma alta confiabilidade na estimativa da eficiência de remoção de DQO ($R^2 = 0,7919$), cor ($R^2 = 0,9058$), turbidez ($R^2 = 0,9432$) e H_2O_2 ($R^2 = 0,9382$), o que significa que os modelos, nesta ordem, explicam 79,19%, 90,58%, 94,32% e 93,82% da variabilidade dos dados. Um alto coeficiente de R^2 garante um ajuste satisfatório do modelo linear aos dados experimentais (MOHAJERI *et al.*, 2010).

Os resultados também demonstram que os modelos de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 para a variável independente tempo foram significativos no nível de confiança de 5%, uma vez que o valor de p_{DQO} (0,0175), p_{cor} (0,0034), $p_{turbidez}$ (0,0012) e $p_{H_2O_2}$ (0,0014) foram bem menor do que 0,05. O erro padrão de estimativa observado foi pequeno nos modelos cinéticos de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 , correspondendo a 0,2489, 0,8448, 0,3844 e 0,2476, respectivamente. Erros-padrão pequenos implicam em boa precisão (MONTGOMERY; RUNGER, 2012).

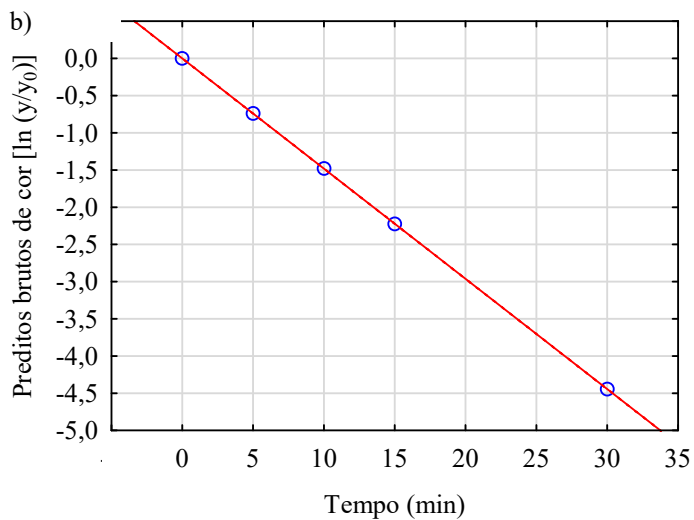
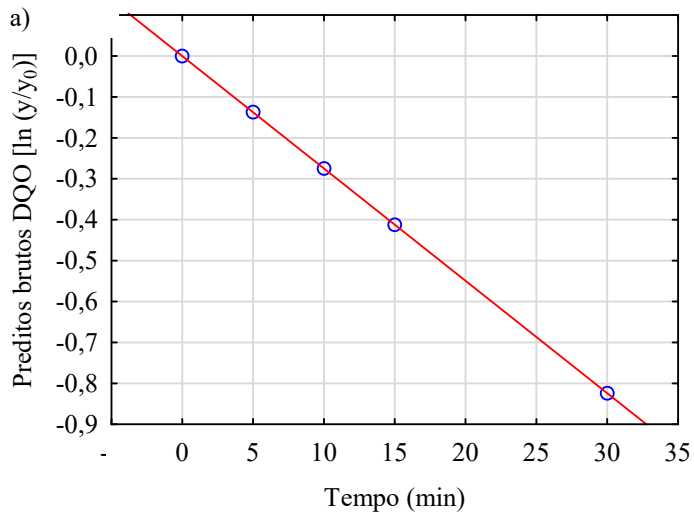
Tabela 87 - Estatísticas resumidas das análises de regressão das cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 .

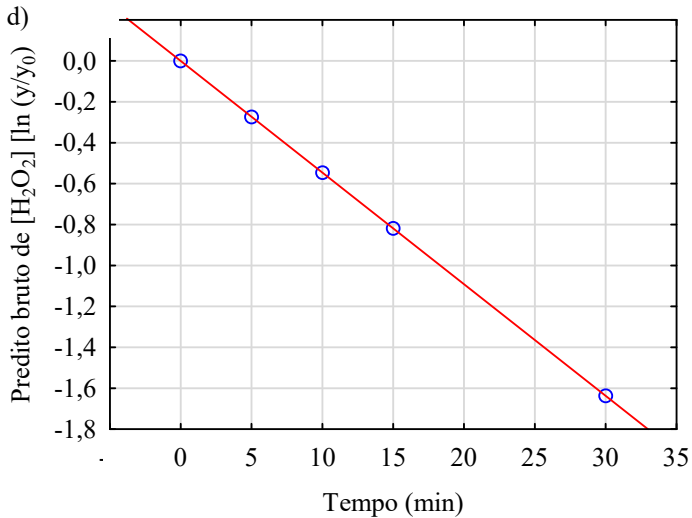
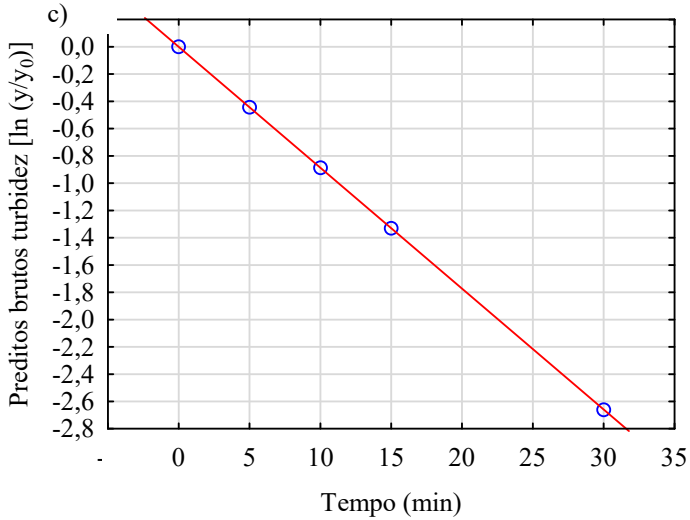
Estatística	Remoção de DQO	Remoção de cor	Remoção de turbidez	Remoção de H_2O_2
R	0,8899	0,9517	0,9712	0,9686
R^2	0,7919	0,9058	0,9432	0,9382
R^2 ajustado	0,7399	0,8822	0,9290	0,9227
F(1,4)	15,2257	38,4451	66,4514	60,6909
p	0,0175	0,0034	0,0012	0,0015
Erro padrão	0,2489	0,8448	0,3844	0,2476

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de saída da cinética de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 , em termos de $[\ln(y/y_0)]$ para os modelos ajustados de regressão (Figura 77), expresso pelas equações 58, 59, 60 e 61, apresentaram uma correlação linear perfeita ($R: 1,0000$) entre as variáveis aleatórias.

Figura 77 - Gráficos dos valores preditos brutos das cinéticas de remoção de a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .





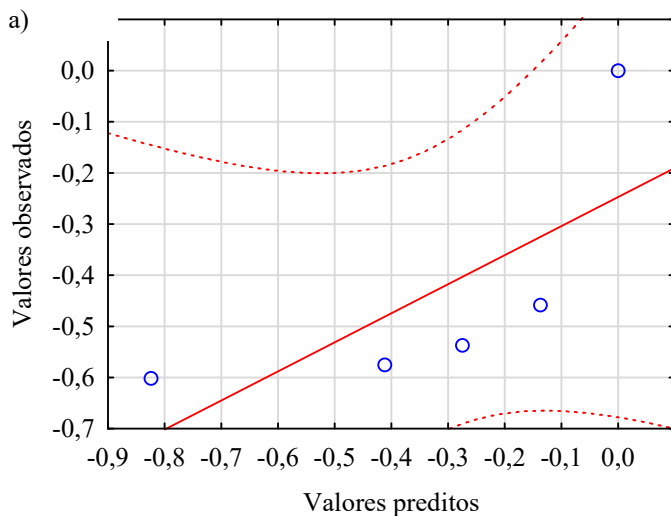
R: 1,0000.

Fonte: Elaborado pelo autor.

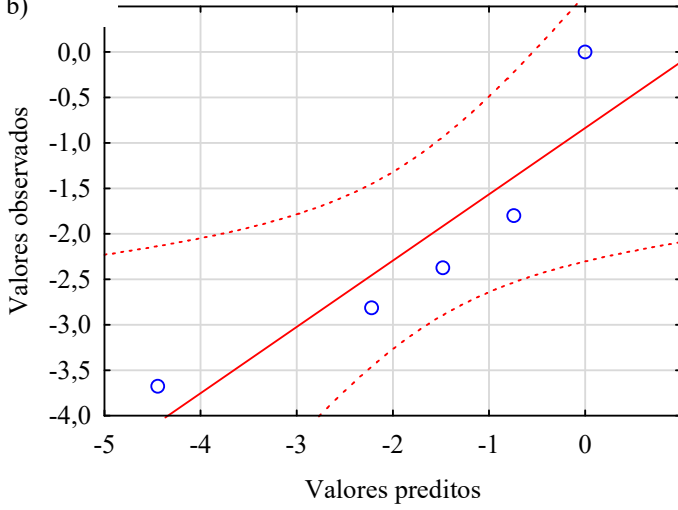
Os gráficos dos valores preditos *versus* valores observados das cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 (Figura 78) demonstraram que existe uma correlação linear e positiva, com pequena dispersão em torno da linha reta, em ambos os casos. O gráfico apontou

também que o intervalo de tempo escolhido é eficaz na previsão das respostas dentro do intervalo de confiança de 95% (linha pontilhada da Figura 78), ou seja, o modelo é eficaz para fazer previsões. Além disso, este gráfico indicou que não existe nenhuma resposta observada para a qual o valor previsto esteja extremamente longe da marca. Confirmou-se, assim, que os modelos cinéticos propostos descrevem bem os dados experimentais.

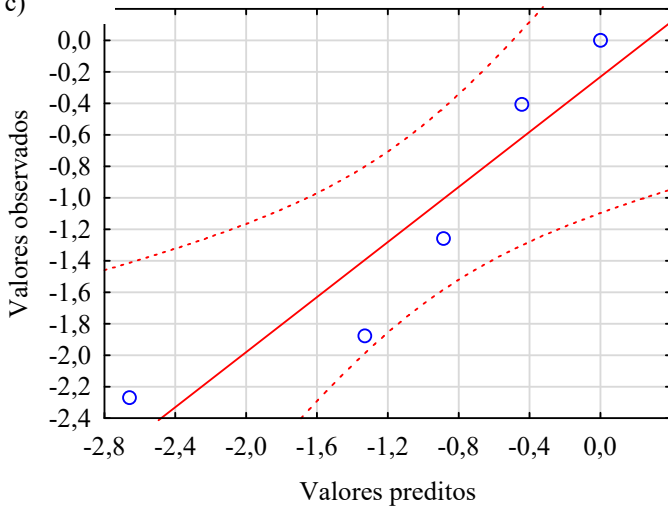
Figura 78 - Gráficos dos valores preditos *versus* valores observados da cinética de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .

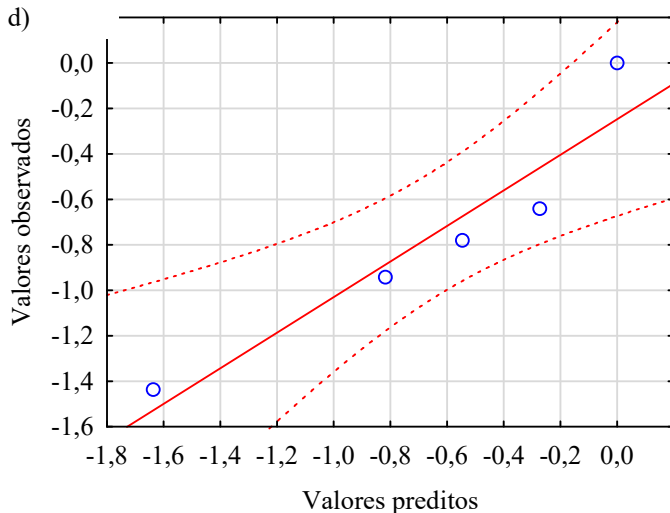


b)



c)





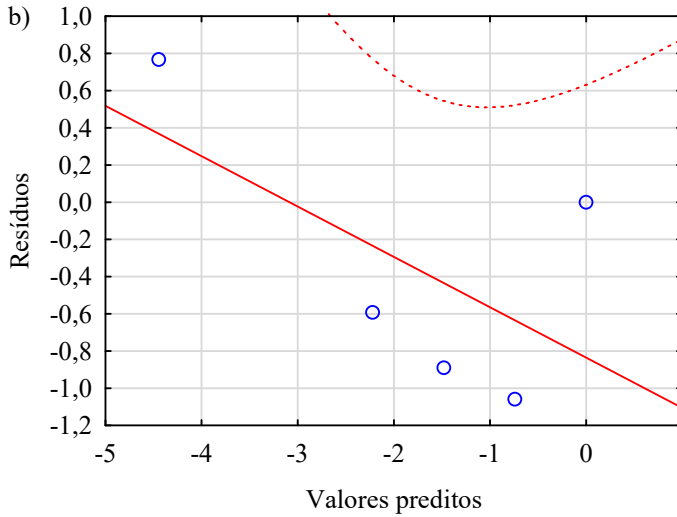
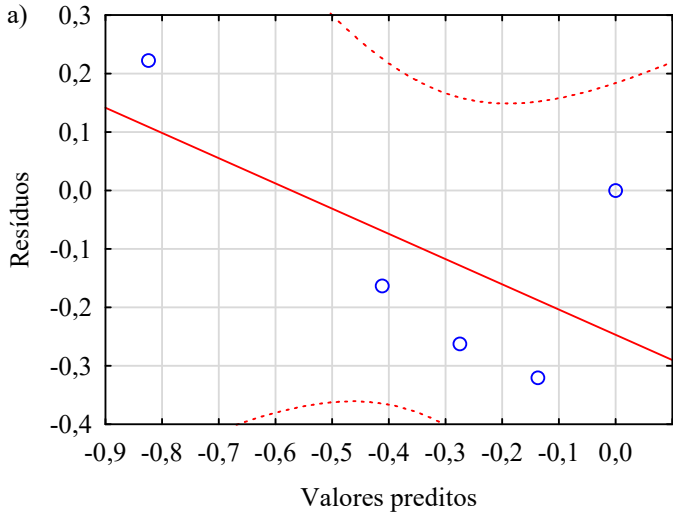
Intervalo de confiança: 0,95.

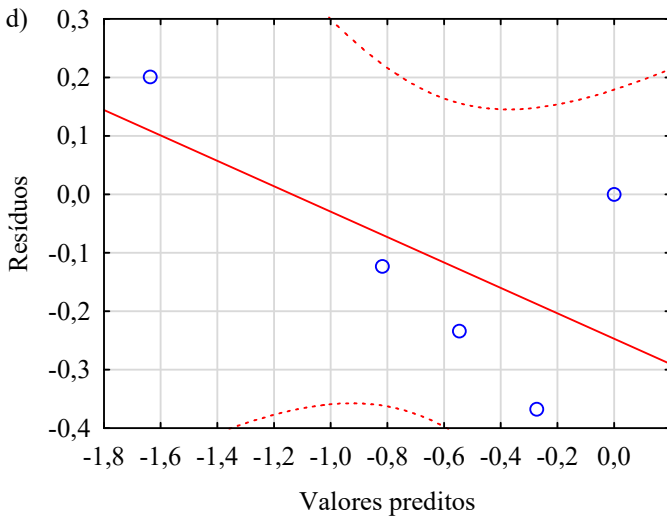
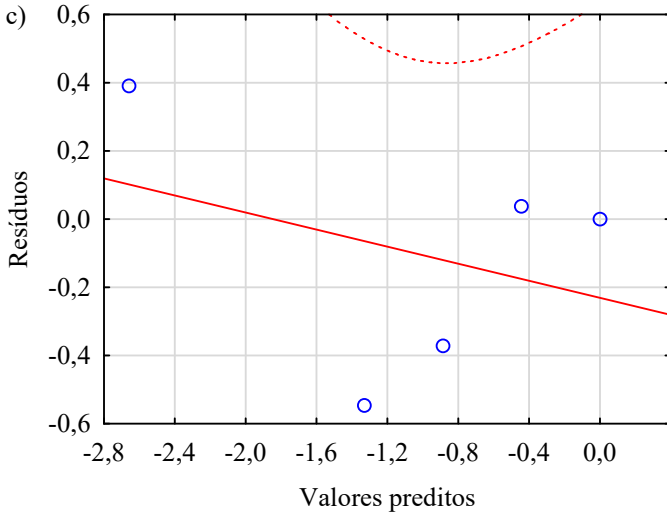
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para verificar a adequação dos modelos de regressão das cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 se procedeu a análise residual. Para tanto, foi feito o uso de métodos gráficos para verificar a validade e utilidade dos modelos, principalmente por meio de gráficos de resíduos.

Os gráficos dos resíduos dos modelos transformados *versus* as respostas preditas estão mostrados na Figura 79. Estes gráficos produziuram uma distribuição de pontos aleatoriamente dispersos em torno do zero, independentemente do tamanho do valor ajustado, ou seja, não existe uma tendência a resíduos absolutos mais elevados à medida que o valor das respostas aumentam. Portanto, os gráficos não revelam nenhum problema sério em relação a desigualdade de variância nos modelos.

Figura 79 - Gráficos dos resíduos *versus* os valores preditos para o modelo de cinética de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .





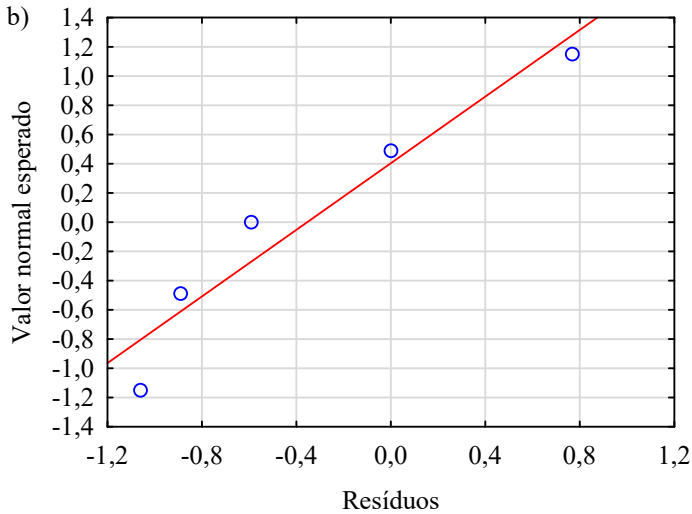
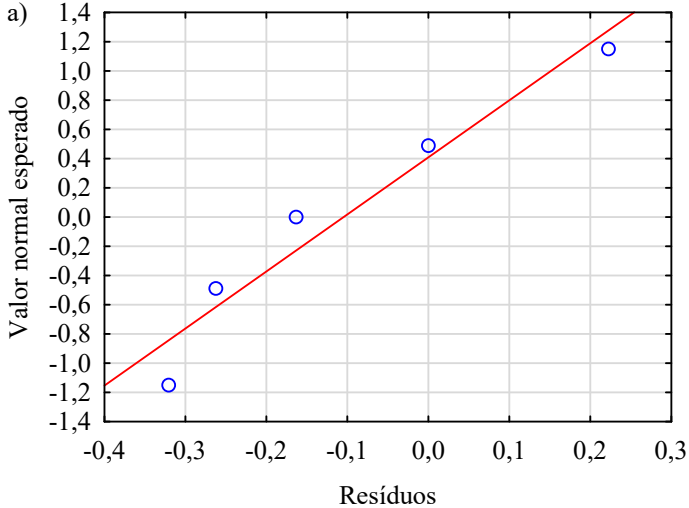
Intervalo de confiança: 0,95.

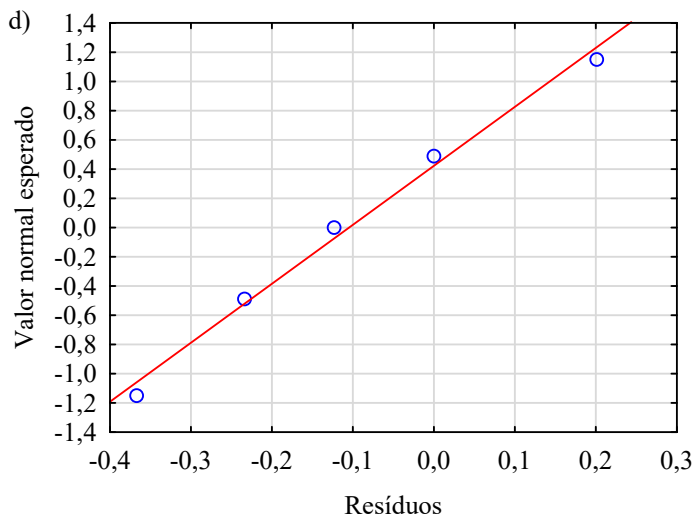
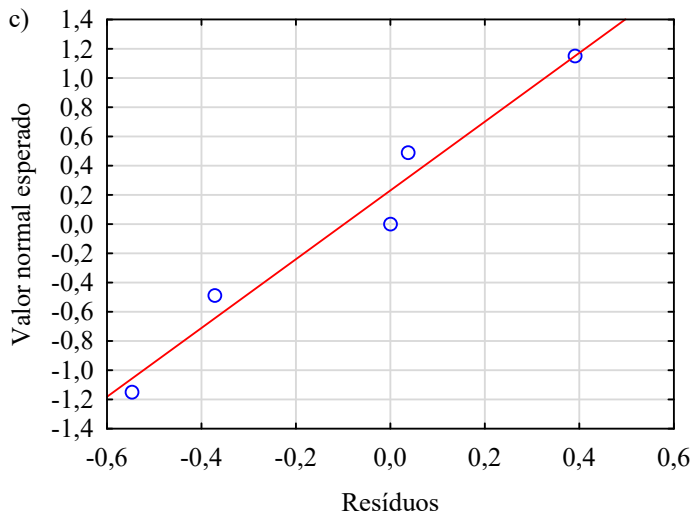
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos de probabilidade normal dos resíduos brutos (Figura 80) produziram linhas aproximadamente retas, indicando que os pontos (resíduos) vieram de distribuições normais, e que os modelos

transformados das cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 são adequados.

Figura 80 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos de regressão para as cinéticas de remoção de: a) DQO, b) cor, c) turbidez e d) H_2O_2 .





Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos residuais não revelam violações importantes das premissas fundamentais. Portanto, a análise dos resíduos nos permitiu concluir que nossas suposições experimentais são razoáveis e que os modelos de regressão escolhidos para as cinéticas de remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 são apropriados.

4.3.5 Avaliação da otimização e validação dos experimentos.

No item 4.3.3 a otimização numérica multicritério foi utilizada para determinar os parâmetros ótimos do processo para mineralização e descoloração máximas do lixiviado. Com base nas funções de superfície de resposta e *desirability* de Derringer (DERRINGER; SUICH, 1980), foram obtidas as condições ótimas para remoção de DQO, cor, turbidez e H_2O_2 . Para tanto, todas as variáveis foram direcionadas para o intervalo onde as remoções de DQO, cor e turbidez foram maximizadas, e o consumo de H_2O_2 minimizado. Desenvolveu-se, então, um modelo de regressão cinético para estas variáveis dependentes, de forma a identificar o tempo de reação do processo UV/ H_2O_2 necessário para atingir um determinado grau de remoção ou um valor absoluto para elas.

O corpo receptor onde o efluente será lançado está enquadrado como classe 2, cujo limite de cor é 75 mg Pt L^{-1} e de turbidez é 100 UNT (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008). Como a turbidez do efluente do SLA já é substancialmente inferior ao preconizado, e não existe padrão para DQO, adotou-se a cor como fator de referência para determinação do tempo de reação do POA UV/ H_2O_2 .

Considerando as contribuições naturais e de outros efluentes de origem antrópica na respectiva bacia hidrográfica, estabeleceu-se como padrão de lançamento para o efluente tratado o equivalente a 80% do referido limite, o que corresponde ao valor de cor de 60 mg Pt L^{-1} . Para tanto, com base na Equação 59, o sistema em batelada necessita operar nas condições ótimas dos parâmetros pH, Fator ($[H_2O_2]/DQO$) e potência da lâmpada (2,1, 0,8 e 400 W, respectivamente) durante 22 minutos, para o qual o valor predito é de $57,6 \text{ mg Pt L}^{-1}$.

A fim de confirmar a precisão dos modelos preditos e a confiabilidade da combinação ótima, experimentos adicionais foram realizados nas condições ótimas durante 22 minutos. A Tabela 88 mostra os valores médios obtidos e respectivos desvios dos parâmetros analisados. O pH inicial da reação permaneceu inalterado ao final do experimento. O valor experimental da cor encontrado ($63,3 \pm 14,5 \text{ mg Pt L}^{-1}$) concordou bem com o valor predito de $57,6 \text{ mg Pt L}^{-1}$. A DQO observada experimentalmente resultou em $635 \pm 40 \text{ mg L}^{-1}$, também apresentando ótima concordância com o valor esperado (672 mg L^{-1}). Além da DQO e a cor, os valores observados da turbidez (2 UNT) e do peróxido de hidrogênio residual ($970 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$) ficaram dentro do intervalo de confiança de 95% dos respectivos modelos cinéticos. Ressalta-se que os valores de cor e turbidez são inferiores aos limites

preconizados para a classe do corpo d'água receptor (BRASIL, 2005; SANTA CATARINA, 2008).

Tabela 88 - Caracterização do efluente do sistema de lodos ativados e pós-processo UV/H₂O₂ otimizado (Tempo = 22 min).

Parâmetro	Unidade	SLA	UV/H ₂ O ₂	
			Média	DP
pH		8,1	2,1	0,1
Condutividade	mS cm ⁻¹	11,56	14,86	0,74
Potencial redox	mV	29,7	595,3	23,0
Turbidez	NTU	29	2	0
Cor verdadeira	uH	1500	63,3	14,5
Absorbância ^(a)		7,2	2,17	0,14
ST	mg L ⁻¹	7893	7718	68
SST	mg L ⁻¹	52	59	14
SDT	mg L ⁻¹	7841	7659	82
DBO	mg L ⁻¹	69	58	20
DQO	mg L ⁻¹	1230	635	40
COD	mg L ⁻¹	148	188	14
COT	mg L ⁻¹	153	191	13
P	mg L ⁻¹	7	3,2	1,6
N-NH ₃	mg L ⁻¹	157	149	6
Cl ⁻	mg L ⁻¹	2396	4895	163
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	5566	4985	161
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	786	4960	405
Alcalinidade (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	1100	200	0
Pb	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	
Cu	mg L ⁻¹	n.d.	0,11	0,00
Cr	mg L ⁻¹	n.d.	0,27	0,05
Fe	mg L ⁻¹	5,64	3,34	0,29
Mn	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	
Ni	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	
Zn	mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	
Cd	mg L ⁻¹	n.d.	0,06	0,00
[H ₂ O ₂] _{residual}	mg L ⁻¹	-	970	10

^(a) $\lambda = 280$ nm; uH - unidade Hazen; DP - Desvio padrão; ST - Sólidos totais; SST - Sólidos suspensos totais; SDT - Sólidos dissolvidos totais; DBO - Demanda bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda química de oxigênio; COD - Carbono orgânico dissolvido; Carbono orgânico total - COT.

n.d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O baixo erro entre os valores experimentais e preditos indicam boa concordância dos resultados obtidos a partir dos modelos e experimentos. Estes resultados confirmam que a Metodologia de Superfície de Resposta integrada ao Planejamento Box-Behnken e a função *desirability* de Derringer é uma ferramenta poderosa para otimizar as condições operacionais do processo UV/H₂O₂ para remoção de DQO, cor, turbidez e H₂O₂ do lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema de lodos ativados.

O POA UV/H₂O₂ contribuiu significativamente para a remoção da cor e da DQO recalcitrante do efluente do SLA, 95,78% e 48,37%, respectivamente, e da turbidez (93,10%) Ainda em relação à remoção de poluentes orgânicos, a DBO foi reduzida a 58 mg L⁻¹, valor inferior ao limite preconizado na legislação (60 mg L⁻¹) para lançamento em corpos de água interiores (SANTA CATARINA, 2009). Considerando o sistema combinado LA + SLA + UV/H₂O₂, alcançaram-se as remoções de 97,90% de DBO, 96,50% de cor, 87,07 % de DQO e 99,20% de turbidez.

A absorvância ($\lambda = 280$ nm) apresentou alta remoção, da ordem de 69,86%. A absorvância no comprimento de onda de 280 nm está associada a presença de aminoácidos aromáticos (BAYNES; DOMINICZAK, 2015) que indicam a presença de soluções de proteínas (CHANG, 2010), compostos aromáticos derivados da lignina (BARROS; NOZAKI, 2002) e de alguns corantes (NAGEL-HASSEMER et al., 2012), dentre outras substâncias.

O processo UV/H₂O₂ apresentou bom desempenho para a remoção de Fósforo (P), alcançando 54,29% de eficiência e concentração de $3,2 \pm 1,6$ mg L⁻¹; Assim, o efluente também atenderia ao padrão de lançamento em trechos de lagoas, lagunas e estuários. Se considerada a concentração de P no lixiviado bruto de 20 mg L⁻¹ (Tabela 36), a eficiência do sistema combinado atingiu 84% de remoção de Fósforo. A maioria das tecnologias de tratamento de P atuais não pode remover adequadamente formas recalcitrantes de fósforo da coluna de água. O POA UV/H₂O₂ é capaz de converter de forma consistente o P-recalcitrante em P reativo solúvel (análogo ao fosfato biologicamente disponível) em águas naturais e sintéticas (SINDELAR *et al.*, 2016). Estudo de Liu *et al.* (2013) também demonstrou que o processo de UV/H₂O₂ pode efetivamente oxidar hipofosfito e fosfito em águas residuais sintetizadas e reais. Observou-se que estudos publicados sobre remoção de fósforo de efluentes utilizando POA UV/H₂O₂ são raros.

Dentre os metais que foram analisados no efluente pós UV/H₂O₂ (Tabela 88), somente foram detectados Cobre, Cromo, Ferro e Cádmiu,

todavia em concentrações que atendem aos padrões legais de lançamento de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009), sendo que em relação ao Ferro encontrado no efluente do SLA, o POA UV/H₂O₂ proporcionou 40,78% de remoção.

4.3.6 Avaliação ecotoxicológica

A composição do lixiviado tratado pelo POA UV/H₂O₂ também foi caracterizada por testes toxicológicos, que forneceram informações indiretas sobre o conteúdo de poluentes que podem ser prejudiciais a uma classe de organismos (KJELDEN *et al.*, 2002). Assim, obteve-se uma avaliação mais abrangente do tratamento realizado e do impacto ambiental subsequente do lixiviado tratado (KALČÍKOVÁ *et al.*, 2011).

Para tanto, foram reitos ensaios de toxicidade aguda e crônica. Os efeitos agudos são causados por rápidas exposições a altas concentrações de poluentes. Os efeitos crônicos estão relacionados com a exposição prolongada de concentrações baixas, o que resulta em efeitos por acumulação, sendo os principais focos em estudos de ecotoxicologia (GUARATINI *et al.*, 2008).

4.3.6.1 Ensaios de toxicidade aguda

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, o qual, segundo Barrios Restrepo *et al.* (2017), é um organismo adequado e eficaz para determinar a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário. Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda estão apresentados na Tabela 89.

Tabela 89 - Resultados dos ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna*. para efluente do sistema combinado LA + SLA + UV/H₂O₂ otimizado.

Efluente	Fator de diluição (FD)	Média CE _{50,48h}	Desvio
Lixiviado bruto	64	5,25%	0,7%
Sistema de lodos ativados sem UV/H ₂ O ₂	8	29,75%	1,0%
Sistema de lodos ativados + UV/H ₂ O ₂ otimizado	8	40,34%	5,4%

CE_{50,48h}: Concentração da amostra que causa imobilidade a 50% dos organismos-teste ao final do tempo de exposição de 48 horas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da $CE_{50,48h}$ para o efluente do sistema de lodos ativados sem o POA UV/H₂O₂ foi de 29,75%. Jemec, Tišler e Žgajnar-Gotvajn (2012), em estudo toxicológico para lixiviado tratado por reator em batelada sequencial (SBR), encontraram a $CE_{50,48h}$ entre 16,8% e 18,6%, valores inferiores aos nossos resultados.

Ernst *et al.* (1994) concluíram que a amônia era a principal causa de toxicidade aguda do lixiviado de aterro sanitário, enquanto os efeitos crônicos da classe de compostos orgânicos xenobióticos (COXs) identificados no lixiviado não podiam ser determinados. Com base em teste de toxicidade de 27 lixiviados em aterros sanitários, Clément, Janssen e Le Du-Delepierre (1997) concluíram que amônia e alcalinidade foram os fatores mais prováveis que contribuíram para a toxicidade observada. Outros estudos indicaram que fatores como pH, condutividade e as concentrações de cloreto, cobre ou zinco também podem ser de grande importância para a toxicidade aquática avaliada por bioensaios aquáticos (ASSMUTH; PENTTILÄ, 1995; ATWATER *et al.*, 1983; CAMERON, 1980; CLÉMENT; MERLIN, 1995; KROSS; CHERRYHOLMES, 1993).

As amostras de lixiviado de ambos os sistemas, de lodos ativados exclusivo e o combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado, alcançaram FD igual a 8. Portanto, estão dentro do limite estabelecido na legislação para fins do lançamento do efluente final no corpo d'água receptor. Todavia, o valor de $CE_{50,48h}$ para *Daphnia magna* do efluente do sistema SLA + UV/H₂O₂ foi de 40,34%, valor superior ao efluente do SLA exclusivo (29,75%), o que significa que o POA UV/H₂O₂ diminuiu a toxicidade aguda para *Daphnia magna* do efluente do sistema de lodos ativados.

4.3.6.2 Ensaio de toxicidade crônica

Os ensaios de toxicidade crônica com a espécie *Daphnia magna* para o efluente do sistema combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado tiveram duração de 21 dias, sendo avaliados os seguintes parâmetros: longevidade, reprodução e crescimento. Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica estão apresentados na Tabela 90.

Tabela 90 - Resultados dos ensaios de toxicidade crônica com *Daphnia magna* para efluente do sistema combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado.

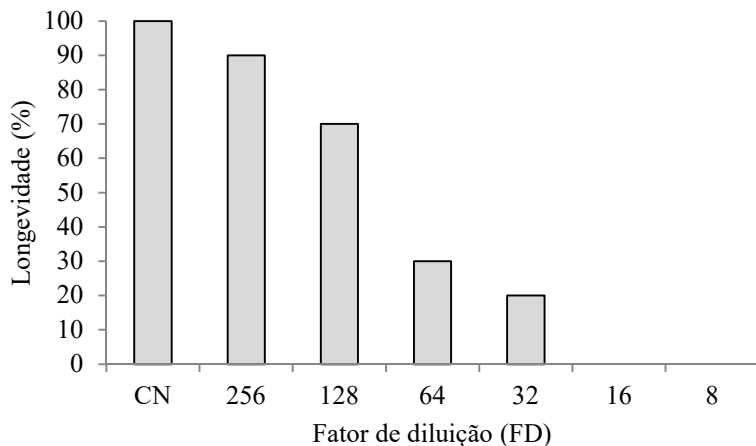
Fator de Diluição	Longevidade (%)	Reprodução (neonatos / postura)	Crescimento (mm)
Controle Negativo	100	9,50 ± 0,88	3,40 ± 0,17
256	90	10,47 ± 1,48	3,30 ± 0,17
128	70	9,98 ± 1,87	3,11 ± 0,18
64	30*	7,06 ± 1,30*	2,90 ± 0,10
32	20*	5,00 ± 0,71*	2,85 ± 0,07
16	0	-	-
8	0	-	-
CEO	64	64	128
CENO	128	128	256

*Diferença significativa ($p < 0,05$) com o controle; CEO – Concentração de Efeito Observado; CENO – Concentração de Efeito Não Observado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A longevidade seguiu a tendência esperada de diminuição de organismos vivos com o aumento da concentração do efluente (Figura 81) e foi significativa para os valores de FD igual a 32 e 64. A CENO é encontrada no FD 128. Assim, como os demais parâmetros, a longevidade demonstra que os fatores de diluição foram adequados para expressar a avaliação da toxicidade crônica das amostras.

Figura 81 - Gráfico de longevidade da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado.

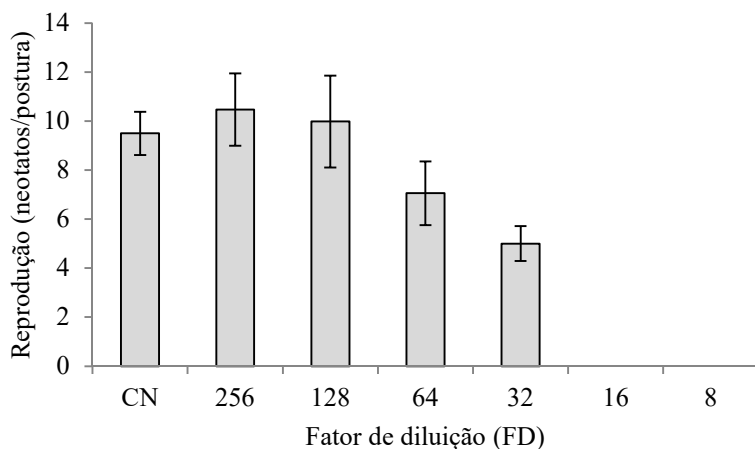


CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se o aumento da reprodução nas amostras correspondentes aos FD 128 e 256 em relação ao controle negativo (Figura 82). A CENO é encontrada no FD 128. Embora os valores não tenham sido significativos, a repetição deste fenômeno em duas diferentes diluições demonstra que há uma tendência. Este aumento pode ser devido a presença de nutrientes na amostra, haja vista a abundância de N e P (Tabela 88) e/ou devido a própria toxicidade, onde os indivíduos elevam sua taxa de reprodução como tentativa de manter a população do meio. Efeitos incomuns do lixiviado em organismos, tais como aumento do crescimento de algas e aumento da reprodução de *Daphnia magna*, foram identificados por Jemec, Tišler e Žgajnar-Gotvajn (2012) As características deste fenômeno sinalizam a importância do desenvolvimento de estudos específicos futuramente. Da mesma forma que a longevidade, a toxicidade crônica para a reprodução foi significativa para os valores de FD igual a 32 e 64.

Figura 82 - Gráfico de reprodução da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado.

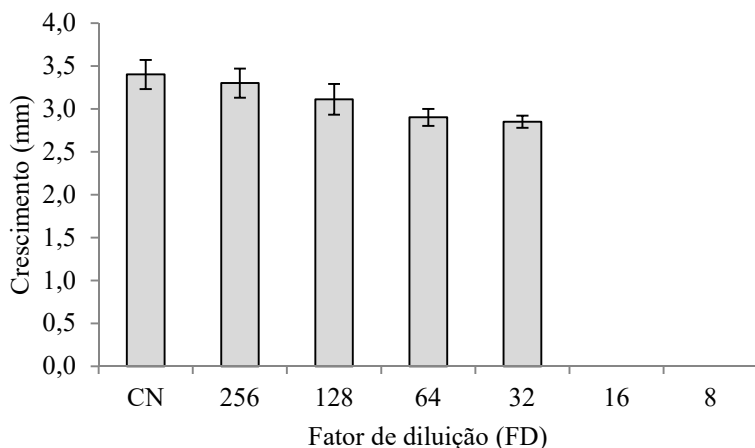


CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora haja uma tendência de diminuição do crescimento com a diminuição do FD (Figura 83), conforme os dados da Tabela 90, o crescimento das *Daphnias magna* não foi afetado significativamente nos FDs de 32 a 256 em relação ao controle negativo, sendo que a CENO se encontra no FD 256.

Figura 83 - Gráfico de crescimento da *Daphnia magna* em ensaio de toxicidade crônica para efluente do sistema combinado SLA + UV/H₂O₂ otimizado.



CN: Controle Negativo (M4).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados comprovam que existe toxicidade crônica também no efluente do processo combinado SLA + UV/H₂O₂, tanto na longevidade quanto na reprodução dos organismos teste, não sendo significativa em seu crescimento. De forma geral, observando as CENOs, o efluente pós sistema combinado SLA + H₂O₂ apresentou maior toxicidade crônica do que o sistema combinado LA + H₂O₂.

Embora diversos estudos observem que os lixiviados de aterro podem conter uma grande variedade de compostos orgânicos xenobióticos (COX) que são aguda e cronicamente tóxicos (BROWN; DONNELLY, 1988; ERNST *et al.*, 1994; KROSS; CHERRYHOLMES, 1993; LAMBOLEZ *et al.*, 1994; PLOTKIN; RAM, 1984; SCHRAB; BROWN; DONNELLY, 1993), a importância dos COXs como contribuintes para a toxicidade do lixiviado permanece em grande parte desconhecida. Isto talvez devido ao fato de que a toxicidade causada pela matriz da amostra (por exemplo, amônia, alcalinidade e sais) mascara o efeito tóxico dos COXs (BAUN *et al.*, 1999).

De outra forma, inexistente na legislação ambiental vigente no Estado de Santa Catarina critérios de toxicidade crônica para o lançamento de efluentes em corpos d'água receptores, pois o órgão ambiental competente, no caso o Conselho Estadual do Meio Ambiente

(CONSEMA/SC) ainda não os estabeleceu, conforme determinam as normas legais (BRASIL, 2011; SANTA CATARINA, 2009). Todavia, optou-se em realizar este estudo como forma de comprovação científica da necessidade da realização da avaliação da toxicidade crônica para efluentes complexos, como os lixiviados de aterro sanitário, especialmente quando submetidos a processos oxidativos avançados, dentre os quais o POA UV/H₂O₂.

Com base no conhecimento gerado no presente estudo, ficou estabelecida a necessidade da regulamentação dos testes de toxicidade crônica para lixiviado de aterro sanitário tratado por processo combinado se Sistema de Lodos Ativado + UV/H₂O₂. Além disso, fazem-se necessários estudos avançados para a adequação deste processo, de modo a reduzir ou eliminar a toxicidade crônica de seu efluente final.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal otimizar o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, encontrando condições operacionais que fornecessem o melhor valor de comprometimento na remoção conjunta de cor e matéria orgânica recalcitrante desejável, e que viabilizassem a redução da toxicidade aguda. Fundamentado nos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que:

- Em relação ao objetivo específico “a”: O Planejamento Box-Behnken (PBB), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a função *desirability* de Derringer integradas são ferramentas robustas e eficazes para a otimização estatística do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, conforme a segunda hipótese.
- Em relação aos objetivos específicos “b” e “c”:
 - O processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema de lagoas anaeróbias confere a maior eficiência de remoção de cor e DQO recalcitrante simultaneamente, com valor de desejabilidade igual a 0,984, nas seguintes condições operacionais: pH igual a 2,6; Fator ([H₂O₂]/DQO) correspondente a 1,35; e Potência da lâmpada UV de 400 W, atingindo aos 26 minutos de reação valores de cor, turbidez, DBO e fósforo seguramente inferiores ao estabelecido pela legislação brasileira e do Estado de Santa Catarina para os corpos d’água receptores de classe 2;
 - O processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em sistema sequencial de lagoas anaeróbias e lodos ativados confere a maior eficiência de remoção de cor, DQO recalcitrante e turbidez, associada ao menor consumo de peróxido de hidrogênio, simultaneamente, com valor de desejabilidade máximo (1,000), nas seguintes condições operacionais: pH

igual a 2,1; Fator ($[H_2O_2]/DQO$) correspondente a 0,8; e Potência da lâmpada UV de 400 W, atingindo aos 22 minutos de reação valores de cor, turbidez, DBO e fósforo seguramente inferiores aos estabelecidos pela legislação brasileira para os corpos d'água receptores de classe 2. Baseado nesta e na conclusão anterior, está atendida a primeira hipótese inicial desta pesquisa.

- Em relação ao objetivo específico “d”: O processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 reduziu a toxicidade aguda do lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente, tanto do efluente proveniente das lagoas anaeróbias quanto daquele de origem do sistema de lodos ativados, os quais atingiram o Fator de Diluição igual a 8, e, portanto, estão dentro do limite estabelecido na legislação para fins de lançamento no corpo d'água receptor, conforme previsto na terceira hipótese.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Visando a evolução científica e tecnológica do objeto desta tese, recomendam-se as seguintes ações complementares:

- Desenvolver pesquisa do processo UV/ H_2O_2 aplicado ao lixiviado em uma planta piloto junto a um aterro sanitário, visando avaliar a viabilidade econômica de uma planta em escala real;
- Realizar estudos para aperfeiçoamento do processo UV/ H_2O_2 com vistas à diminuição da toxicidade crônica do lixiviado tratado;
- Avaliar a eficiência do processo UV/ H_2O_2 combinado com outros processos biológicos anaeróbios de tratamento de lixiviado de maior eficiência na remoção de sólidos suspensos;
- Analisar o desempenho do processo UV/ H_2O_2 utilizando lâmpadas UV de led;
- Aplicar o planejamento de experimentos e a otimização estatística em estudos de desenvolvimento do processo UV/ H_2O_2 aplicado em lixiviado.
- Identificar valores seguros de toxicidade crônica em lixiviado de aterro sanitário submetido ao processo UV/ H_2O_2 , para fins de lançamento em corpos d'água;
- Desenvolver pesquisa para identificação de possíveis reúsos do lixiviado submetido ao processo UV/ H_2O_2 .

REFERÊNCIAS

- ABBT-BRAUN, Gudrun; LANKES, Ulrich; FRIMMEL, Fritz H. Structural characterization of aquatic humic substances - The need for a multiple method approach. **Aquatic Sciences**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 151–170, 2004.
- ABNT. **NBR 12713:2016 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2016.
- ABNT. **NBR 13373:2017 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- ADAMS, William J.; ROWLAND, Carolyn D. Aquatic Toxicology Test Methods. In: HOFFMAN, David J. *et al.* (Eds.). **Handbook of Ecotoxicology**. 2. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003. p. 19–43.
- AL SEADI, Teodorita *et al.* **Source separation of MSW: an overview of the source separation and separate collection of the digestible fraction of household waste, and other similar wastes from municipalities, aimed to be used as feedstock for anaerobic digestion in biogas plants**. [s.l.] : IEA Bioenergy, 2013.
- AMFRI. **Plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos da associação dos municípios da região da foz do rio itajaí**. Itajaí: AMFRI - Associação dos Municípios da Região da Foz do Rio Itajaí, 2014.
- APHA. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21. ed. Washington (DC): APHA - American Public Health Association, 2005.
- ASSMUTH, T.; PENTTILÄ, S. Characteristics, determinants and interpretations of acute lethality in daphnids exposed to complex waste leachates. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 125–141, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166445X9400062U>>. Acesso em: 5 dez. 2018.
- ATWATER, James W. *et al.* Experiments using *Daphnia* to measure landfill leachate toxicity. **Water Research**, [s. l.], v. 17, n. 12, p. 1855–1861, 1983. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135483902099>>.

Acesso em: 5 dez. 2018.

AZIZ, Shuokr Qarani *et al.* Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 91, n. 12, p. 2608–2614, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710002380>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

BACH, A. On the relation between the reduction by nascent hydrogen, the electrolysis, and the photolysis of carbonic acid. **J. Phys. Chem.**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 181, 1899.

BAE, Jae-Ho; KIM, Sang-Keun; CHANG, Hyun-Sik. Treatment of landfill leachates: Ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 341–348, 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122397007361>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

BARRIOS RESTREPO, José J. *et al.* Correlation between acute toxicity for *Daphnia magna*, *Aliivibrio fischeri* and physicochemical variables of the leachate produced in landfill simulator reactors. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 38, n. 22, p. 2898–2906, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2017.1281352>>

BARROS, Marcos José De; NOZAKI, Jorge. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 736–740, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500006&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 1 dez. 2018.

BARROS NETO, Benício De; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BAUN, Anders *et al.* Toxicity testing of organic chemicals in groundwater polluted with landfill leachate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 9, p. 2046–2053, 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/etc.5620180924>>

BAXENDALE, J. H.; WILLSON, J. A. Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Trans. Faraday Soc.**, [s. l.], v. 53, p. 344–356, 1957.

BAYNES, John W.; DOMINICZAK, Marke H. **Bioquímica médica**. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, 2015.

BOLTON, JR. **Ultraviolet applications handbook**. [s.l.] : Bolton Photosciences Inc, 1999.

BOLTON, JR; CATER, SR. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. In: HELTZ, GR (Ed.). **Surface and aquatic environmental photochemistry**. Boca Raton (FL): CRC Press, 1994. p. 467–490.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/1266454>>

BRADY, NC; WEIL, RR. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasil, 2017. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>

BRITO, Núbia Natália De. Ammonia removal from leachate by photochemical process using H₂O₂. **Revista Ambient. Água**, Taubaté, v.

5, n. 2, p. 51–60, 2010.

BRITTO, Jaildes Marques; RANGEL, Maria Do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BROWN, K. W.; DONNELLY, K. C. An Estimation of the Risk Associated with the Organic Constituents of Hazardous and Municipal Waste Landfill Leachates. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–30, 1988. Disponível em: <<http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/hwm.1988.5.1>>

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas C. **Planejamento de experimentos usando o estatística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CALVERT, J. G.; PITTZ JR., J. N. **Photochemistry**. New York (NY): John Wiley & Sons, Inc, 1966.

CAMERON, Robert D. Toxicity of Landfill Leachates. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 760–769, 1980. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25040785>>

CAMPUZANO, Rosalinda; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, Simón. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 54, p. 3–12, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.016>>

CANDIOTI, Luciana Vera *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, [s. l.], v. 124, p. 123–138, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014000459?via%3Dihub>>. Acesso em: 15 out. 2018.

CASSANO, D. *et al.* Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 172, n. 1, p. 250–257, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.098>>

CASTILHOS JUNIOR, Armando Borges De; DALSSASSO, Ramon Lucas; ROHERS, Fabio. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Engenharia**

Sanitaria e Ambiental, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 385–392, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522010000400011&lng=pt&tlng=pt>

CAVAZZUTI, Marco. **Optimization Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-31187-1>>

CHANG, Raymond. **Química geral**. 4. ed. São Paulo: McGraw Hill, 2006.

CHANG, Raymond. **Físico-química: para as ciências químicas e biológicas [Physical chemistry: for the chemical and biological sciences]**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010.

CHRISTENSEN, Thomas H. Environmental aspects of sanitary landfilling. In: CHRISTENSEN, Thomas H.; COSSU, Raffaello; STEGMANN, Rainer (Eds.). **Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact**. London (UK): Academic Press, 1989. p. 19–25.

CHRISTENSEN, Thomas H. *et al.* Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 119–202, 1994. Disponível em: <<papers2://publication/uuid/530395D2-2969-4FAC-8192-288BB22B6D53>>

CHRISTENSEN, Thomas H.; KJELDSEN, Peter. Basic biochemical processes in landfills. In: CHRISTENSEN, Thomas H.; COSSU, Raffaello; STEGMANN, Rainer (Eds.). **Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact**. London (UK): Academic Press, 1989. p. 29–49.

CLÉMENT, Bernard; JANSSEN, Colin R.; LE DU-DELEPIERRE, Anne. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. **Chemosphere**, [s. l.], v. 35, n. 11, p. 2783–2796, 1997.

CLÉMENT, Bernard; MERLIN, Gérard. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 170, n. 1–2, p. 71–79, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979504563G>>. Acesso em: 5 dez. 2018.

COMBS, R.; MCGUIRE, P. Back to basics: the use of ultraviolet light for microbial control. **Ultrapure Water Journal**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 62–68, 1989.

CÓRDOVA, Rolando Nunes *et al.* Influence of initial concentration of H₂O₂ in the UV/H₂O₂ process applied to the treatment of mature landfill leachate. In: 59° CONGRESO INTERNACIONAL DEL AGUA, SANEAMIENTO, AMBIENTE Y ENERGÍAS RENOVABLES, Y EL XXXV CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL DE AIDIS 2016, Cartagena (CO). **Anais...** Cartagena (CO): Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – ACODAL / Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - AIDIS, 2016.

CÓRDOVA, Rolando Nunes *et al.* Removal of organic matter and ammoniacal nitrogen from landfill leachate using the UV/H₂O₂ photochemical process. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 793–806, 2019. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2017.1408692>>

CRITTENDEN, JC; HARZA, MW; TRUSSELL, RR. **Water treatment: principles and design**. Cambridge (ENG): John Wiley & Sons, Inc, 2012.

DEJAEGHER, Bieke; VANDER HEYDEN, Yvan. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 56, n. 2, p. 141–158, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708511002342>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

DEL MORO, Guido *et al.* Comparison of UV/H₂O₂based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 218, p. 133–137, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.086>>

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

DERRINGER, G.; SUICH, R. **Simultaneous Optimization of Several Response Variables** *Journal of Quality Technology*, 1980.

DEVORE, Jay L. **Probabilidade e estatísticas: para engenharia e**

ciências. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

DI IACONI, Claudio *et al.* A chemically enhanced biological process for lowering operative costs and solid residues of industrial recalcitrant wastewater treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 3635–3644, 2010.

Disponível

em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410002575>>.

Acesso em: 22 dez. 2018.

DICK, DP. Química da matéria orgânica do solo. In: DE MELO, VF; ALLEONI, LRF (Eds.). **Química e mineralogia do solo – parte 2 – aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 2–67.

DUTTA, Kabita *et al.* Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 57–71, 2001.

EHRIG, Hans-Jürgen. Leachate quality. In: CHRISTENSEN, Thomas H.; COSSU, Rafaello; STEGMANN, Rainer (Eds.). **Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact**. London (UK): Academic Press, 1989. p. 213–229.

EMENIKE, Chijioke U.; FAUZIAH, Shahul H.; AGAMUTHU, P. Characterization and toxicological evaluation of leachate from closed sanitary landfill. **Waste Management and Research**, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 888–897, 2012.

EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, RE. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. [s. l.], 1975.

ERNST, W. R. *et al.* Characterization of the chemical constituents and toxicity to aquatic organisms of a municipal landfill leachate. **Water Quality Research Journal**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 89–102, 1994.

EUROPEAN UNION. Directive 2008/98/EC of the european parliament and of the council, of 19 november 2008, on waste and repealing certain directives. **Official Journal of the European Union**, [s. l.], v. L 312, p. 3–30, 2008.

FENELON, Fernando R. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por evaporação natural em sistema controlado: estudo em escala piloto**. 2008. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2008.

FERNANDES, Heloísa. **A dinâmica da biota em um sistema de lagoas de estabilização para tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2009. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2009.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007.

FERREIRA, Sergio L. C. *et al.* Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 140, p. 176–182, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X1830287X>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

FIRTA, Loana N. **Previsão de geração de lixiviados em aterros sanitários através de modelos de simulação**. 2007. Universidade federal de Santa Catarina, [s. l.], 2007.

FLECK, Eduardo. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [s. l.], 2003.

FRASCARI, D. *et al.* Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: A case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 335–343, 2004.

GRUPO FIGAWA DE OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA. **Comunicado técnico n. 19**. Köln: FIGAWA - Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água da Alemanha, 1997.

GUARATINI, Thais *et al.* Toxicologia ambiental - Ecotoxicologia. In: OGA, Seizi; CAMARGO, Márcia Maria de Almeida; BATISTUZZO, José Antonio de Oliveira (Eds.). **Fundamentos de toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2008. p. 125–141.

GUIEYSSE, Benoit; NORVILL, Zane N. Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 267, p. 142–152, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.016>>

HARM, W. **Biological effects of ultraviolet radiation**. New York (NY): Cambridge University Press, 1980.

HARRIS, Jeffrey M.; PURSCHWITZ, Dennis E.; GOLDSMITH JR., C. Douglas. Leachate treatment options for sanitary landfills. In: INTERCONTINENTAL LANDFILL RESEARCH SYMPOSIUM 2000, Lulea (SE). **Anais...** Lulea (SE): Lulea University of Technology, 2000.

HAYON, E.; SIMIC, M. Intermediates produced from the one-electron oxidation of hydrazine. Acid-base properties of the amino, hydroxyamino, and methoxyamino radicals. **Journal of the American Chemistry Society**, [s. l.], p. 5982–5986, 1971.

HOIGNÉ, J. *et al.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. Inorganic compounds and radicals. **Water Research**, [s. l.], v. 19, n. 8, p. 993–1004, 1985.

HOIGNÉ, Jürg; BADER, Heinz. Ozonation of water: kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 79–84, 1978.

HUANG, Li *et al.* Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 21, p. 8070–8075, 2008.

IBRAHIM, M. A. S. **Commercial evaluation of UV-LED in water treatment applications**. 2012. MSc Thesis - Cranfield University, UK, [s. l.], 2012.

INCE, Nilsun H. Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. **Water Environment Research**, [s. l.], v. 70, n. 6, p. 1161–1169, 1998. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.2175/106143098X123282>>

ISO. **ISO 8692:1989 - Water quality -- Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum***. Genebra: ISO - International Organization for Standardization, 1989.

ISO. **ISO 10706:2000 Water quality -- Determination of long term toxicity of substances to *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)**. Genebra: ISO - International Organization for Standardization, 2000.

ISO. **ISO 6341:2012 - Water quality — Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) — Acute toxicity test.** 4. ed. Geneva: ISO - International Organization for Standardization, 2012.

JARDIM, Wilson De Figueiredo; CANELA, Maria Cristina. **Caderno temático - volume 01: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas / Instituto de Química, 2004.

JEMEC, Anita; TIŠLER, Tatjana; ŽGAJNAR-GOTVAJN, Andreja. Assessment of landfill leachate toxicity reduction after biological treatment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 210–221, 2012.

KALČÍKOVÁ, G. *et al.* Evaluation of the hazardous impact of landfill leachates by toxicity and biodegradability tests. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 1345–1353, 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2010.536785>>

KANG, Yun Whan; CHO, Min Jung; HWANG, Kyung Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 1247–1251, 1999.

KARATAPANIS, Andreas E. *et al.* Effect of chromatographic parameters and detector settings on the response of HILIC–evaporative light-scattering detection system using experimental design approach and multicriteria optimization methodology. **Talanta**, [s. l.], v. 83, n. 4, p. 1126–1133, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914010004960>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

KHAJEH, Mostafa. Response surface modelling of lead pre-concentration from food samples by miniaturised homogenous liquid–liquid solvent extraction: Box–Behnken design. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 129, n. 4, p. 1832–1838, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611008260>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

KIRKEBY, Janus T. *et al.* Modelling of environmental impacts of solid waste landfilling within the life-cycle analysis program EASEWASTE. **Waste Management**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 961–970, 2007. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X06002212>>.
Acesso em: 7 jan. 2019.

KJELDTSEN, Peter *et al.* Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380290813462>>.
Acesso em: 5 out. 2018.

KNIE, Joachim L. W.; LOPES, Ester W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004.

KROSS, B. C.; CHERRYHOLMES, K. Toxicity screening of sanitary landfill leachates: a comparative evaluation with Microtox analyses, chemical, and other toxicity screening methods. In: RICHARDSON, M. L. (Ed.). **Ecotoxicology Monitoring**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993. p. 225.

KURBUS, Tanja; LE MARECHAL, Alenka Majcen; VONČINA, Darinka Brodnjak. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 245–252, 2003.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; LO, Wai hung; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 125, n. 1, p. 35–57, 2006. a.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; LO, Wai Hung; CHAN, Gilbert Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006. b.

LAMBOLEZ, L. *et al.* The Environmental Risks of Industrial Waste Disposal: An Experimental Approach Including Acute and Chronic Toxicity Studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 317–328, 1994. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651384710566>>.
Acesso em: 5 dez. 2018.

LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos Do. Geração e características do lixiviado. In: GOMES, Luciana Paulo (Ed.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para**

as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26–59.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: application and engineering.** Boca Raton (FL): Lewis Publishers, Inc., 1991.

LAY, Y. S. **Oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in ground water using advanced oxidation processes.** 1989. PhD Thesis - University of California at Los Angeles (USA), [s. l.], 1989.

LEDVANCE GMBH. **Product datasheet - HQL 400 W E40MuniqueLEDVANCE GmbH,** , 2018. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjFpIv6waDfAhWCUZAKHesMBqAQFjAAegQIAxAC&url=https%3A%2F%2Fwww.ledvance.com%2Fappsinfo%2Fpdc%2Fpdf.do%3Fcid%3DGPS01_1028122%26mpid%3DZMP_58335%26vid%3DPP_EUROPE_DE_eCa>

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LI, Wei; ZHOU, Qixing; HUA, Tao. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2010, p. 1–10, 2010. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijce/2010/270532/>>

LIU, Peng *et al.* Advanced oxidation of hypophosphite and phosphite using a UV / H₂O₂ process. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 2231–2239, 2013.

LOPES TIBURTIUS, Elaine Regina; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004.

LOPEZ-LOPEZ, C. *et al.* Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 3255–3262, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13762-015-0755-8>>

LUO, Jinghuan *et al.* Anaerobic methanogenesis of fresh leachate from municipal solid waste: A brief review on current progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 49, p. 21–28, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115003238?via%3Dihub>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

MAIA, Iracema Souza *et al.* Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 665–675, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522015000400665&lng=pt&tlng=pt>

MANNARINO, Camille Ferreira *et al.* Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. **Ciência & Saúde Coletiva**, [s. l.], v. 18, n. 11, p. 3235–3243, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232013001100014&lng=pt&tlng=pt>

MARTINS, Cláudia Lavina. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário em sistemas de lagoas sob diferentes condições operacionais. [s. l.], p. 240, 2010.

MÁXIMO, Vivian A. **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis**. 2007. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2007.

MEEROFF, Daniel E. *et al.* Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 209–210, p. 299–307, 2012.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering : treatment, disposal and reuse**. 4. ed. USA: McGraw Hill, 2003.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. [s.l.] : McGraw Hill Brasil, 2015.

MOHAJERI, Soraya *et al.* Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 176, n. 1–3, p. 749–758, 2010.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996.

MONTGOMERY, Douglas C.; MYERS, R. H. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (Wiley Series in Probability and Statistics)**. New York: Wiley, 2009.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

MORAIS, Josmaria Lopes De; ZAMORA, Patricio Peralta. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 123, n. 1–3, p. 181–186, 2005.

MORATELLI, Letícia. **Estudo da evaporação como tecnologia aplicada ao pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2013.

MORAVIA, Wagner G.; AMARAL, Míriam C. S.; LANGE, Liséte C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 89–101, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.009>>

MORAVIA, Wagner Guadagnin. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. [s. l.], p. 262, 2010.

MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Míriam Cristina Santos. 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. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

MOSTEO, Rosa *et al.* Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 1561–1568, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406001084?via%3Dihub>>. Acesso em: 14 nov. 2018.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 269–275, 2004. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720803002572>>.
Acesso em: 24 nov. 2018.

NAGEL-HASSEMER, Maria Eliza. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 162 p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s. l.], 2006.

NAGEL-HASSEMER, Maria Eliza *et al.* Processo UV/H₂O₂ Como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

NEAMTU, Mariana *et al.* Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 93–99, 2002.

NIST/SEMATECH. **e-Handbook of Statistical Methods**. Gaithersburg: NIST/SEMATECH, 2013. Disponível em: <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>>

OLIVEIRA, M. C. *et al.* Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0005801980&partnerID=40&md5=39d337b2c708e26c7b550d22e78bd6cc>>

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>>

ORMAD, Maria P. *et al.* Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 66, n. 1–2, p. 58–63, 2006.

PACHECO, Jailson Rodrigo; PERALTA-ZAMORA, Patricio G. Integração de processo Físico-Químico e oxidativos avançados para remediação de percolado de Aterro Sanitário (Chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 306–311, 2004.

PAGSBERG, PB. 17th Annual Meeting of the Radiation. Cincinnati (OH). In: 1969, **Anais...** [s.l: s.n.]

PALMISANO, Anna C.; BARLAZ, Morton A. **Microbiology of Solid Waste**. Boca Raton (FL): CRC Press, 1996.

PARSONS, Simon A.; WILLIAMS, Mike. Introduction. In: PARSONS, Simon A. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London (UK): IWA Publishing, 2005. p. 1–6.

PAXEUS, N. Organic compounds in municipal landfill leachates. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 7–8, p. 323–333, 2000.

PHILIPS LIGHTING. **Datasheet - TUV PL-LE**indhovenPhilips Lighting Holding B.V., , 2018. Disponível em: <<https://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp927909804007-pss-global>>

PHILLIPS, R. **Sources and applications of ultraviolet radiation**. New York (NY): Academic Press Inc., 1983.

PLOTKIN, Stephen; RAM, Neil M. Multiple bioassays to assess the toxicity of a sanitary landfill leachate. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 197–206, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01055877>>

POBLETE, R. *et al.* Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 102, n. 1–2, p. 172–179, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310005278?via%3Dihub>>. Acesso em: 14 nov. 2018.

PRIMO, Oscar; RIVERO, María J.; ORTIZ, Inmaculada. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 153, n. 1–2, p. 834–842, 2008.

RAJASIMMAN, M.; SANGEETHA, R.; KARTHIK, P. Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], 2009.

RANZI, Bianca D. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por evaporação natural com painéis – estudo em escala piloto**. 2009. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2009.

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

RESTREPO, José Julio Barrios. **Determinação da taxa de transferência de elementos-traço de resíduos sólidos urbanos para lixiviado**. 2013. 221 p. Tese - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s. l.], 2013.

ROCHA, Elisangela M. R. *et al.* Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 46–56, 2011.

RODRIGUES, Marina de C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 2007. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2007.

ROHERS, Fabio. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário por filtração direta ascendente**. 2007. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2007.

SADRI MOGHADDAM, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 92, n. 4, p. 1284–1291, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004597>>. Acesso em: 17 nov. 2018.

SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente - FATMA. Portaria n. 17, de 18 de abril de 2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

SANTA CATARINA. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável. Resolução CERH n° 001, de 24 de julho de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água de Santa Catarina e dá outras providências. Brasil, 2008. Disponível em: <http://www.cadastro.aguas.sc.gov.br/sirhsc/conteudo_visualizar_dinamico.jsp?idEmpresa=6&idMenu=714&idMenuPai=38>

SANTA CATARINA. Lei n° 14.675, de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Santa Catarina, 2009. Disponível em:

<http://leis.alesc.sc.gov.br/html/2009/14675_2009_lei.html>

SANTOS, Heloísa A. P. Dos. **Recuperação da amônia removida por processo de air stripping aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário: estudo em escala piloto**. 2011. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2011.

SARATHY, S. R.; MOHSENI, M. An overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment. **IUVA News**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2006.

SARATHY, Siva; MOHSENI, Madjid. The fate of natural organic matter during UV/H₂O₂ advanced oxidation of drinking water. A paper submitted to the Journal of Environmental Engineering and Science. **Canadian Journal of Civil Engineering**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 160–169, 2009. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/S08-045>>

SAWYER, CN; MCCARTHY, PL; PARKIN, GF. **Chemistry for Environmental Engineering**. New York (NY): McGraw-Hill, 1994.

SCHRAB, G. E.; BROWN, K. W.; DONNELLY, K. C. Acute and genetic toxicity of municipal landfill leachate. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 99–112, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00478351>>

SCHULTE, P. *et al.* H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the oxidation of hazardous wastes. **Ozone: Science & Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 119–134, 1995. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919519508547541>>

SCHWARZBAUER, Jan *et al.* Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. **Water Research**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 2275–2287, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401004523>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

SHARMA, Arti; ANTHAL, Ritika. Humic Substances in Aquatic Ecosystems : A. [s. l.], p. 18462–18470, 2016.

SHARMA, Sandip; RUPARELIA, Jp; PATEL, MI. A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment. **International conference on current ...**, [s. l.], p. 8–10, 2011. Disponível em: <http://nuicone.org/site/common/proceedings/Chemical/poster/CH_33.pdf>

SILVA, Joel D. Da. **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por lagoas de estabilização em série – estudo em escala piloto**. 2007. 199 p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, [s. l.], 2007.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1991.

SINDELAR, Hugo R. *et al.* Transformation of dissolved organic phosphorus to phosphate using UV/H₂O₂. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 680–691, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.12272>>

SOUZA, Raquel Cardoso De; DA, Avaliação; AMOXICILINA, Remoção D. E. Avaliação Da Remoção De Amoxicilina E Cefalexina Da Urina Humana Por Oxidação Avançada (H₂O₂/Uv) Com Vistas Ao Saneamento Ecológico. [s. l.], 2013.

STEENSEN, Martin. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 249–256, 1997.

STEFAN, Mihaela I. UV photolysis: background. In: PARSONS, Simon A. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London (UK): IWA Publishing, 2004. p. 7–48.

STEFAN, Mihaela I.; WILLIAMSON, Christian T. UV light-based applications. In: PARSONS, Simon A. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London (UK): IWA Publishing, 2005. p. 49–85.

STEVENSON, FJ. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York (NY): Wiley, 1994.

STRELAU, João Renato de Mendonça. Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS). [s. l.], p. 277, 2006.

STRELAU, João Renato de Mendonça; CASTILHOS JR., Armando Borges De; MADUREIRA, Luiz Augusto dos Santos. Extração de Compostos Orgânicos em Lixiviados de Aterros Sanitários e Determinação por

Cromatografia a Gás Acoplada ao Espectrômetro de Massas. **Revista de Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 16, n. 32, p. 19–30, 2009.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**. 2. ed. New York (NY): John Wiley & Sons, 1981.

SUFFET, IH; MACCARTHY, P. Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants. **American Chemical Society**, Washington (DC), p. 17–30, 1989.

TCHOBANOGLOUS, George; THEISEN, Hilary; VIGIL, Samuel. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. New York (NY): McGraw-Hill, 1993.

TI, Qureshi; HT, Kim; YJ, Kim. UV-catalytic treatment of municipal solid-waste landfill leachate with hydrogen peroxide and ozone oxidation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 444–449, 2002. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=385570>>

TIBCO SOFTWARE INC. **Statistica (data analysis software system), version 13**, 2017. Disponível em: <<http://statistica.io>>

TIZAOUI, Chedly *et al.* Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 140, n. 1–2, p. 316–324, 2007.

TUHKANEN, Tuula A. UV/H₂O₂ processes. In: PARSONS, Simon A. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London (UK): IWA Publishing, 2004. p. 86–110.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluating solid waste - Volume 1B: laboratory manual physical/chemical methods**. 3. ed. Washington (DC): US EPA, 1994.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidance Manual - Alternative Disinfectants and Oxidants. **Environmental Protection Agency EPA 815-R-09-014**, [s. l.], n. April, p. 1–346, 1999.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA-821-R-02-012 - Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms**. 5. ed. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2002. a.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA-821-R-02-013 - Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms**. 4. ed. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2002. b.

VARGAS, Gean Delise L. P. *et al.* Artigo. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 252–256, 2013.

VIANNA, Vilson B.; TÔRRES, Alexandre R.; AZEVEDO, Eduardo B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1353–1358, 2008.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WANG, F.; SMITH, Daniel W.; EL-DIN, M. Gamal. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 413–427, 2003. Disponível em: <<http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1139/s03-058>>

WANG, Gen Shuh; HSIEH, Su Ting; HONG, Chia Swee. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Water Research**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 3882–3887, 2000.

WANG, Junli *et al.* Effects of pH and H₂O₂ on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during UV254nm irradiation: Implications to nitrogen removal and analysis. **Chemosphere**, [s. l.], v. 184, p. 1003–1011, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.078>>

WEEKS, James L.; RABANI, Joseph. The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. I. Transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals by. **J. Phys. Chem.**, [s. l.], v. 70, p. 2100–2106,

1966.

WERSHAW, RL. The study of humic substances-in search of a paradigm. **Humic substances: versatile components of plants, soil and water**, Cambridge (ENG), p. 1–7, 2000.

WU, Xiaogang *et al.* Factorial design analysis for COD removal from landfill leachate by photoassisted Fered-Fenton process. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 21, n. 14, p. 8595–8602, 2014.

XING, Wei *et al.* Environmental impact assessment of leachate recirculation in landfill of municipal solid waste by comparing with evaporation and discharge (EASEWASTE). **Waste Management**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 382–389, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.017>>

YETILMEZSOY, Kaan; DEMIREL, Sevgi; VANDERBEI, Robert J. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], 2009.

YETILMEZSOY, Kaan; SARAL, Arslan. Stochastic modeling approaches based on neural network and linear-nonlinear regression techniques for the determination of single droplet collection efficiency of countercurrent spray towers. **Environmental Modeling and Assessment**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 13–26, 2007.

ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X. L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 70, n. 1, p. 35–41, 2004.