

**ÁREA TEMÁTICA: GESTÃO AMBIENTAL- Tratamento**  
**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR NO TRATAMENTO  
DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

*Larissa Granjeiro Lucena<sup>1</sup> (larissa\_lucena05@hotmail.com), Camila de Almeida Porto<sup>2</sup> (camila.aporto@gmail.com), Elisângela Maria Rodrigues Rocha<sup>2</sup> (elis\_eng@yahoo.com.br)*

1 Universidade Federal do Ceará  
2 Universidade Federal da Paraíba

**RESUMO**

O tratamento de lixiviados de aterros sanitários é considerado um dos maiores desafios em termos de poluição da água e gestão dos resíduos sólidos urbanos. Nesse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo otimizar o processo foto-Fenton solar ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  solar) no pós-tratamento de lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário metropolitano de João Pessoa/PB, Brasil. Aplicou-se planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para investigar três variáveis operacionais: fator de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , razão de reagentes  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ , e tempo de reação, a fim de maximizar as remoções da Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez e cor. Tempo de reação em torno de 120 min foi o ideal para alcançar as melhores eficiências do processo foto-Fenton. A faixa de investigação do fator de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,50 a 1,50) foi favorável a todas as respostas. Para a variável razão de reagentes indica-se uma faixa de investigação entre 1,60 – 7 para estudos futuros.

**Palavras-chave:** Processo foto-Fenton solar; Lixiviados de aterros sanitários; Otimização de processos.

**OPTIMIZATION OF THE SOLAR FOTO-FENTON PROCESS FOR THE  
LANDFILL LEACHATE TREATMENT**

**ABSTRACT**

Treatment of landfill leachate is considered one of the greatest challenges in terms of water pollution and solid waste management. In this context, this research was designed to optimize the solar photo-Fenton process applied for post-treatment of a biologically treated leachate from João Pessoa Sanitary Landfill, Brazil. Central Composite Design (CCD) associated with the Response Surface Methodology (RSM) were applied to evaluate and optimize three operational variables, namely  $\text{H}_2\text{O}_2$  factor, ratio of reagents  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ , and reaction time, in order to maximize Chemical Oxygen Demand (COD), turbidity and color removals. Reaction time around 120 min was ideal to achieve the best photo-Fenton process efficiencies. The investigation range of  $\text{H}_2\text{O}_2$  factor (0.50 to 1.50) was favorable for all responses. For the factor reagent ratio, an investigation range varying between 1.60 and 7 is indicated for future studies.

**Keywords:** Solar photo-Fenton process; Landfill leachate; Process optimization.

**1. INTRODUÇÃO**

No Brasil, são coletadas em torno 196mil toneladas de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) por dia, os quais representam um dos mais graves problemas de saneamento ambiental, uma vez que apenas 59,1% são destinados a aterros sanitários, 22,9% para aterros controlados e 18% para lixões (ABRELPE, 2017). Estima-se que mais de 50% (em peso) dos RSU são constituídos de matéria orgânica putrescível, sendo indispensável a busca de alternativas tecnológicas para o tratamento dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados na sua decomposição.

Lixiviados são definidos como o efluente aquoso escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro. Carreado pela água de chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, transforma-se em uma matriz aquosa

de extrema complexidade, apresentando altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN et al., 2001).

Nas últimas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido grande atenção, pela capacidade de degradar as moléculas mais recalcitrantes a compostos biodegradáveis ou até a mineralização completa em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003). O processo foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  solar), por sua vez, é um POA do tipo fotocatalítico homogêneo, reconhecido pela alta eficiência na geração de radicais oxidantes da matéria orgânica (radicais hidroxila-  $\text{OH}\cdot$ ) através da decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em condições ácidas, na presença de radiação ultravioleta-visível (UV-VIS) (KURNIAWAN et al., 2006). A taxa de degradação e o grau de mineralização de poluentes orgânicos são fortemente acelerados pela radiação UV-VIS. Sob estas condições, a fotólise de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  promove a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , permitindo maior geração dos radicais  $\text{OH}\cdot$ .

O estudo das variáveis interferentes no processo de fotocatalise homogênea é essencial para que as condições ideais sejam alcançadas. Tais condições objetivam maximizar a eficiência do tratamento e minimizar a produção de lodo como subproduto. As principais variáveis do processo foto-Fenton são as condições dos reagentes – as relações dos íons ferrosos [ $\text{Fe}^{2+}$ ], férricos [ $\text{Fe}^{3+}$ ], peróxido de hidrogênio [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] – e as características da reação (pH, fluxo de radiação, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos) (NEYENS; BAEYENS, 2003).

## 2. OBJETIVO

A pesquisa teve como objetivo estudar as condições ótimas das variáveis fator de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , razão de reagentes [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]/[ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] e tempo de reação do processo foto-Fenton solar, aplicado ao pós-tratamento de lixiviado recalcitrante proveniente do sistema de lagoas de estabilização do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (ASMJP), com vistas a maximizar as remoções de DQO, cor e turbidez.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Coleta e caracterização do lixiviado

O objeto de estudo é o lixiviado do ASMJP, cujas características físico-químicas lhe conferem um elevado potencial poluidor, o que requer um tratamento mais eficaz. Tal fato pode ser comprovado pelo acompanhamento operacional das amostras deste líquido, cujos resultados das análises físico-químicas e bacteriológicas apontam para valores acima do permitido (COSTA et al., 2010). As amostras foram coletadas na tubulação de saída da segunda lagoa facultativa e correspondem ao efluente final do sistema de lagoas de estabilização existente no ASMJP, sendo nomeado na presente pesquisa de lixiviado bruto.

Um volume de 10 L de amostra foram recolhidos em recipientes plásticos, sendo imediatamente transportados para o laboratório de saneamento da Universidade Federal da Paraíba, onde foram armazenadas a 4 °C para preservação de suas características (APHA; AWWA; WEF, 2012). A caracterização da amostra bruta correspondeu a determinação de parâmetros físico-químicos segundo as metodologias descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 22th (APHA; AWWA; WEF, 2012), conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos de caracterização e respectivos métodos

Parâmetro	Método	Número do Método
pH	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup> B
Turbidez	Nefelométrico	2130 B
Condutividade	Potenciométrico	2510 B
Alcalinidade Total	Titulação Potenciométrica	2320 B
Cloretos	Argentométrico	4500-Cl <sup>-</sup> B
DBO <sub>5</sub>	Respirométrico	5210 D
DQO	Colorimétrico por refluxo fechado	5220 D

DBO <sub>5</sub> /DQO	-	-
Sólidos Totais	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Voláteis	Gravimétrico	2540 G
Sólidos Totais Fixos	Gravimétrico	2540 G

### 3.2 Planejamento fatorial e metodologia de superfície resposta

Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e Metodologia de Superfície Resposta (MSR) foram aplicados para otimizar as variáveis fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, razão de reagentes [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O], e tempo de reação. Utilizou-se o software Statistica (versão 5.0, StatSoft) como ferramenta para o tratamento dos dados, que possibilitou a formulação de modelos empíricos de segunda ordem. Os termos dos modelos foram selecionados com base no P-valor com um nível de 95% de confiança. A partir do diagrama de Pareto, determinaram-se os efeitos das variáveis operacionais na resposta desejada e identificaram-se os efeitos estatisticamente significativos. Efeito positivo indica que, com o aumento no valor do parâmetro dentro do domínio em estudo, provoca também aumento na resposta, enquanto que efeito negativo sugere que ao se aumentar o valor do fator, haverá diminuição da resposta (AMIRI; SABOUR, 2014).

Os resultados foram analisados estatisticamente por meio de ANOVA. A qualidade do ajuste do modelo às respostas experimentais foi expressa pelo coeficiente de determinação R<sup>2</sup> e sua significância estatística foi verificada através do teste F (distribuição de Fisher).

As curvas de contorno foram geradas pelo Software Statistica para avaliar as interações por pares entre os fatores nas respostas. Curvas de contorno são uma das melhores maneiras de se ilustrar uma superfície de resposta, auxiliando na sua interpretação. Consistem em gráficos bidimensionais (ou às vezes tridimensionais), que mostram contornos constantes da resposta, contando com um sistema de eixos, que correspondem a um par específico das variáveis operacionais, por exemplo X<sub>i</sub> e X<sub>j</sub>, enquanto as outras variáveis são conservadas constantes, isto é, seus valores operacionais são mantidos fixos. Na presente pesquisa, tais valores foram definidos com base no atendimento aos limites estabelecidos para cada resposta (Tabela 2), definidos com base na literatura (WU et al., 2010; AMIRI; SABOUR, 2014). As respostas, por sua vez, foram estabelecidas com base no objetivo do tratamento: degradação de matéria orgânica, em termos de DQO; remoção de sólidos suspensos e dissolvidos, em termos de turbidez e cor, respectivamente.

**Tabela 2.** Respostas e respectivos limites mínimos de remoção

Resposta	Símbolo	Limites
Remoção da DQO	Y <sub>1</sub>	≥75%
Remoção de turbidez	Y <sub>2</sub>	≥90%
Remoção de cor	Y <sub>3</sub>	≥97%

A Tabela 3 apresenta as faixas de estudo das variáveis operacionais do experimento, determinadas com base na literatura (ERKAN; APAYDIN, 2015; MORAVIA, 2010). Por meio deste teste foram investigados: o tempo de reação; e as faixas de estudo do fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e razão de reagentes.

**Tabela 3.** DCCR 2<sup>3</sup> empregado na otimização do processo Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV solar no pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, pH fixo em 3

Variável operacional	Símbolo	Valores codificados				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Fator de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	X <sub>1</sub>	0,50	0,70	1,00	1,30	1,50
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O]**	X <sub>2</sub>	1,60	5	10	15	18,40
Tempo (min)	X <sub>3</sub>	9,54	30,00	60,00	90,00	110,46

\* Fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x 2,125 x DQO do lixiviado bruto = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>];

\*\* Proporção entre as concentrações dos reagentes.

### 3.3 Procedimentos experimentais

Os experimentos foram conduzidos em béqueres de 500 mL, a fim de evitar transbordamento, comum na fase inicial da reação devido à formação de espuma. Primeiramente, a massa de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99% - Vetec) foi adicionada aos béqueres e diluída em 5 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 200 mL de lixiviado acidificado de acordo com o ensaio. O pH do meio foi ajustado antes e após a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , usando ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%, Química Moderna) e solução de hidróxido de sódio a 6 M. O volume de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% w/w - Química Moderna) foi adicionado em uma única dosagem. Imediatamente, todos os testes foram realizados à luz do sol, à temperatura ambiente ( $27,1^\circ\text{C}$  -  $30,6^\circ\text{C}$ ) e intensidade de radiação variando de  $569,17\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  às 11 PM a  $840,56\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  às 13 PM, medidas pela Estação Meteorológica Automática (Vaisala, modelo MAWS 301) do Instituto Brasileiro de Meteorologia, instalado em coordenadas  $7^\circ 09'S$ ,  $34^\circ 48'W$  e uma altitude de 34 m. Os horários foram selecionados para que favorecessem radiação suficiente para a reação de fotocatalise, a fim de que essa variável não interferisse nas respostas do processo.

A mistura rápida foi conduzida por mesa agitadora (Orbital MA 140) a 115 rpm. Após o tempo designado para o fim da reação de cada ensaio, uma solução de 6 M NaOH foi adicionada para ajustar o pH para 8,0, com o objetivo de finalizar a reação e precipitar os íons férricos residuais (WU et al., 2010; MOHAJERI et al., 2011).

Em sequência, foram realizadas análises de DQO dissolvida, turbidez, cor, sólidos sedimentáveis e totais. A DQO dissolvida e a turbidez foram determinadas conforme o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2012). Realizou-se a eliminação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, a partir do procedimento de aquecimento a  $50^\circ\text{C}$ , por 30 minutos, em banho-maria. As amostras foram centrifugadas por 10 min a 6.000 rpm (centrífuga Novatecnica NT 825), para reduzir a interferência das partículas em suspensão nas análises da DQO e cor. O espectrofotômetro utilizado na leitura da absorbância da DQO (600 nm) foi DR 1900 da Hach.

Quanto aos sólidos sedimentáveis, realizou-se uma adaptação do método volumétrico (2540 F), de determinação de sólidos sedimentáveis, proposto pelo *Standard Methods*, uma vez que utilizou-se um volume de 50 mL de amostra, em tubo graduado de 50 mL, e depois estimou-se o volume de sólidos sedimentáveis presentes para 1 L de amostra.

O número de cor (NC) definido na Equação 3 foi usado para caracterizar a cor e baseia-se na determinação do coeficiente de absorção espectral (*Spectral Absorption Coefficient*- SAC, em  $\text{cm}^{-1}$ ), na faixa do visível, nos comprimentos de onda de 436 nm, 525 nm e 620 nm. O SAC foi calculado pelo valor da absorbância (Abs) de uma célula de espessura  $l$  (cm) usando a Equação 4 (PRIMO et al., 2008). O valor da absorbância foi determinado a partir de um espectrofotômetro UV/Visível da Agilent (modelo 8453).

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (3)$$

$$SAC = \frac{Abs}{l} \quad (4)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do lixiviado

Os resultados da caracterização físico-química do lixiviado bruto estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Caracterização físico-química das amostras do lixiviado inicial de cada experimento realizado

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	8,40
Turbidez	NTU	134,00
Condutividade	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	14,76
Alcalinidade Total	$\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	6700,00
Cloretos	$\text{mg Cl}\cdot\text{L}^{-1}$	1983,50

DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	632,33
DQO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	3081,40
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,21
Sólidos Totais	mg.L <sup>-1</sup>	11044,00
Sólidos Totais Voláteis	mg.L <sup>-1</sup>	2714,00
Sólidos Totais Fixos	mg.L <sup>-1</sup>	8330,00

As amostras de lixiviado provenientes das lagoas de estabilização do aterro sanitário metropolitano de João Pessoa apresentam valores que permitem a sua classificação como lixiviado estabilizado. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado para características como: pH básico, baixa razão de biodegradabilidade (DBO<sub>5</sub>/DQO) e elevada alcalinidade. A razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi de 0,21, indicando baixa biodegradabilidade do lixiviado em estudo (<0,3), por se tratar de lixiviado antigo (>10 anos). Baixa biodegradabilidade indica necessidade de tratamento avançado.

#### 4.2 Otimização do processo foto-Fenton solar (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV solar)

Para definição do tempo de reação ótimo e investigação das faixas de estudo das variáveis operacionais, realizou-se DCCR das variáveis interferentes: fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>), razão de reagentes (X<sub>2</sub>) e tempo (X<sub>3</sub>), obtendo-se como respostas: remoções de DQO (Y<sub>1</sub>), turbidez (Y<sub>2</sub>) e cor (Y<sub>3</sub>), conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições das variáveis interferentes e as respostas experimentais do DCCR 2<sup>3</sup> empregado na otimização do processo Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV solar

Ensaio	Variáveis						Respostas		
	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
	Codificado	Real	Codificado	Real	Codificado	Real (min)	%	%	%
%5%1	-1	0,70	-1	5	-1	30	56,48	54,48	96,23
2	-1	0,70	-1	5	1	90	75,95	93,43	99,26
3	-1	0,70	1	15	-1	30	40,95	75,37	93,44
4	-1	0,70	1	15	1	90	38,82	77,61	97,58
5	1	1,30	-1	5	-1	30	70,18	76,12	98,79
6	1	1,30	-1	5	1	90	83,16	70,15	97,63
7	1	1,30	1	15	-1	30	33,56	15,67	84,69
8	1	1,30	1	15	1	90	41,18	32,84	89,93
9	-1,68	0,50	0	10	0	60	47,35	82,09	95,19
10	1,68	1,50	0	10	0	60	58,01	47,76	99,06
11	0	1,00	-1,68	1,60	0	60	79,61	88,06	96,27
12	0	1,00	1,68	18,40	0	60	37,12	61,94	93,50
13	0	1,00	0	10	-1,68	9,54	42,78	16,42	95,08
14	0	1,00	0	10	1,68	110,46	57,40	94,03	99,90
15	0	1,00	0	10	0	60	28,99	56,72	97,77
16	0	1,00	0	10	0	60	46,76	68,66	96,97
17	0	1,00	0	10	0	60	32,04	74,63	95,48

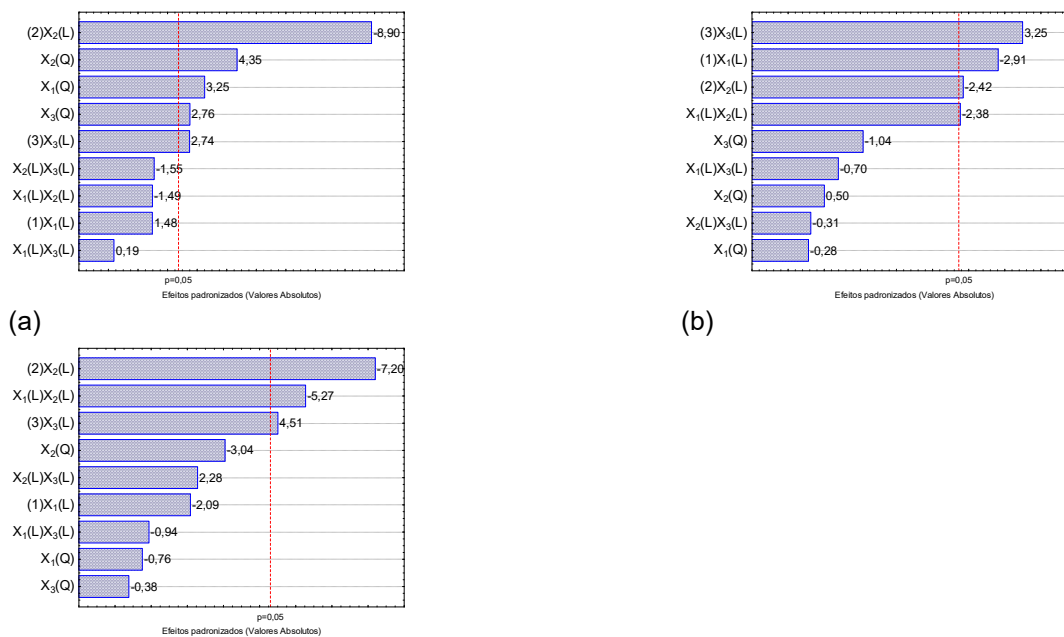
X<sub>1</sub>: Fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O], X<sub>3</sub>: tempo.  
Y<sub>1</sub>: remoção da DQO, Y<sub>2</sub>: remoção de turbidez, Y<sub>3</sub>: remoção de cor.

De acordo com a Tabela 5, as respostas obtidas no ensaio 2 atenderam aos limites pré-definidos, sendo as condições deste ensaio escolhidas para auxiliar na definição do tempo e das faixas de estudo dos reagentes (X<sub>1</sub>= 0,7, X<sub>2</sub>= 5 e X<sub>3</sub>= 90 min).

Para a análise estatística das respostas experimentais, selecionou-se no Programa Statistica, quanto ao termo do erro da ANOVA, a opção soma quadrática do resíduo (*SS Residual*) para as respostas Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>, e erro puro (*Pure Error*) para a resposta Y<sub>3</sub>, pois essas opções resultaram em um maior número de coeficientes estatisticamente significativos para os modelos gerados. Os

efeitos principais, bem como as interações das variáveis, foram avaliados analisando o diagrama de Pareto (Figura 1).

**Figura 1.** Diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para as respostas: (a) remoção de DQO ( $Y_1$ ), (b) remoção de turbidez ( $Y_2$ ) e (c) remoção de cor ( $Y_3$ )



$X_1 =$  Fator de  $H_2O_2$ ,  $X_2 =$  Razão de reagentes,  $X_3 =$  Tempo.

Entre as variáveis estudadas, o efeito linear da razão de reagentes apresentou-se como o mais significativo, para todas as respostas, exceto para a resposta remoção de turbidez, cuja variável mais influente foi o tempo. As componentes do fator de  $H_2O_2$  (linear, quadrática e suas interações com as demais variáveis operacionais) foram significativas nas respostas remoção de DQO, turbidez e cor. O que comprova que tais variáveis são importantes na eficiência do processo foto-Fenton e devem ser incluídas como fatores a serem otimizados por meio da metodologia proposta. Quanto às demais respostas, a componente linear do tempo apresentou efeito significativo, sendo positivo para a  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$ . Em outras palavras, aumentando-se o tempo, dentro da faixa estudada, houve aumento das remoções de DQO, cor e turbidez.

Em seguida, analisou-se estatisticamente os modelos quadráticos das respostas a partir de ANOVA (Tabela 6), que foi calculada excluindo-se os fatores não significativos.

**Tabela 6.** Quadro da análise de variância (ANOVA) para os modelos quadráticos das respostas gerados nos ensaios de otimização

Resposta	Fonte Variação Modelo	de	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F calculado	F tabelado	F calculado/ F tabelado	R <sup>2</sup>
$Y_1$	Regressão Linear		4221,53	5	844,31	17,66	3,20	5,52	0,889
	Resíduo		526,04	11	47,82				
	Total corrigido		4747,57						
$Y_2$	Regressão Linear		7104,28	4	1776,07	9,75	3,26	2,99	0,765
	Resíduo		2186,17	12	182,18				
	Total corrigido		9290,44						

Y <sub>3</sub>	Regressão Linear	135,00	3	45,00	6,15	3,41	1,80	0,587
	Resíduo	95,08	13	7,31				
	Total corrigido	230,08						

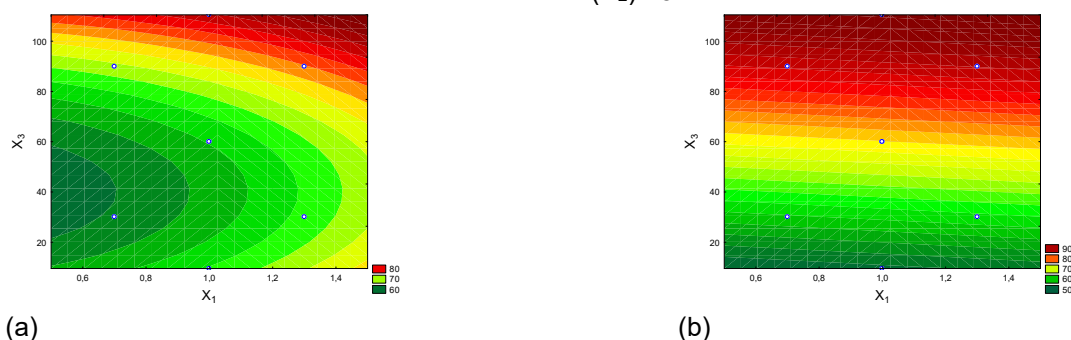
Y<sub>1</sub>: remoção da DQO, Y<sub>2</sub>: remoção de turbidez, Y<sub>3</sub>: remoção de cor.

Com base na Tabela 6, os modelos são considerados estatisticamente significativos ( $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} > 1$ ). Entretanto, faz-se necessário melhorar o ajuste entre as respostas experimentais e os valores preditos pelo modelo. O R<sup>2</sup> do modelo de remoção de cor (Y<sub>3</sub>) foi menor que 0,75, por isso não foi considerado no processo de definição do tempo ideal e das faixas de estudo dos reagentes.

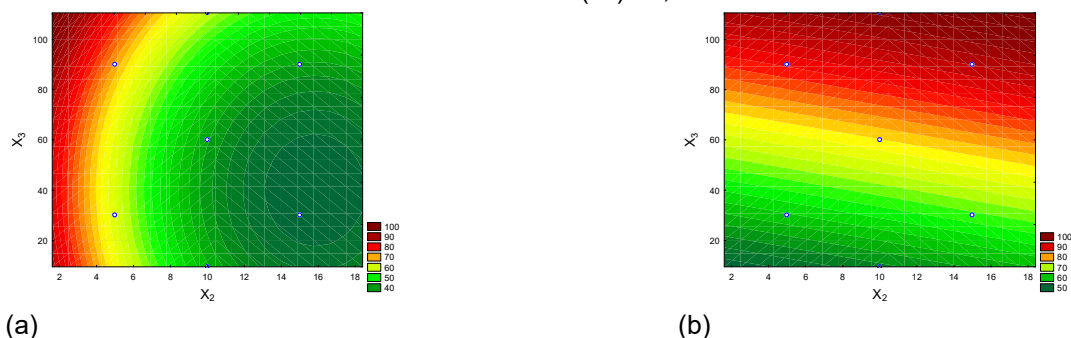
#### 4.2.1. Definição do tempo

Considerando as respostas significativamente sensíveis à variável tempo e cujos modelos apresentaram um ajuste satisfatório, as respostas Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> foram selecionadas para auxiliar na definição do tempo ótimo, a partir das curvas de contorno, que representam a interação das variáveis fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo, na Figura 2, e razão de reagentes e tempo, na Figura 3.

**Figura 2.** Curvas de contorno em função do fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>, no eixo horizontal) e do tempo (X<sub>3</sub>, no eixo vertical) para as respostas: (a) remoção de DQO (Y<sub>1</sub>) e (b) remoção de turbidez (Y<sub>2</sub>). Razão de reagentes (X<sub>2</sub>)= 5



**Figura 3.** Curvas de contorno em função da razão de reagentes (X<sub>2</sub>, no eixo horizontal) e do tempo (X<sub>3</sub>, no eixo vertical) para as respostas: (a) remoção de DQO (Y<sub>1</sub>) e (b) remoção de turbidez (Y<sub>2</sub>). Fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>)= 0,7

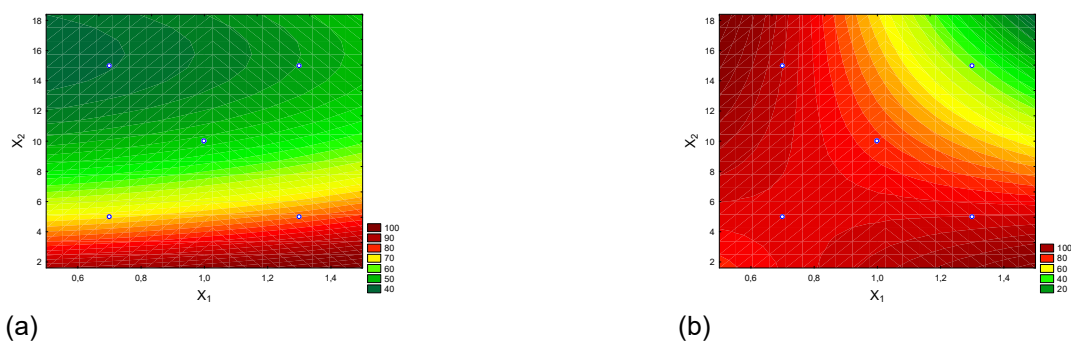


As maiores remoções de DQO (Y<sub>1</sub>) e de turbidez (Y<sub>3</sub>) foram atingidas em torno de 110,46 minutos, de acordo com as regiões em vermelho mais intenso nas Figuras 2 e 3, (a) e (b). Definiu-se, por meio desses resultados, o tempo de reação de 120 min para os próximos experimentos de otimização. Tempos de reação semelhantes foram adotados na literatura (WU et al., 2010; MOHAJERI et al., 2011).

#### 4.2.2. Definição das faixas de estudo dos reagentes

Para determinação das faixas de estudo das variáveis interferentes: fator de  $H_2O_2$  ( $X_1$ ) e razão de reagentes ( $X_2$ ), investigou-se os intervalos de 0,50 a 1,50 ( $X_1$ ) e 1,60 a 18,40 ( $X_2$ ), por meio das curvas de contorno das respostas que apresentaram modelos ajustados satisfatoriamente às respostas experimentais (Figura 4).

**Figura 4.** Curvas de contorno em função do fator de  $H_2O_2$  ( $X_1$ , no eixo horizontal) e da razão de reagentes ( $X_2$ , no eixo vertical) para as respostas: (a) remoção de DQO ( $Y_1$ ), (b) remoção de turbidez ( $Y_2$ ). Tempo ( $X_3$ )= 90 min



Quanto à faixa de investigação da razão de reagentes (1,60 a 18,40), a Figura 4 (b) indicou que o intervalo escolhido foi favorável para a resposta remoção de turbidez, Entretanto, quanto à remoção de DQO, Figura 4 (a), a faixa de estudo foi muito ampla, tanto que, no intervalo 7 - 18,40, as remoções foram inferiores a 60%, enquanto que razões entre 1,60 - 7, resultaram em remoções de 60 a 90%. Em vista disso, recomenda-se um intervalo mais restrito e limite superior em torno de 7. A faixa de investigação do fator de  $H_2O_2$  (0,50 a 1,50) foi favorável a todas as respostas, mas seu efeito está intrinsecamente relacionado à variável razão de reagentes.

## 5. CONCLUSÃO

DCCR foi associado à MSR a fim de otimizar as variáveis operacionais fator de  $H_2O_2$ , razão de reagentes e tempo, com vistas a maximizar as remoções de DQO, turbidez e cor. Dessa forma, apresentam-se as seguintes conclusões:

- O processo foto-Fenton, usando a luz solar para potencializar as reações de degradação, mostrou-se eficaz como pós-tratamento na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (> 75%), turbidez (> 90%) e cor (> 97%) de um lixiviado antigo de aterro sanitário.
- Os fatores de estudo apresentaram importância na eficiência do processo foto-Fenton e podem ser incluídos como fatores a serem otimizados por meio da metodologia proposta. O efeito linear da razão de reagentes apresentou-se como o mais significativo para todas as respostas, exceto para a resposta remoção de turbidez, cuja variável mais influente foi o tempo.
- Os modelos foram considerados estatisticamente significativos, entretanto faz-se necessário melhorar o ajuste entre as respostas experimentais e os valores preditos pelo modelo.
- O estudo das variáveis interferentes no processo foto-Fenton solar comprovou a importância das variáveis: fator de  $H_2O_2$ , razão dos reagentes e tempo, conforme observou-se no diagrama de Pareto. Constatou-se a importância da análise multivariada, uma vez que nas respostas remoções de turbidez e cor, a interação entre fator de  $H_2O_2$  e razão de reagentes foi significativa.
- O planejamento de experimentos, envolvendo múltiplas respostas, demonstrou ser uma ferramenta de grande utilidade, que permitiu um entendimento mais amplo do processo e favoreceu uma melhor qualidade do efluente final.

## REFERÊNCIAS



- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017. ABRELPE: São Paulo, 2017.
- AMIRI, A.; SABOUR, M. R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment. *Waste Management*, v. 34, n. 12, p. 2528–2536, 2014. Elsevier Ltd.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*. 22nd ed. Washington, DC: APHA; AWWA; WEF, 2012.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; BJERG, P. L.; et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, v. 16, n. 7–8, p. 659–718, 2001.
- COSTA, M. D.; SOBRAL, M. D. C. M.; OLIVEIRA, A. G. DE; MELO, I. V DE. Avaliação dos Instrumentos de Gestão Ambiental do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa–PB. In: *Simpósio Iberoamericano de Engenharia de Resíduos*. Anais... João Pessoa: ABES, 2010.
- ERKAN, H. S.; APAYDIN, O. Final treatment of young, middle-aged, and stabilized leachates by Fenton process: optimization by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, v. 54, n. 2, p. 342–357, 2015.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, v. 125, n. 1, p. 35–57, 2006.
- MOHAJERI, S.; AZIZ, H. A.; ZAHED, M. A.; et al. Multiple responses analysis and modeling of Fenton process for treatment of high strength landfill leachate. *Water Science and Technology*, v. 64, n. 8, p. 1652–1660, 2011.
- MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. Belo Horizonte, 237 p., 2010. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Minas Gerais.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 834–842, 2008.
- WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; YE, X.; ZHENG, K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM). *Journal of hazardous materials*, v. 180, n. 1–3, p. 456–65, 2010. Elsevier B.V.