

**TRATAMENTO DO LIXIVIADO E DO CONCENTRADO DA UNIDADE DE
OSMOSE INVERSA PELO PROCESSO DE FENTON EM UM REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO**

Gabriela Pinheiro Prates

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e
Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química*

Orientado por:

Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins (ESTIG-IPB)

Prof. Doutor Luiz Mario Nelson de Góis (UNIFACS-BA)

Bragança

2020

TRATAMENTO DO LIXIVIADO E DO CONCENTRADO DA UNIDADE DE OSMOSE INVERSA PELO PROCESSO DE FENTON EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Dupla Diplomação do Instituto Politécnico de Bragança, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador IPB: Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins.

Orientador UNIFACS: Prof. Doutor Luiz Mario Nelson de Góis.

Bragança, Portugal

Novembro, 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Soraya e Claudio, obrigada pela oportunidade, pelo amor, apoio e por se mostrarem sempre presente. Ao meu irmão, Malik, obrigada por ser meu parceiro em tudo. Aos tios, tias, vó, vô e primos, obrigada por sempre acreditarem e mandarem energia boa mesmo de longe.

Á Deus, pelo dom da vida e da persistência.

Obrigada à minha família de Bragança, Yana, Camila, Sales, Renata, Abner e Flavia, que não deixou faltar colos e por fazer eu me sentir em casa.

Á minha amiga Camila Leal, sou muito grata por ser a melhor sempre, não importando a distância.

Agradeço aos meus amigos e amigas do marista, Ju, Paula, Ila, Geo, Peu e Thales que sempre me apoiaram em todos os momentos há anos.

Agradeço aos meus amigos e amigas da gincana, que me ensinaram que se jogar de cabeça e acreditar que vai dar certo é sempre a melhor opção.

Agradeço também a Lucas Muniz e Fernanda Cardoso por toda a caminhada na faculdade e agora nessa nova etapa da vida.

Agradeço a Maria João por toda ajuda e experiência laboratorial fornecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim aos meus orientadores, Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins do IPB e Prof. Doutor Luiz Mario Nelson de Góis da UNIFACS por toda assistência e conhecimento adquirido e ao Instituto Politécnico de Bragança pela disponibilização do laboratório de Processos Químicos para que o trabalho ocorresse da melhor forma possível.

RESUMO

Os efluentes industriais diversas vezes são descarregados de forma descontrolada, sem o nível de tratamento adequado e contendo compostos refratários e tóxicos, revelando-se os processos oxidativos avançados uma opção interessante. Tais processos além de alta eficiência e elevada taxa de degradação, possuem baixo custo e se adequam às preocupações ambientais, o que torna viável a sua utilização. Dentre estes processos, destaca-se o Processo de Fenton que utiliza ferro (II) como catalisador e peróxido de hidrogénio como agente oxidante, formando grupos hidroxilo altamente reativos aos compostos indesejáveis no meio.

O presente trabalho teve por objetivo a otimização do processo de tratamento do lixiviado e do concentrado da osmose inversa dum Aterro Sanitário, pelo processo de Fenton, tendo sido introduzida como inovação a utilização de um reator de leito fluidizado. A eficiência do processo foi avaliada mediante parâmetros determinantes, tais como a Carência Química de Oxigénio, Sólidos Sedimentáveis e volume de lama formada. Para o lixiviado do aterro e o concentrado da unidade de osmose inversa foram obtidos valores da CQO de 12000 mg O₂.L⁻¹ e 25000 mg O₂.L⁻¹, respetivamente, o que indica claramente a necessidade e complexidade do tratamento a implementar.

Os ensaios Fenton foram realizados em batch, otimizando a razão Fe⁺²:H₂O₂. Para os dois efluentes a razão escolhida para prosseguir os ensaios foi 1:10 por demonstrar valores satisfatórios quer para remoção de CQO (Lixiviado – 57%; Concentrado – 63%), quer no volume de lama gerada (Lixiviado – 260 mL.L⁻¹; Concentrado – 410 mL.L⁻¹). Relativamente à % de remoção de CQO, destacou-se o ensaio na presença de leito de carvão ativado (Lixiviado - 68%; Concentrado - 82%), não diferindo significativamente a percentagem de lama formada.

O processo de tratamento prévio por coagulação/floculação, mostrou-se um possível aliado no aumento de remoção de CQO: 90% e 83% para o lixiviado e concentrado, respetivamente. Contudo, pouco favorável foi o volume de lama gerado no processo (Lixiviado – 910 mL.L⁻¹; Concentrado – 870 mL.L⁻¹). Foi comprovado que a reação de Fenton em reator de leito fluidizado, enchimento de carvão – 40% de volume, permite uma eficiência elevada de remoção de CQO.

Palavras-Chave: Processo de oxidação avançado, Processo de Fenton, leito fluidizado, lixiviado, concentrado da osmose inversa

ABSTRACT

Industrial effluents are often discharged of in an uncontrolled manner, without the proper treatment and include refractory and toxic compounds, with advanced oxidative processes proving to be an interesting option. These processes, in addition to high economic efficiency and high degradation rates, have low cost and are suitable according to environmental concerns, what makes viable their use. Among these processes, they include the Fenton Process that uses iron (II) as a catalyst and hydrogen peroxide as an oxidizing agent, forming hydroxyl groups that are highly reactive to undesirable compounds in the medium.

The present work aimed to optimize the inverse osmosis treatment process at the landfill with the aid of the Fenton process, having been introduced as an innovation the use of fluidized bed reactor. An efficiency analysis was performed using determinant parameters, such as Chemical Oxygen Demand, Sedimentable Solids and volume of sludge formed. For soil leachate and crude concentrate from the reverse osmosis unit, COD values $12000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ and $25000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, are indicated which clearly indicates the need and use of the treatment to be implemented.

The Fenton tests were performed in batch, optimizing the $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ ratio. For the two effluents, the ratio chosen to continue the tests was 1:10 for demonstrating satisfactory values both for COD removal (Leachate - 57%; Concentrate - 63%), and in the volume of sludge generated (Leachate - $260 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$; Concentrate - $410 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$). Regarding the% of COD removal, the test stood out in the presence of activated carbon bed (Leachate - 68%; Concentrate - 82%), not significantly differing in the percentage of sludge formed.

The pretreatment process, by coagulation/flocculation proved to be a possible ally in increasing COD removal: 90% and 83% for leachate and concentrate, respectively. However, the volume of sludge generated in the process (Leachate - $910 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$; Concentrate - $870 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$) was not very favorable. It has been proven that the Fenton reaction in a fluidized bed reactor, coal filling - 40% volume, allows a high efficiency of COD removal.

Keywords: Advanced oxidation processes, Fenton Process, Fluidized bed, reverse osmosis concentrate

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos.....	3
1.1.1	Objetivo Geral	3
1.1.2	Objetivos Específicos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Aterro Sanitário de Urjais - Resíduos do Nordeste.....	4
2.2	Tratamento dos efluentes líquidos.....	5
2.3	Processos oxidativos avançados.....	6
2.3.1	Processo Fenton	7
2.4	Reator batch de leito fluidizado	10
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1	Amostragem	11
3.2	Caracterização do efluente.....	11
3.3	Ensaio.....	12
3.3.1	Ensaio Fenton	13
4	RESULTADOS	16
4.1	Caracterização do efluente.....	17
4.1.1	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	17
4.1.2	Sólidos.....	17
4.1.3	Carência Química de Oxigênio.....	18
4.2	Coagulação/Floculação	19
4.3	Ensaio Fenton.....	26
4.3.1	Ensaio Fenton - Lixiviado	28
4.3.2	Ensaio Fenton - Concentrado.....	32
4.3.3	Ensaio Fenton - pré tratamento do efluente por coagulação/floculação	34

4.3.3.1	<i>Ensaio Fenton com o sobrenadante do lixiviado - pré tratamento por coagulação/floculação</i>	35
4.3.3.2	<i>Ensaio Fenton com o sobrenadante do concentrado - pré tratamento por coagulação/floculação</i>	37
5	CONCLUSÕES	40
6	TRABALHO FUTURO	42
	REFERÊNCIAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Lagoa de homogeneização de lixiviado da empresa Resíduos do Nordeste.....	5
Figura 2 - Reator utilizado nos ensaios Fenton.	13
Figura 3 – Instalação experimental usada nos ensaios de Fenton.....	14
Figura 4 - Fluxograma do procedimento dos ensaios de Fenton.....	16
Figura 5 – Medidor de pH e placa de agitação.	17
Figura 6 - Curva de calibração da CQO.	18
Figura 7 – Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulante - 1 mL de RIFLOC 18; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.	20
Figura 8 - Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulante - 1 mL de RIFLOC 1821; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.	20
Figura 9 - Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulantes - 6 gFe ⁺³ .L ⁻¹ (a) e 2 mL de RIFLOC 18 (b); floculante - 0,5 mL de RIFLOC 1001.	21
Figura 10 – Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 400 ml; pH 5 e 6; coagulante - 8 mL de RIFLOC 18 e floculante - 3 mL de RIFLOC 1001.	22
Figura 11 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulantes - 1 mL de RIFLOC 18 (a) e RIFLOC 1821(b); floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.....	24
Figura 12 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 5; coagulante - 2 mL de RIFLOC 18; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.	25
Figura 13 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 5; coagulante - 3 mL de RIFLOC 18 e floculante - 0,7 mL de RIFLOC 1001.	25
Figura 14 – Material de enchimento a usar nos ensaios Fenton em reator de leito fluidizado.	28
Figura 15 – Aspecto final do ensaio Fenton para o lixiviado (1Fe:10H ₂ O ₂).	29

Figura 16 - Sobrenadantes dos ensaios Fenton para o lixiviado usando enchimento: (a) carvão ativado e (b) material plástico.	30
Figura 17 - Evolução da altura da camada de lama formada com o tempo de sedimentação, nos ensaios Fenton para o lixiviado.	31
Figura 18 - Ensaio Fenton com concentrado e razão dos reagentes de 1Fe:10H ₂ O ₂	33
Figura 19 - Evolução da altura da camada de lama formada com o tempo de sedimentação, nos ensaios Fenton para o concentrado.	34
Figura 20 - Ensaio Fenton (1Fe:10H ₂ O ₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do lixiviado.	36
Figura 21 - Ensaio Fenton (1Fe:10H ₂ O ₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do concentrado.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos potenciais oxidativos [15].....	7
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do processo Fenton [19].....	10
Tabela 3 - Métodos analíticos para a caracterização do efluente [24].	12
Tabela 4 – Valores de sólidos (totais e voláteis) para o lixiviado e o concentrado.	18
Tabela 5 - CQO do lixiviado e do concentrado bruto.	19
Tabela 6 - Ensaio com lixiviado para otimização da dosagem de coagulante (volume de amostra - 400 ml; pH 5; floculante - 2 mL de RIFLOC 1001).	22
Tabela 7 – Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado (floculante - RIFLOC 1001).	23
Tabela 8 – Ensaio com concentrado para otimização de coagulante (CQO inicial – 12000; volume de amostra - 100 ml; pH 6; coagulante - 1 mL; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001).	24
Tabela 9 - Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado.	26
Tabela 10 – Ensaio Fenton com lixiviado e concentrado – Razões H ₂ O ₂ :Fe testadas.....	27
Tabela 11 – Resultados dos ensaios Fenton para o lixiviado, reator sem leito de enchimento.....	28
Tabela 12 – Resultados dos ensaios Fenton para o lixiviado (1Fe:10H ₂ O ₂), reator com leito de enchimento.	29
Tabela 13 - Resultados dos ensaios Fenton para o concentrado da osmose inversa, reator sem leito de enchimento.	32
Tabela 14 - Resultados dos ensaios Fenton para o concentrado da osmose inversa (1 Fe:10 H ₂ O ₂), reator com leito de enchimento.....	33
Tabela 15 – Dosagem utilizada nos Ensaio Fenton (1Fe:10H ₂ O ₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do lixiviado.	35
Tabela 16 – Resultado mais favoráveis para ensaios Fenton com o lixiviado.	37
Tabela 17 – Dosagem utilizada nos Ensaio Fenton (1Fe:10H ₂ O ₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do concentrado.	37

Tabela 18 – Resultados mais favoráveis para ensaios Fenton com o concentrado.
..... 39

1 INTRODUÇÃO

O nível de poluição, com consideráveis valores de carbono orgânico total (TOC) tem aumentado junto com o crescimento populacional e industrial, tais como contaminação de águas, pelo descarte de efluentes em rios e do ar, pela emissão de gases tóxicos. No entanto, o aumento da conscientização ambiental tem motivado cada vez mais a minimização dessas contaminações sabendo que é de grande importância o tratamento dos efluentes para que estes sejam descartados de forma menos agressiva [1].

O tratamento de efluentes primários já ocorre de diversas formas, com o objetivo da redução dos impactos ambientais, tais como processos físicos envolvendo, em geral, separação de sólidos; processos químicos utilizando reações para alterar a composição molecular com objetivo de remoção da Carência Química de Oxigênio (CQO); e processos biológicos removendo basicamente a matéria orgânica dissolvida. A maioria dos resíduos contém matéria orgânica, sendo medida de forma indireta pela CQO, que representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar tal matéria e também inorgânica, como ácidos, óxidos e sais [2].

Tem se tomado cada vez mais conhecimento de compostos complexos nos quais além de não possuir fácil degradação, não se tem conhecimento sobre sua exata composição molecular, necessitando assim de processos auxiliares para a eliminação total da toxicidade, sendo os processos oxidativos avançados aliados neste processo. Os POA podem reduzir bastante a CQO, degradando compostos tóxicos, sendo um processo favorável por ter característica não regenerativa. Estes processos podem ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, sendo os dois caracterizados pela formação de radicais hidroxilo altamente reativos [3].

Ao se analisar parâmetros críticos, tais como pressão e temperatura, quando se trata de moléculas orgânicas, Henry J. H. Fenton descobriu em 1876 que o reagente de Fenton era uma boa alternativa. A reação de Fenton ou reagente de Fenton vem sendo bastante utilizada na oxidação de impurezas ou águas residuais que apresentam características naturais alteradas. Esta reação é uma mistura de peróxido de hidrogênio e ferro ferroso (Fe^{+2}), o qual atua como catalisador [4].

Apesar do processo ocorrer a temperatura e pressão ambiente e o ferro ser um componentes encontrado em elevada demanda, tal processo também apresenta desvantagens, tais como a lama formada, com isso, a utilização de H_2O_2/UV e TiO_2/UV se tornou um grande aliado por reduzir a formação de íon ferroso, conseqüentemente reduzindo a quantidade de precipitado, sendo a junção desse mecanismo com o reagente Fenton caracterizada como Foto-Fenton em 1993 por Venkatadri e Peters [5].

Entretanto, quando se baseia em processos físicos, a osmose inversa é um dos principais processos abordados tratando-se de uma separação molecular. Consiste em um tratamento por membrana semipermeável, impermeável para os solutos, sendo estes os materiais indesejáveis, separando assim os compostos contidos nos líquidos baseando-se na diferença de pressão e das moléculas a serem separadas [6].

Tais processos apesar de apresentar vantagens na remoção dos contaminantes, apresenta desvantagens, pois os contaminantes não são efetivamente degradados, necessitando assim de um posterior tratamento do concentrado, pois o lodo ainda possui alta taxa de contaminantes. Além da osmose inversa existe o processo de coagulação/floculação onde ao adicionar o coagulante, as partículas são desestabilizadas e aglomeradas com a adição do floculante, podendo haver a otimização deste processo, com os ajustes de pH, temperatura e dosagens ótimas de coagulante e floculante, sendo bastante utilizado em pré tratamentos [6].

Existem legislações pertinentes ao presente trabalho englobando o lançamento de efluentes industriais visto que necessitam da análise de alguns critérios que devem segui-las, por exemplo, o Regulamento Nº 374/2016 e o CONAMA Nº 430/2011 que englobam parâmetros tais como Carência biológica de oxigênio, Carência Química de Oxigênio, pH e sólidos totais. [7,8].

O processo utilizado será o Fenton, que consta de uma oxidação catalítica de compostos indesejáveis no meio, com o objetivo da sua completa eliminação. Logo o presente trabalho tem por objetivo analisar a eficiência desse processo em tratamento do lixiviado do aterro sanitário e do concentrado da unidade de osmose inversa, para isso, realizando uma série de testes experimentais envolvendo a

otimização dos parâmetros reacionais, para que por fim sejam apresentadas as conclusões obtidas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi otimizar os parâmetros operacionais e o layout do processo de Fenton utilizando um reator de leito fluidizado, para o tratamento do lixiviado e do concentrado da unidade de osmose inversa, do Aterro Sanitário de Urjais - Resíduos do Nordeste, Mirandela, Portugal.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Coleta de lixiviado do aterro e concentrado da unidade de osmose inversa do Aterro Sanitário de Urjais - Resíduos do Nordeste para sua caracterização e tratamento.
- Caracterização do efluente coletado, segundos parâmetros de pH, Carência Química de Oxigênio, sólidos totais e sólidos voláteis.
- Avaliação da eficiência do processo Fenton na recuperação do lixiviado e do concentrado da unidade de osmose inversa.
- Avaliação da redução da Carência Química de Oxigênio do efluente após tratamento.
- Comparação da eficiência do processo Fenton na presença de leito fluidizado no reator e ensaios operando sem leito.
- Verificação e adequação dos parâmetros analisados conforme normas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Lustosa *et al.* (2013), os processos oxidativos são uma boa alternativa para tratamento de compostos orgânicos que são altamente resistentes a tratamentos convencionais [9]. Neste contexto Lange *et al.* (2006), propõem que o emprego do reagente Fenton como pré ou pós tratamento, associado a um tratamento biológico, pode aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, com o aumento da remoção de poluentes orgânicos em até 80% de eficiência [10].

Na presente revisão bibliográfica são apresentados conceitos relacionados ao tema proposto para estudo, como também os tópicos com a descrição da empresa fornecedora do resíduo a ser tratado, os processos utilizados, as normas técnicas etc.

2.1 Aterro Sanitário de Urjais - Resíduos do Nordeste

Neste contexto empresa Resíduos do Nordeste, empresa intermunicipal Portuguesa que possui diversos tipos de resíduos, podendo estes se distinguir de acordo com sua proveniência e suas características físicas e químicas. Essa empresa possui um plano de ação para a educação ambiental e otimização do aproveitamento de recursos.

No Aterro Sanitário de Urjais, instalação situada no município de Mirandela do distrito de Bragança que opera desde 1997, é produzido biogás e o lixiviado, efluente bruto a ser tratado neste trabalho.

Este lixiviado é encaminhado para uma lagoa de homogeneização (Figura 1) que se encontra a montante da estação de tratamento por osmose inversa, no qual baseia-se em uma sequência de filtração. Primeiramente, a filtração é composta por areia, depois por filtro cartucho e em seguida por uma separação de membranas, onde será produzido o concentrado da osmose inversa e o filtrado.

Na etapa final da unidade de osmose inversa, o filtrado é enviado para uma linha de água e o concentrado para uma lagoa de retenção. Entretanto uma alternativa, aparentemente viável, seria o tratamento deste resíduo através da técnica do processo Fenton, pela oxidação catalítica dos compostos indesejáveis presentes.



Figura 1 - Lagoa de homogeneização de lixiviado da empresa Resíduos do Nordeste.

2.2 Tratamento dos efluentes líquidos

Os efluentes líquidos se tornam cada vez mais frequentes na indústria por ser motivados pelo crescimento das atividades industriais junto a utilização de maiores quantidades de água. No entanto, a otimização industrial não necessariamente está correlacionada com a eficiência ambiental causando diversos danos ao meio ambiente. Segundo Giordano (2004), o sistema de tratamento baseia-se na transformação dos poluentes em gases inertes ou sólidos, que sedimentam facilitando sua posterior separação [2].

Os tratamentos são classificados de 3 formas: físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos envolvem a separação de partículas em suspensão sedimentáveis. Os químicos utilizam produtos como agentes de coagulação/floculação, neutralização de pH e poucas vezes são utilizados isoladamente. E os tratamentos biológicos que são comumente utilizados, atuando principalmente na matéria orgânica biodegradável, sendo este o principal método utilizado no tratamento de lixiviados [11].

Dentre os processos químicos existem diversas formas para realiza-lo: por clarificação, que atua removendo partículas coloidais e geralmente é um processo composto por mais etapas; por precipitação na qual ocorre a formação de sólidos

durante a reação química que precipitam, podendo ser removidos; por cloração, ao adicionar-se cloro para que se converta a uma mistura equilibrada, anulando a atividade de microrganismos perigosos; e pela troca iônica, que consiste na substituição de íons indesejáveis. [12]

O processo biológico pode ser caracterizado por aeróbico ou anaeróbico. Os processos anaeróbicos utilizam tanques de altas profundidades sob condições anaeróbicas, onde a carga orgânica aplicada deverá ser elevada para que a taxa de produção de oxigênio seja inferior a taxa de consumo. Já nas lagoas aeróbicas, a matéria orgânica é oxidada por meio da respiração aeróbica, tendo assim um equilíbrio entre o consumo e a produção de oxigênio e gás carbônico [13]. Dentre os processos aeróbicos o mais utilizado é o de lodo ativado composto por um aerador, seguido por um sedimentador, no qual seu termo refere-se a massa formada após a submissão de efluentes à aeração [14].

Entretanto a capacidade de degradação em processos microbiológicos pode ser limitada e estes podem sofrer variações do meio, tais como pH ou até mesmo o controle da população de microrganismos, podendo assim ocorrer a paralisação do sistema. Além disto, tem-se tomado cada vez mais conhecimento de outras substâncias complexas, onde não se tem conhecimento sobre sua exata composição molecular e que exigem um tratamento mais efetivo, como o lixiviado que é muito mais agressivo que o esgoto. Para isso os processos oxidativos avançados vem se tornando um aliado nesse cenário [13].

2.3 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) vem se tornando cada vez mais promissores por serem técnicas alternativas e mais efetivas quando comparados aos processos de oxidação comuns por promoverem não apenas a mudança de fase dos contaminantes e sim a desativação. Além disso, os POA promovem a formação de gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e compostos inorgânicos não tóxicos, reduzindo os impactos ambientais, sendo este um dos principais fatores analisados na escolha de uso de tal técnica [3].

Dessa forma, os POA se caracterizam pela formação, na presença de agente oxidantes fortes ou de UV, de hidroxilas altamente reativas e não seletivas, reagindo

então com uma larga escala de compostos, fazendo com que a reação seja acelerada. Além de que esta hidroxila formada pode degradar uma serie de compostos tóxicos e iniciar reações em cadeia, tais como a de purificação [15].

O cloro apesar de ser um composto bastante utilizado pelo seu alto poder de oxidação, o seu potencial oxidativo ainda é considerado baixo quando comparado o da hidroxila, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação dos potenciais oxidativos [15].

Espécie	E°(V)
Radical Hidroxila, OH°	+2,8
Ozônio, O ₃	+2,07
Cloro, Cl ₂	+1,36
Oxigênio, O ₂	+1,23

Segundo Reis (2018), os POAs, por tratarem-se de processos de fácil operação, apresentam também a vantagem de poder se combinar com outros processos, tanto no pré ou no pós tratamento de resíduos, reduzindo assim custos operacionais [11].

Dentre os processos oxidativos avançados (POA) mais utilizados encontrados na literatura destacam-se a fotocatalise, a fotólise, além do processo Fenton que vem sido bastante abordado e utilizado, que inclusive é o que foi empregado na presente pesquisa e será descrito com mais detalhes no próximo item.

2.3.1 Processo Fenton

Como mencionado anteriormente, dentre os processos oxidativos avançados o processo Fenton está sendo bem explorado devido a elevada eficiência do processo no tratamento de efluentes líquidos. Este processo baseia-se na oxidação catalítica de compostos na presença de peróxido de hidrogênio e ferro (II), sendo estes o agente oxidante e o catalisador da reação, respectivamente. Esta reação se caracteriza por ser uma reação redox de decomposição do peróxido, onde ocorre a formação de radicais hidroxilas poucos seletivos, o que leva a reação com a maioria

das espécies indesejáveis no meio. Esta geração de hidroxilas não necessita de reatores ou reagentes especiais, viabilizando ainda mais o processo [11].

Segundo Lange *et al.* (2006), o processo Fenton baseia-se em 4 etapas principais sendo essas, ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação [10]. Tal reação é condicionada por alguns fatores, tais como o pH, temperatura e a razão dos reagentes. No caso do pH, este deve ser mantido na gama 3 a 5, pois além dos reagentes serem mais estáveis em pH ácido, sabe-se que valores superiores podem causar uma diminuição a formação de radicais hidroxilo, devido a decomposição do peróxido de hidrogénio, o que leva a redução da eficiência na remoção da carga orgânica [3].

Com relação a temperatura, apesar de ser uma reação com alta estabilidade térmica, visto que existe a precipitação dos oni-hidróxidos férricos, a temperatura não deve ser muito alta e a presença de ferro é essencial. Após a paragem da reação, ao se neutralizar o meio que se encontra ácido, a remoção de TOC é facilitada pela formação de hidróxidos de ferro que precipitam e formarem uma lama [3].

Um cuidado que se deve ter no processo diz respeito a medida dos níveis de concentração do íon Fe^{+2} e da H_2O_2 . Geralmente, tem-se que determinar com exatidão a relação para que se obtenha o resultado esperado, visto que um excesso de Fe^{+2} leva ao efeito de coagulação e não ao de oxidação química, o desejado no processo Fenton, sendo requerido e preferível então um excesso de H_2O_2 [16]. Com relação a utilização do ferro, esta se deve ao mesmo ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre.

No que respeita às reações que ocorrem no processo, segundo Freire (2014), estas se dão por meio de uma sequência de equações, onde o íon ferroso age como o catalisador decompondo o peróxido de hidrogénio [17]. Quando ocorre a utilização de Fe^{3+} em vez de Fe^{2+} , outros tipos de radicais são formados e apesar de ser preferível a utilização do ferro (II), o ferro (III) é mais abundante, facilitando seu uso e reduzindo custos. Portanto as equações das reações do processo são as seguintes:



Em seguida o radical orgânico reage com o radical hidroxila formado rapidamente e ocorre uma decomposição química desse composto, formando radicais muito reativos que podem ser posteriormente oxidados. Os radicais hidroxila na ausência de um substrato pode ser degradados ao reagir com Fe^{2+} ou com o peróxido de hidrogénio [18]. Como a reação do radical hidroxila é mais lenta com o peróxido, pode existir uma elevada concentração de compostos a serem tratados [16]. A seguir as reações já envolvendo o radical orgânico.



Sendo assim, a reação de Fenton, dada pela reação 6, confirma o meio ácido para favorecer a reação. Com base no meio ácido e presença de ferro em excesso, pode ocorrer uma série de reações englobando os radicais, seja reação de oxidação com H_2O_2 e o Fe^{3+} ou de redução com o Fe^{2+} [16].



Após o tempo de reação ser concluído, a reação pode cessar com a elevação do pH, tendo então ocorrido todas as reações e os compostos orgânicos terem sido oxidados. Os hidróxidos de ferro são formados e precipitam formando então a lama, pela elevada instabilidade do peróxido em meio básico, sendo esta uma das principais desvantagens do processo Fenton pela mesma necessitar de um posterior tratamento apropriado. Segundo Sassano (2008), o processo Fenton apesar de apresentar inúmeras vantagens também apresenta desvantagens [19]. Na Tabela 2 podem ser visualizadas as vantagens e desvantagens do processo Fenton.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do processo Fenton [19].

Vantagens	Desvantagens
Sistema homogêneo	Necessidade de acidificação do efluente antes do processo
Integração a outros processos	Sensível ao pH
Operação mais simples em relação a outros POAs	Adição de íon Fe^{2+} ao efluente e sua posterior remoção

Lange *et al.* (2006), inclusive cita em seu trabalho que o processo de Fenton tem sido bastante efetivo no tratamento de efluentes removendo a carga orgânica, atingindo até mais de 80% de eficiência de remoção, além de possuir grande possibilidade de combinações dos parâmetros operacionais atingindo assim a condição ótima de operação [10].

2.4 Reator batch de leito fluidizado

Um reator químico, se refere a um recipiente no qual ocorrem as reações químicas junto com trocas tanto de energia quanto de massa do processo. Dentre os reatores, existem os que operam em batelada, os semi-contínuos e os contínuos. Processos contínuos são ininterruptos, realizados em uma linha de produção a fim de se obter uma maior quantidade de produção e menor número de mudança nas condições operacionais.

Já nos processos semi-contínuos ocorre a adição de uma parcela dos reagentes no início da reação com a posterior adição contínua de um ou mais reagentes durante um determinado tempo ou até mesmo no período completo do processo. Porém os processos mais utilizados em escala piloto são os processos em batelada (batch), onde é inserido os reagentes, postos a reagir durante um determinado tempo, para depois então cessar a reação [20].

Este último processo apresenta como vantagem o baixo custo operacional e pode alcançar altas taxas de conversão. Entretanto pode existir uma dificuldade no controle de temperatura que pode ser controlado pela utilização de um reator encamisado que torna viável em reatores em pequena escala.

Com relação ao tipo de leito utilizado os reatores podem ser classificados como o de leito fixo e o de leito fluidizado. Os de leitos fixos são mais utilizados em processos contínuos onde não há muita mudança nos parâmetros operacionais. Já os de leito fluidizado apresentam uma alta taxa de mistura que faz com que aumente a troca tanto de massa quanto de calor comparado com o de leito fixo [21].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o processo de amostragem e os parâmetros usados na caracterização do efluente: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e Carência Química de Oxigênio (CQO). Em seguida, será abordado o pré-tratamento por coagulação/floculação aplicado no efluente, e por fim, a metodologia usada nos ensaios Fenton.

3.1 Amostragem

As amostras foram recolhidas no Aterro Sanitário de Urjais-Mirandela, da empresa Resíduos do Nordeste, em recipientes de 25 litros e mantidas à temperatura ambiente. Estas são provenientes de lagoas de homogeneização: lixiviado do aterro e de concentrado da unidade de osmose inversa. A recolha destas amostras foi realizada no dia 29/06/2020.

3.2 Caracterização do efluente

Como mencionado anteriormente, a caracterização do efluente compreendeu a análise dos parâmetros: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e Carência Química de Oxigênio (CQO). Os sólidos totais representam todo o material que permanece na cápsula de porcelana após secagem de um determinado volume de amostra ($T=105^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$) e os sólidos voláteis, as substâncias que volatilizaram após calcinação na mufla, a 550°C , durante 15 minutos [22]. A Carência Química de Oxigênio representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da

matéria orgânica da amostra por um oxidante forte (dicromato de potássio) em meio ácido. A CQO é um dos principais parâmetros utilizados na análise da eficiência dos processos de tratamento de efluentes [23].

A caracterização analítica do lixiviado do aterro e do concentrado da unidade de osmose inversa foram realizadas no Laboratório de Processos Químicos, Escola Superior de Tecnologia e Gestão do IPB de acordo com os procedimentos padrão publicados no *Standard Methods*, conforme Tabela 3 [24].

Tabela 3 - Métodos analíticos para a caracterização do efluente [24].

Parâmetro	Método analítico de referência
pH (escala de Sorensen)	Medidor digital da marca inoLab e modelo pH level 1 de acordo com o método 4500-H+ B do Standard Methods (APHA, 2017).
ST (g.L ⁻¹)	Método 2540 B do Standard Methods (APHA, 2017).
SV (g.L ⁻¹)	Método 2540 E do Standard Methods (APHA, 2017).
CQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	Método 5220 D do Standard Methods (APHA, 2017).

3.3 Ensaios

Os ensaios realizados envolveram o processo Fenton, sendo que previamente, algumas das amostras foram submetidas a processo de pré tratamento por coagulação/floculação. Foram comparados os resultados do processo Fenton com o efluente bruto e quando utilizado o sobrenadante do processo de coagulação/floculação.

Para os ensaios de coagulação/floculação foi utilizado o equipamento Jar Test (marca ISCO) e o medidor de pH (marca inoLab e modelo pH level 1) conforme procedimento descrito por Eckenfelder Jr [25].

Para os ensaios Fenton à escala laboratorial, inicialmente foi utilizado um volume de amostra de 500 mL.

3.3.1 Ensaios Fenton

O material utilizado nos ensaios Fenton, corresponde basicamente a um reator cilíndrico operado em batch com agitação contínua e encamisado. Um banho termostático a 30°C permite controlar a temperatura da reação. As dimensões do reator são 9,86 cm de diâmetro e 27 cm de altura, a que corresponde um volume de 2000 mL (Figura 2).



Figura 2 - Reator utilizado nos ensaios Fenton.

O reator construído de borossilicato, apresenta na parte superior quatro aberturas para a alimentação da amostra e dos reagentes do processo Fenton. Além de duas aberturas na parte superior e inferior, entrada e saída da camisa, para controle da temperatura no seu interior.

Um bom desempenho do processo Fenton implica na otimização de fatores como pH, temperatura e proporção dos reagentes. Nos ensaios realizados foram testadas diversas proporções peróxido:ferro e ainda avaliada a eficiência da reação com e sem leito de enchimento. A Figura 3 ilustra a instalação experimental utilizada, constituída por banho termostático, agitador magnético e reator.



Figura 3 – Instalação experimental usada nos ensaios de Fenton.

Ensaio preliminares foram necessários para que se compreendesse o comportamento do efluente bruto frente ao reagente Fenton; volume de peróxido a ser utilizado e proporção inicial dos reagentes.

Como já mencionado o volume de amostra foi fixado em 500 mL, o que permite uma operação adequada e boa visualização dos resultados, além de que não implica a necessidade de dispormos de grande volume do efluente. De acordo com Díaz *et al.* (2006), a Equação 11 permite determinar o volume (mL) necessário de peróxido (30%), relacionando este com a CQO do efluente [26].

$$H_2O_2 = \frac{CQO}{141,2} \quad (11)$$

Sendo H_2O_2 , o volume de peróxido de hidrogénio necessário em mL por litro de amostra a ser tratado e CQO [$mg\ O_2.L^{-1}$].

A partir do volume de peróxido, é possível testar as relações entre os reagentes, sendo o $Fe(SO_4).7H_2O$ a fonte de ferro (II) e o pH do meio ajustado em torno de 3 [11]. Após período de reação, inicialmente 2 horas, o pH da mistura era elevado, para gama básica, evitando que substâncias ainda presentes no meio

continuassem a reagir. Por último, ocorre a sedimentação da lama formada, para um período adequado a uma separação total de fases.

Encontrada a proporção ótima dos reagentes na ausência de enchimento no reator, testes na presença de leitos fluidizados foram realizados (enchimento de material plástico e de carvão ativado), cuja sequência está representada na Figura 4. Uma vez que os ensaios Fenton podem ser combinados com outros processos de tratamentos prévios, em alguns casos as amostras foram submetidas a um pré tratamento de coagulação/floculação, sendo os ensaios Fenton realizados com o sobrenadante resultante.

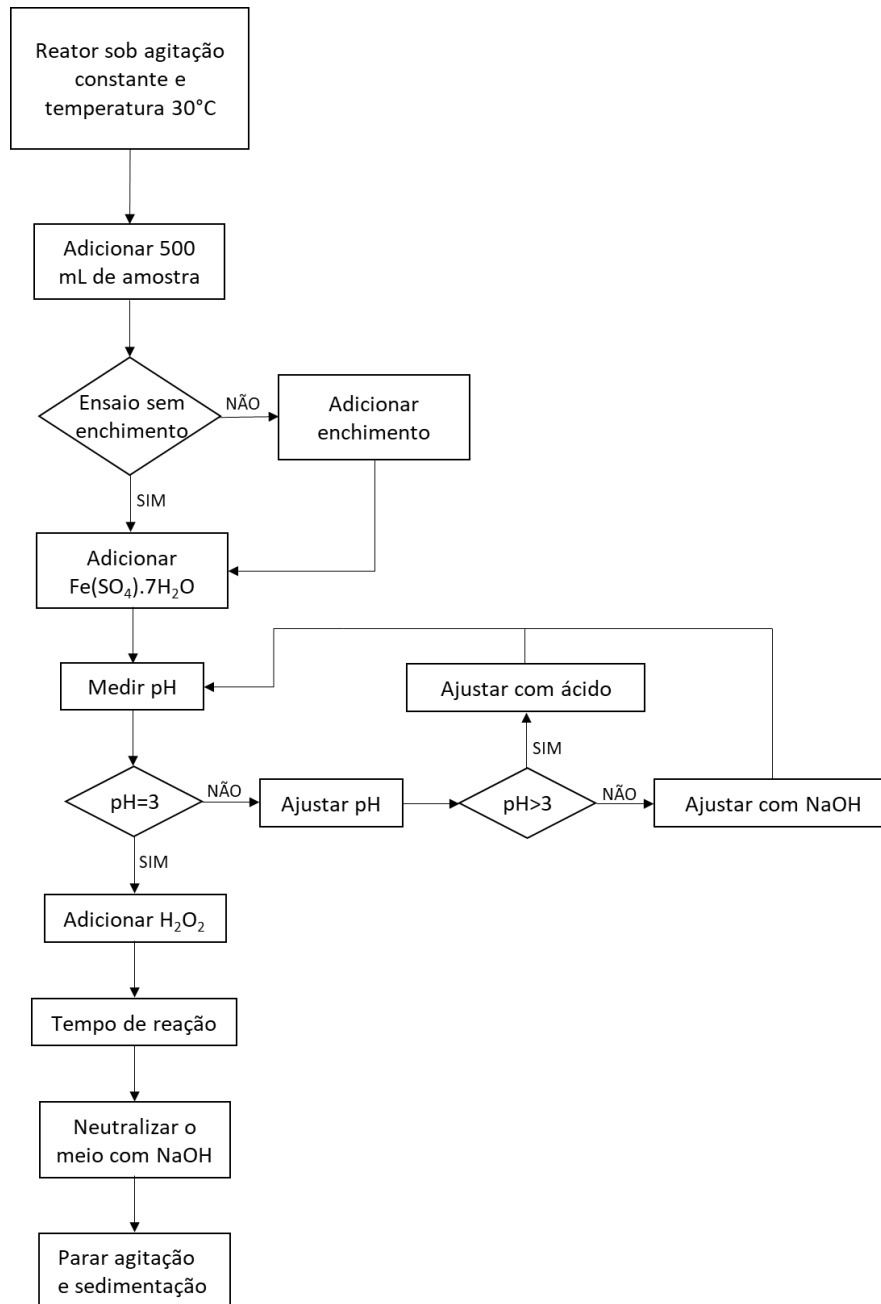


Figura 4 - Fluxograma do procedimento dos ensaios de Fenton.

4 RESULTADOS

Este capítulo irá abordar os resultados obtidos no presente estudo, como a caracterização dos efluentes brutos, o pré tratamento por coagulação/floculação e os ensaios Fenton.

4.1 Caracterização do efluente

Este tópico abordará a caracterização analítica do efluente bruto relativamente aos parâmetros: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e Carência Química de Oxigênio (CQO).

4.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico foi de 8,5 para o lixiviado e 7,9 para o concentrado. A Figura 5 mostra o medidor de pH e a placa de agitação utilizada na leitura do pH.

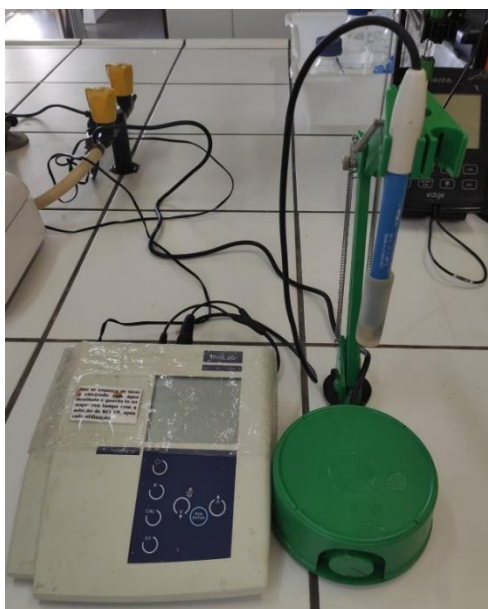


Figura 5 – Medidor de pH e placa de agitação.

4.1.2 Sólidos

Como descrito na metodologia, os sólidos foram determinados usando um volume de amostra de 50 mL, sendo os valores para o lixiviado e o concentrado apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de sólidos (totais e voláteis) para o lixiviado e o concentrado.

Efluente	Sólidos totais (g.L ⁻¹)	Sólidos voláteis (g.L ⁻¹)
Concentrado	75,3	15,4
Lixiviado	33,1	11,7

4.1.3 Carência Química de Oxigênio

Para a determinação de CQO inicialmente foi construída uma curva de calibração (Absorbância vs Concentração) na gama 100 mg O₂.L⁻¹ e 1000 mg O₂.L⁻¹, como representado na Figura 6. Deve-se salientar que foram feitas análises em duplicata para maior precisão dos resultados.

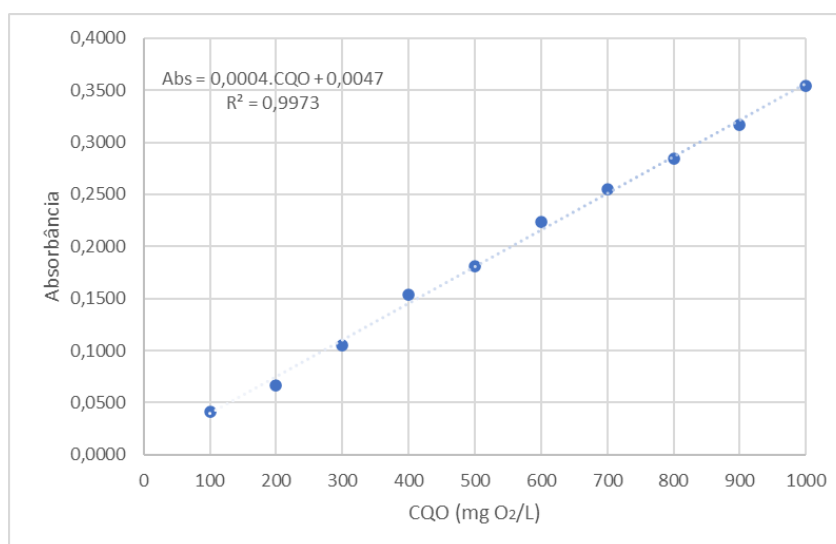


Figura 6 - Curva de calibração da CQO.

O ajuste linear dos dados permite obter a curva de calibração:

$$Abs = 0,0004.CQO + 0,0047 \quad (12)$$

Na Tabela 5 podem ser visualizados os resultados da carência química de oxigênio para os dois efluentes em estudo.

Tabela 5 - CQO do lixiviado e do concentrado bruto.

Efluente	CQO (mg O₂.L⁻¹)
Lixiviado	11550
Concentrado	25025

4.2 Coagulação/Floculação

O principal objetivo da etapa de coagulação/floculação é uma redução da CQO, ou seja, da matéria orgânica presente na amostra. Num ensaio prévio, foi avaliada a quantidade mínima de ferro (Cloreto férrico) que permite a formação dos primeiros flocos.

Segundo Granzotto [27], em testes usando diferentes tipos de coagulantes, encontrou um pH ótimo aproximadamente 6 e que o coagulante que permitiu melhores resultados em termos de remoção da CQO foi o cloreto férrico. Foram utilizados estes parâmetros nos ensaios preliminares, para um volume de amostra de 100 mL.

A dosagem inicial utilizada foi de 2 g de ferro (III) por litro de amostra a ser tratada, observando-se a partir de 6 g de Fe(III).L⁻¹ a formação de pequenos flocos. A esta amostra com 6 g Fe⁺³.L⁻¹, após a agitação rápida, foram adicionados 2 mL de floculante (RIFLOC 1001), com base no método já descrito anteriormente. Após 2 h de sedimentação, foi possível observar alguma separação de fases, contudo ocorre a formação de uma camada superior de lama, o que sugere uma redução do volume de floculante adicionado.

Após o ensaio com o cloreto férrico, dois outros coagulantes foram testados, o RIFLOC 18 e o RIFLOC 1821. A pH 6 e 100 mL de amostra foram adicionados 1 mL de coagulante e 1 mL de floculante (RIFLOC 1001). O tempo de sedimentação foi elevado para a garantir uma total separação das fases sólida (lama) e líquida (sobrenadante).

Ao fim 17 h de sedimentação registraram-se percentagens de lama formada de 65% e 70% para RIFLOC 18 e RIFLOC 1821, respectivamente. Contudo com o RIFLOC 18 o sobrenadante apresentou-se mais límpido, como mostram as Figuras 7 e 8.



Figura 7 – Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulante - 1 mL de RIFLOC 18; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.



Figura 8 - Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulante - 1 mL de RIFLOC 1821; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.

No ensaio seguinte, comparou-se o RIFLOC 18 com o FeCl_3 já testado anteriormente, dado que foram os ensaios com resultados mais satisfatórios. Para análise da resposta dos ensaios frente a mudanças, foram alterados alguns parâmetros: dosagem de coagulante e dosagem de floculante, visto que apesar de

ter reduzido a espessura da camada superior após sedimentação, ainda se observava a sua existência.

Foram mantidos o volume de amostra e o pH, passando a dosagem de RIFLOC 18 para 2 mL e do floculante para 0,5 mL. A % de lama formada, foi praticamente a mesma, porém o sobrenadante usando o RIFLOC 18 mostrou-se bem mais límpido (Figura 9), sendo este o coagulante com desempenho mais satisfatório.

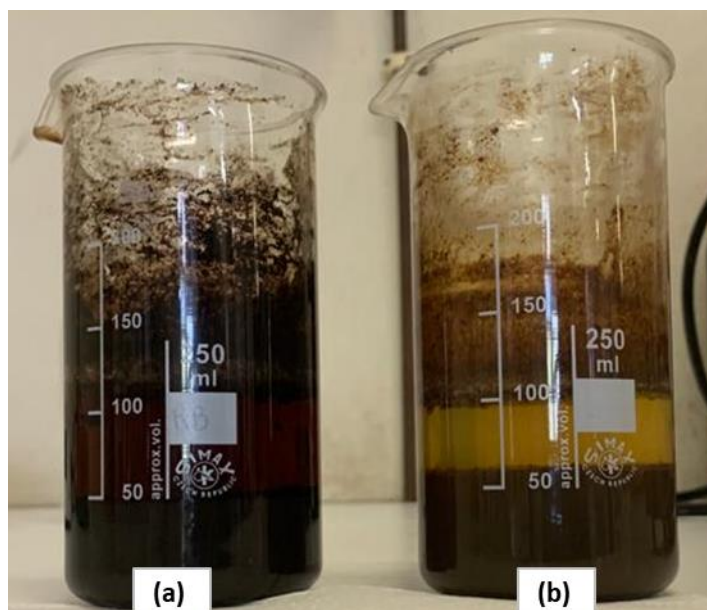


Figura 9 - Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulantes - $6 \text{ gFe}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) e 2 mL de RIFLOC 18 (b); floculante - 0,5 mL de RIFLOC 1001.

Após seleção preliminar do coagulante, procedeu-se à otimização do pH e dosagem. Inicialmente foi realizado ensaio a pH 5 e 6, mantendo a dosagem de coagulante, utilizando para o efeito o equipamento Jar Test (400 mL de efluente, 8 mL de coagulante RIFLOC 18 e 3 mL de floculante RIFLOC 1001). Após período de sedimentação, pôde observar-se que os melhores resultados correspondem a pH 5 (Figura 10).



Figura 10 – Ensaio de coagulação/floculação para o lixiviado: volume de amostra - 400 ml; pH 5 e 6; coagulante - 8 mL de RIFLOC 18 e floculante - 3 mL de RIFLOC 1001.

Da observação da Figura 10, constata-se que ainda é visível a formação duma camada superior de lama, pelo que uma diminuição da dosagem de floculante poderá solucionar o problema. Definido o pH ideal (5), a quantidade de coagulante foi otimizada, tendo sido aumentada para 10 mL de RIFLOC 18 e 2 mL de floculante, cujos resultados se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaio com lixiviado para otimização da dosagem de coagulante (volume de amostra - 400 ml; pH 5; floculante - 2 mL de RIFLOC 1001).

Parâmetro/Coagulante	RIFLOC 18	RIFLOC 18
Volume coagulante (mL)	8	10
Lama formada (%)	44	40
CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	2320	2923

De acordo com os resultados da Tabela 7, foram obtidas percentagens de lama formada idênticas e remoção de CQO de 80% e de 75% para dosagens de coagulante de 8 mL e 10mL, respectivamente.

Face a isto, o ensaio foi repetido em duplicado usando 400 mL de amostra, 8 mL de coagulante RIFLOC 18, 2 mL de floculante RIFLOC 1001 a pH 5, de forma a obter um volume de sobrenadante satisfatório para posterior realização dos ensaios de Fenton.

Na Tabela 7 estão expostos os ensaios de coagulação/floculação realizados com o lixiviado.

Tabela 7 – Ensaios de coagulação/floculação para o lixiviado (floculante - RIFLOC 1001).

Ensaio	Volume amostra (mL)	pH	Coagulante	Dosagem coagulante (mL)	Volume floculante (mL)	Vol. Lama (%)	CQO (% remoção)
1	100	6	RIFLOC 18	1	1	65	-
2	100	6	RIFLOC 1821	1	1	70	-
3	100	6	RIFLOC 18	2	0,5	50	-
4	100	6	FeCl ₃ (400g.L ⁻¹)	7	0,5	48	-
5	400	5	RIFLOC 18	8	3	58	-
6	400	6	RIFLOC 18	8	3	80	-
7	400	5	RIFLOC 18	10	2	40	75
8	400	5	RIFLOC 18	8	2	44	80

Malathi *et al.* (2016) realizaram um estudo de coagulação/floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante, no tratamento de um lixiviado (CQO: 60600 mg.L⁻¹), tendo os melhores resultados sido obtidos para dosagem de 3 g.L⁻¹, em meio básico, resultando numa remoção de CQO de 56% [28].

Finalizado o estudo do processo de coagulação/floculação para o lixiviado, procedimento idêntico foi realizado para o concentrado da Unidade de Osmose Inversa existente no Aterro Sanitário.

Num ensaio prévio para determinação da dosagem mínima do RIFLOC 18, registrou-se a formação de flocos com 1 mL de coagulante. Definida a dosagem mínima, foram realizados testes com os coagulantes RIFLOC 18 e o RIFLOC 1821 (volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulante – 1 mL; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001).

Findo o período de sedimentação, foram retiradas amostras do sobrenadante e determinada a CQO. Observou-se que embora com o RIFLOC 18 o volume de lama formado seja menor, o RIFLOC 1821 permitiu obter um sobrenadante mais límpido (Figura 11). Conforme resultados apresentados na Tabela 8, foram obtidos valores de CQO final similares, contudo, para o RIFLOC 18, o volume de lama formado foi menor (31%).

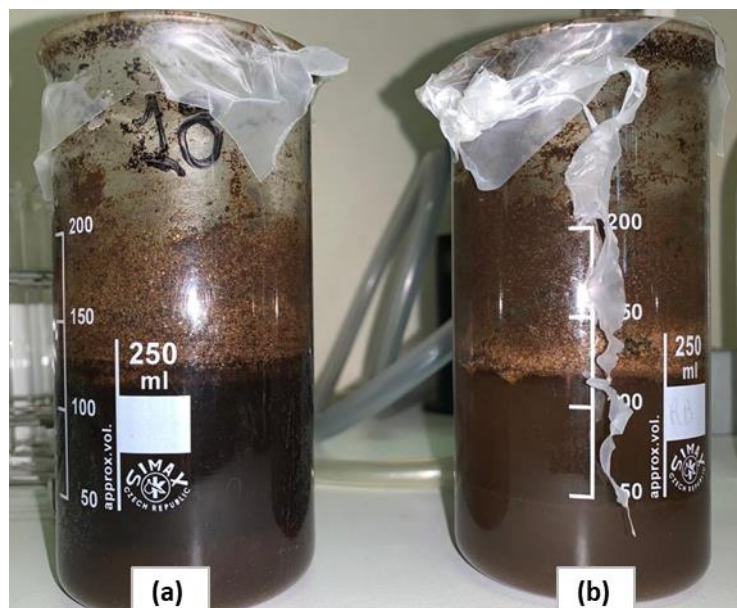


Figura 11 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 6; coagulantes - 1 mL de RIFLOC 18 (a) e RIFLOC 1821(b); floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.

Tabela 8 – Ensaio com concentrado para otimização de coagulante (CQO inicial – 12000; volume de amostra - 100 ml; pH 6; coagulante - 1 mL; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001).

Parâmetro	RIFLOC 18	RIFLOC 1821
CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	8699	8790
Lama formada (%)	31	43

Após seleção do coagulante mais efetivo, foi realizado teste com dosagem de 2 mL e pH 5 e 6. A percentagem de lama formada foi de 44% em ambos, contudo no ensaio a pH 5, o sobrenadante mostrou-se mais límpido. Para ambos os ensaios pode observar-se no final a ocorrência de uma camada de lama superior (Figura 12).



Figura 12 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 5; coagulante - 2 mL de RIFLOC 18; floculante - 1 mL de RIFLOC 1001.

Após definido o pH (5), partiu-se para otimização da dosagem do coagulante para 3 mL e do floculante para 0,7 mL. Terminado o período de sedimentação, ainda se verificava a presença da camada de lama à superfície (Figura 13), além de que se obteve uma % de lama formada considerável (60%).



Figura 13 – Ensaio de coagulação/floculação para o concentrado: volume de amostra - 100 mL; pH 5; coagulante - 3 mL de RIFLOC 18 e floculante - 0,7 mL de RIFLOC 1001.

Face a esta elevada % de lama formada, foi necessário avaliar outras dosagens de floculante (0,4 mL), junto a redução da dosagem de coagulante (2 mL). Neste último ensaio, foi registrado 48% de lama formada e uma CQO final de 5824 mg O₂.L⁻¹ (redução de 77%), o que corresponde aos resultados mais satisfatórios.

O ensaio foi duplicado, usando 400 mL de amostra, 8 mL de coagulante RIFLOC 18 e 1,6 mL de floculante no equipamento Jar Test, por forma a recolher um volume de sobrenadante suficiente para realização dos ensaios de Fenton.

Neste ensaio a percentagem de lama formada foi de 50% e obtido um sobrenadante com uma CQO de 5990 mg O₂.L⁻¹. Tal corresponde a uma remoção de 76%, o que está de acordo com o obtido para o ensaio com 100 mL (Ensaio 6).

Na Tabela 9 temos um resumo dos ensaios de coagulação/floculação realizados com o concentrado e resultados obtidos.

Tabela 9 - Ensaios de coagulação/floculação para o concentrado.

Ensaio	Volume amostra (mL)	pH	Coagulante	Dosagem coagulante (mL)	Volume floculante (mL)	Vol. Lama (%)	CQO (% remoção)
1	100	6	RIFLOC 18	1	1	31	65
2	100	6	RIFLOC 1821	1	1	43	64
3	100	5	RIFLOC 18	2	1	44	-
4	100	6	RIFLOC 18	2	1	44	-
5	100	5	RIFLOC 18	3	0,7	55	-
6	100	5	RIFLOC 18	2	0,4	50	77

4.3 Ensaios Fenton

Os ensaios Fenton caracterizaram-se por uma série de experiências para otimização do processo segundo a análise da influência de alguns fatores: proporção Fe²⁺:H₂O₂; reator sem/com leito fluidizado; pré tratamento por coagulação/floculação - analisando a eficiência do processo através da % de lama formada e da remoção de CQO.

A temperatura é um dos parâmetros críticos que segundo Castro (2001) deve ser mantida no intervalo 20 °C – 30 °C, sendo que a maior remoção de CQO registra

valores de CQO mais elevados quanto mais próximo de 30°C [5]. O pH é outro fator determinante na reação, que deve ser mantido em torno de 3. Baseado nos estudos realizados por Singa *et al.* (2017) no qual foi definido o melhor tempo de reação para o ensaio Fenton de 150 min, sendo então utilizado 2 h de reação nos ensaios laboratoriais realizados [29].

A relação entre os reagentes, foi avaliada de acordo com Díaz *et al.* (2006), em que o volume de peróxido de hidrogénio necessário é calculado com base na CQO do efluente (Equação 11). Assim foi obtido uma dosagem de peróxido de 25,5 e 53,12 grama por litro de amostra para lixiviado e para concentrado, respectivamente [26].

Definida a quantidade de peróxido, partiu-se para testes de otimização da relação com o ferro, em que as razões testadas foram de 1 de ferro (II) para 5, 10 e 15 de peróxido (em massa), tendo como fonte de ferro uma solução de sulfato de ferro heptahidratado, com concentração de 100 g.L⁻¹ do FeSO₄.7H₂O e o peróxido a 30% (w/w). Na Tabela 10 apresentam-se as dosagens de peróxido e de ferro (II) (mL.L⁻¹), utilizadas nos ensaios.

Tabela 10 – Ensaio Fenton com lixiviado e concentrado – Razões H₂O₂:Fe testadas.

Amostra	Reagente \ H ₂ O ₂ :Fe (g:g)	5:1	10:1	15:1
Lixiviado	H ₂ O ₂ (mL.L ⁻¹)	85	85	85
	Fe (mL.L ⁻¹)	253	127	84
Concentrado	H ₂ O ₂ (mL.L ⁻¹)	177	177	177
	Fe (mL.L ⁻¹)	527	264	176

De diferir que no decurso dos ensaios foi observada a formação significativa de espuma, fazendo com que fosse necessário utilizar um recipiente quatro vezes superior ao volume de amostra a ser tratado. A utilização de reator de leito fluidizado (Figura 14) foi um dos parâmetros em avaliação, concretamente uma possível redução do volume de lama formada, de acordo com resultados de estudos recentes e ainda não publicados.

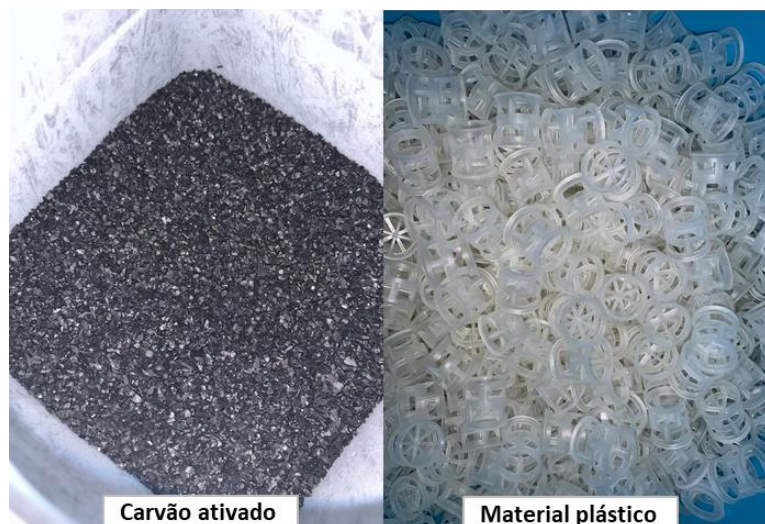


Figura 14 – Material de enchimento a usar nos ensaios Fenton em reator de leito fluidizado.

4.3.1 Ensaios Fenton - Lixiviado

Os ensaios iniciais foram realizados com o lixiviado, sem leito de enchimento, tendo como objetivo otimizar a razão peróxido de hidrogénio e ferro (II).

O reator danificou-se no segundo ensaio, pelo que, a partir do terceiro ensaio, foi utilizado um gobelé de vidro de igual volume, sendo que para controle da temperatura este foi imerso num banho termostático. Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios Fenton com lixiviado (CQO inicial: 12000 mg O₂.L⁻¹) e um volume de amostra de 500 mL.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios Fenton para o lixiviado, reator sem leito de enchimento.

Ensaio	Fe:H ₂ O ₂	Vol. de Lama (%)	CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	CQO (% remoção)
1	1:5	46	2995	75
2	1:10	26	5072	57
3	1:15	10	8015	33

A partir dos resultados, pode-se afirmar-se que o volume de lama gerada varia na razão direta da remoção de CQO, sendo que à maior remoção de CQO (75%) corresponde um volume de lama de 46%, e foi registada para uma razão Fe:H₂O₂ de 1:5. O menor volume de lama produzido, ensaio 3, foi de 10% para uma razão

1:15. Contudo foi adotada como razão mais adequada 1 Fe:10 H₂O₂ (Figura 15), que demonstrou um valor médio mais favorável globalmente, isto é, no que respeita à % de lama produzida e à remoção de matéria orgânica (CQO)



Figura 15 – Aspecto final do ensaio Fenton para o lixiviado (1Fe:10H₂O₂).

Após seleção da razão 1:10 como base de partida, foi avaliado o efeito da introdução de enchimento no reator, carvão ativado e material plástico, no desempenho do processo. Os ensaios posteriores foram realizados à temperatura ambiente (28 °C), não sendo necessária a utilização do banho termostático.

O volume de enchimento usado no reator correspondeu a 40% do volume de amostra a ser tratada, baseado em testes realizados anteriormente. Na Tabela 12 encontram-se os resultados para os ensaios com enchimento, no tratamento de 250 mL de amostra e razão 1Fe:10H₂O₂.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios Fenton para o lixiviado (1Fe:10H₂O₂), reator com leito de enchimento.

Ensaio	Enchimento	Vol. de Lama (%)	CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	CQO (% remoção)
1	Carvão ativado	23	3812	68
2	Material Plástico	43	4162	65

Para os dois enchimentos utilizados, carvão ativado e material plástico, não foi significativa a diferença entre os valores de remoção da CQO alcançados, 65% e 68%. Contudo, a utilização de enchimento proporcionou um aumento de 10 pontos na remoção de CQO, tendo passado de 57% (Tabela 11, ensaio 2) para 65-68% (Tabela 12). O carvão ativado mostrou um ótimo desempenho global, quer na remoção de CQO (68%), quer relativamente ao volume de lama gerado no processo, 23% (57,5 mL). Comparando o ensaio 2 sem enchimento, 130 mL de lama formada (Tabela 11; vol amostra 500 mL) e a utilização de reator com enchimento-carvão ativado, 57,5 mL (ensaio 1, Tabela 12; vol amostra 250 mL), podemos concluir que a presença do carvão permitiu uma redução de aproximadamente 12% no volume de lama gerada por litro de amostra a ser tratado.

No ensaio 2 (Tabela 12), reator com enchimento de material plástico, o volume de lama gerada duplicou face ao enchimento de carvão (ensaio 1). O enchimento de material plástico conduziu à formação de espuma, fazendo com que este tivesse de ser retirado do reator no final do tempo de reação. A utilização do carvão ativado revelou no final do processo um sobrenadante mais escuro (Figura 16 a), o que seria menos favorável em termos do parâmetro cor.



Figura 16 - Sobrenadantes dos ensaios Fenton para o lixiviado usando enchimento: (a) carvão ativado e (b) material plástico.

Refira-se que numa possível aplicação deste processo à escala industrial, deveria ser tido em consideração o fato de o material plástico ser reutilizável, o mesmo não acontecendo com o carvão ativado. Além deste ter um custo elevado,

acresceriam custos de deposição em aterro, o que economicamente poderia constituir um entrave.

Outro aspecto a ter em consideração nos ensaios Fenton é a relação entre a quantidade de lama formada e o tempo necessário na etapa de sedimentação (Figura 17). Observou-se uma taxa de sedimentação considerável nas primeiras duas horas, após o que reduz drasticamente, conforme mostra a Figura 17. Foi adotado um período de 22 h, para garantir uma total sedimentação da lama gerada.

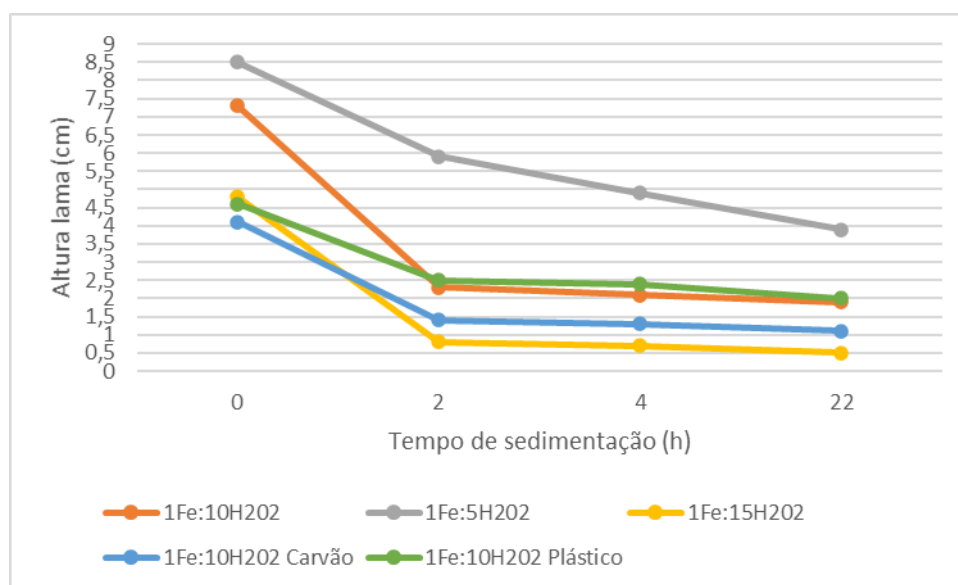


Figura 17 - Evolução da altura da camada de lama formada com o tempo de sedimentação, nos ensaios Fenton para o lixiviado.

Num estudo de Singa *et al.* (2017), um lixiviado (CQO: 3715 mg O₂.L⁻¹) foi tratado pelo processo Fenton, razão de reagentes 1 Fe:3 H₂O₂ com um tempo de reação de 150 minutos, tendo registado uma remoção da CQO de 57% [29]. Contudo, a eficiência obtida no nosso estudo, para ensaios com e sem leito de enchimento, apresentou resultados mais favoráveis que os do estudo citado. O ensaio sem enchimento na razão escolhida (1Fe:10H₂O₂) obteve como resultado 57% de remoção de CQO (Tabela 11, ensaio 2), tal como o ensaio com enchimento de carvão ativado apresentou 68% (Tabela 12, ensaio 1).

4.3.2 Ensaios Fenton - Concentrado

Processo idêntico ao realizado com o lixiviado foi adotado para avaliar o tratamento do concentrado da unidade de osmose inversa do Aterro sanitário, pelo processo de Fenton. Os ensaios iniciais, reator sem enchimento, realizaram-se à temperatura ambiente do laboratório (28 °C – 30 °C), tendo sido testados três valores para a razão Fe:H₂O₂ (g:g). Na Tabela 13 podem ser consultados os resultados dos ensaios Fenton para o concentrado (CQO - 25000 mg O₂.L⁻¹) e um volume de amostra de 250 mL.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios Fenton para o concentrado da osmose inversa, reator sem leito de enchimento.

Ensaio	Fe:H ₂ O ₂	Vol. de Lama (%)	CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	CQO (% remoção)
1	1:5	57	6155	75
2	1:10	41	9260	63
3	1:15	26	11530	54

Tal como observado nos ensaios com lixiviado (Tabela 11), foi possível observar que para o concentrado a percentagem de lama formada aumenta na razão direta da % de remoção da CQO, quando a razão Fe:H₂O₂ diminui de 1:15 para 1:5. Nos ensaios com concentrado a % de lama formada (57, 41 e 26) foi maior quando comparada com os ensaios do lixiviado (46, 26 e 10 – Tabela 11), o que está de acordo com a carga orgânica dos efluentes. Para concentrado (CQO- 25000 mg O₂.L⁻¹) e lixiviado (CQO- 12000 mg O₂.L⁻¹) a maior taxa de produção de lamas foi de 570 mL lama.L⁻¹ de concentrado e 460 mL lama.L⁻¹ de lixiviado.

Foi realizado um estudo preliminar dum lixiviado (CQO- 6450 mg O₂.L⁻¹) por Martins *et al.* (2014) frente ao processo Fenton, no qual foi confirmado que a quantidade de lama formada é inversamente proporcional a razão Fe:H₂O₂ [30]. O ensaio que obteve o maior volume de lama (142,5 mL) foi o com a menor razão Fe:H₂O₂ (1:5) (Tabela 13, ensaio 1).

A remoção de CQO mais elevada foi obtida para a razão Fe:H₂O₂ de 1:5 (ensaio 1), contudo o menor volume de lama gerado (65 mL) foi obtida para a maior razão Fe:H₂O₂ testada (1:15, Tabela 13). Os ensaios subsequentes foram realizados com uma razão Fe:H₂O₂ de 1:10, pois satisfaz mais o compromisso entre

os dois parâmetros em avaliação no processo, remoção de CQO e menor volume gerado de lama (Figura 18).



Figura 18 - Ensaio Fenton com concentrado e razão dos reagentes de 1Fe:10H₂O₂.

Selecionada a razão Fe:H₂O₂, pretendeu-se avaliar para o concentrado, o efeito da utilização de um reator de leito fluidizado, usando como material de enchimento carvão ativado e material plástico. Os ensaios foram realizados com 250 mL de amostra (CQO- 25000 mg O₂.L⁻¹), razão Fe:H₂O₂ de 1:10, volume do enchimento correspondente a 40% do volume da amostra e dois materiais de enchimento (carvão ativado e material plástico), conforme Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios Fenton para o concentrado da osmose inversa (1 Fe:10 H₂O₂), reator com leito de enchimento.

Ensaio	Enchimento	Vol. de Lama (%)	CQO final (mg O ₂ .L ⁻¹)	CQO (% remoção)
1	Carvão ativado	42	4490	82
2	Material Plástico	35	6880	73

Os resultados da Tabela 14 mostram que a aplicação do processo de Fenton em reator com leito de enchimento reduz a CQO final do efluente; partindo duma CQO de 25000 mg O₂.L⁻¹, sem e com enchimento foram alcançados valores da CQO de 9260 mg O₂.L⁻¹ e 4490 mg O₂.L⁻¹, respectivamente (Tabelas 13 e 14). Quanto ao tipo de enchimento mais favorável à remoção de matéria orgânica, o carvão ativado demonstrou vantagem sobre o enchimento de material plástico, com

valores para a remoção de CQO de 82% e 73%, respectivamente (Tabela 14). Relativamente ao volume de lama gerado na reação Fenton, os valores sem e com enchimento não diferem significativamente. Contudo, é para reator com enchimento de material plástico que o processo se revela mais atrativo, 350 mL de lama por litro de concentrado tratado (Tabela 14).

Foi também avaliada a relação entre a percentagem de lama formada e o tempo de sedimentação (Figura 19). As curvas representadas na Figura 19, mostram que a partir das 18h de sedimentação ocorre uma estabilização da altura da camada de lama.

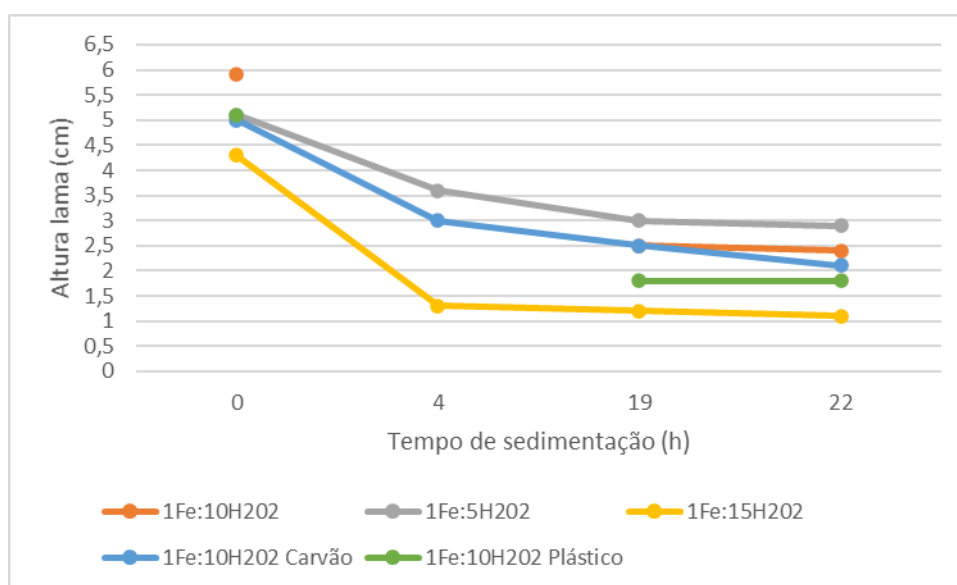


Figura 19 - Evolução da altura da camada de lama formada com o tempo de sedimentação, nos ensaios Fenton para o concentrado.

4.3.3 Ensaio Fenton - pré tratamento do efluente por coagulação/floculação

Como referido por Kawahigashi *et al.* (2014), o simples tratamento de um efluente por um processo de coagulação/floculação/sedimentação, não é suficiente para a completa resolução dos impactos ambientais causados pelo lançamento de um efluente, sendo indispensável a utilização de processos adicionais (biológicos, de oxidação avançados, etc.) para alcançar os requisitos de qualidade para descarga no meio hídrico [31]. Nesse contexto, foram realizados ensaios Fenton

utilizando como amostra o sobrenadante resultante do processo de tratamento por coagulação/floculação, para o lixiviado e o concentrado.

Na sequência dos ensaios anteriormente realizados com o efluente bruto, os ensaios Fenton usando sobrenadante decorreram nas seguintes condições: 250 mL de amostra; temperatura ambiente; 1Fe:10H₂O₂.

4.3.3.1 Ensaio Fenton com o sobrenadante do lixiviado - pré tratamento por coagulação/floculação

Todo o procedimento experimental correspondente ao processo de coagulação/floculação prévio, que permitiu obter o sobrenadante para estes ensaios, pode ser consultado na seção 4.2 e Tabela 7, ensaio 8. Resumindo, o sobrenadante do lixiviado apresentava uma CQO de 2400 mg O₂.L⁻¹, tendo sido gerado no processo 440 mL de lama por cada litro de lixiviado tratado.

O sobrenadante dos ensaios realizados em duplicado foi misturado num único recipiente e, determinado novamente o valor da CQO, tendo sido obtido um valor de 2500 mg O₂.L⁻¹ (valor de referência para os cálculos posteriores).

De acordo com a equação 11 e o valor da CQO anteriormente referido, concluiu-se serem necessários para a reação Fenton 5,31 g de peróxido de hidrogénio por litro de amostra a ser tratada. As dosagens das soluções de ferro e de peróxido utilizadas nos ensaios (1Fe:10H₂O₂) podem ser consultadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Dosagem utilizada nos Ensaios Fenton (1Fe:10H₂O₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do lixiviado.

Reagente	Dosagem (mL.L ⁻¹)
H ₂ O ₂	17,72
Fe	26,36

Finalizado o processo de Fenton para o sobrenadante do lixiviado, foi obtido um volume de lama de 47% e uma remoção de 51% da CQO (CQO final- 1225 mg O₂.L⁻¹) para o efluente tratado, após 22 h de sedimentação.

Na Figura 20 podem ser visualizadas as duas fases obtidas, sendo que o valor da cor do efluente tratado evidência uma redução significativa face à cor inicial.



Figura 20 - Ensaio Fenton ($1\text{Fe}:10\text{H}_2\text{O}_2$) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do lixiviado.

Atendendo ao processo global de tratamento a que foi submetido o lixiviado, pré tratamento de coagulação/floculação/sedimentação + processo de Fenton, verificou-se uma remoção de aproximadamente 90% da CQO (CQO final- $1225 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) que foi acompanhada de uma produção de lamas de $910 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de lixiviado tratado.

Comparando os melhores resultados dos ensaios experimentais realizados com o lixiviado (Fenton - F, Fenton com leito de enchimento de carvão ativado - FLC e Fenton com pré tratamento por coagulação/floculação - FPT), concluiu-se que em termos de carência química de oxigênio é possível uma redução de 90% aplicando um processo de tratamento que inclua uma etapa prévia de coagulação/floculação seguida do processo de Fenton (Tabela 16). Pouco favorável, revela-se o volume de lamas gerado nesse processo ($910 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$), com os custos relativos ao seu tratamento e deposição em aterro. Uma solução mais equilibrada poderá ser a opção pelo processo de Fenton usando um reator com enchimento de carvão ativado (FLC), pois apresenta um valor interessante em termos de remoção de CQO (68%), sendo o volume de lamas produzidas cerca de 25% das registadas para FPT.

A possível aplicação a nível industrial duma destas soluções, implicaria sempre uma avaliação global, confrontando os requisitos de qualidade do efluente final com o investimento em equipamento e reagentes.

Tabela 16 – Resultados mais favoráveis para ensaios Fenton com o lixiviado.

Processo	Volume lama (mL.L ⁻¹)	CQO (% remoção)
Fenton (sem leito enchimento) - F	260	57
Fenton + leito carvão ativado - FLC	230	68
Fenton c/ pré tratamento coagulação/floculação - FPT	910	90

4.3.3.2 Ensaio Fenton com o sobrenadante do concentrado - pré tratamento por coagulação/floculação

Procedimento idêntico ao do lixiviado, foi realizado para o concentrado, tendo sobrenadante disponível de acordo com ensaio descrito na seção 4.2 (Tabela 9, ensaio 6). O sobrenadante do concentrado apresentava uma CQO de 6000 mg O₂.L⁻¹ e registrou-se a formação de 500 mL de lama por cada litro de concentrado tratado.

A partir da Equação 11 e o valor de CQO referido anteriormente, para a reação são necessários 12,75 g de peróxido de hidrogénio por litro de amostra a ser tratada. Na Tabela 17 são apresentados os volumes de peróxido de hidrogénio e solução de ferro utilizados nos ensaios (1Fe:10H₂O₂).

Tabela 17 – Dosagem utilizada nos Ensaios Fenton (1Fe:10H₂O₂) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do concentrado.

Reagente	Dosagem (mL.L ⁻¹)
H ₂ O ₂	42,48
Fe	63,28

Após a reação Fenton verificou-se uma produção de lama de 37%, sendo que a remoção de CQO foi de 30% (CQO final- 4200 mg O₂.L⁻¹), após 22 h de sedimentação.

Na Figura 21 pode ser visualizado o aspecto final das duas fases obtidas o que comprova uma redução significativa da cor da amostra.

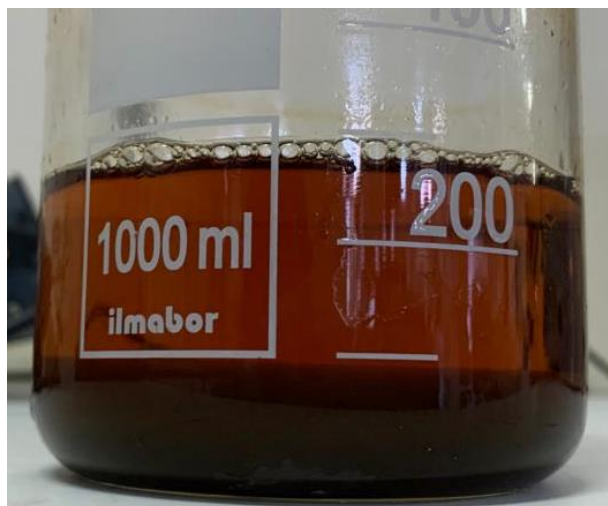


Figura 21 - Ensaio Fenton ($1\text{Fe}:10\text{H}_2\text{O}_2$) com sobrenadante do pré tratamento por coagulação/floculação do concentrado.

Uma avaliação global do processo de tratamento aplicado ao concentrado (pré tratamento de coagulação/floculação/sedimentação + processo de Fenton), permite concluir que o efluente final apresenta uma CQO final de $4200 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ (83% remoção CQO) e simultaneamente verificou-se a produção de 870 mL.L^{-1} de lama de concentrado tratado.

Ao comparar os melhores resultados dos ensaios Fenton para o concentrado (Fenton - F, Fenton com leito de enchimento de carvão ativado - FLC e Fenton com pré tratamento por coagulação/floculação – FPT) constata-se que uma remoção máxima de CQO em torno de 83%, se obtém, quer quando se utilizou um reator com enchimento de carvão ativado, quer submetendo o efluente à aplicação dum pré tratamento (Tabela 20). Contudo, relativamente aos dois processos anteriormente referidos é de destacar o menor volume de lama gerada por FLC (420 mL.L^{-1}), que representa cerca de 50% do volume registrado para FPT (Tabela 18).

Tabela 18 – Resultados mais favoráveis para ensaios Fenton com o concentrado.

Processo	Volume lama (mL.L⁻¹)	CQO (% remoção)
Fenton (sem leito enchimento) - F	410	63
Fenton + leito carvão ativado - FLC	420	82
Fenton c/ pré tratamento coagulação/floculação - FPT	870	83

5 CONCLUSÕES

Relativamente à caracterização dos efluentes referidos no estudo (lixiviado e concentrado), mostra-se clara a necessidade de tratamento (Lixiviado - 12000 mg O₂.L⁻¹; Concentrado - 25000 mg O₂.L⁻¹).

Para o lixiviado, a maior remoção de CQO (75%) verificou-se para razão Fe:H₂O₂ de 1:5, tendo-se revelado desfavorável pelo volume de lama formado (460 mL.L⁻¹ de lixiviado tratado). A razão selecionada para os restantes ensaios com o lixiviado foi 1Fe:10H₂O₂ que demonstrou ser mais favorável em termos médios (lama formada e remoção de CQO). Sendo assim observou-se uma produção de lama de 260 mL.L⁻¹ e uma remoção de CQO de 57%. Ao avaliar a utilização do reator com enchimento destacou-se a utilização de carvão ativado, alcançando-se uma remoção de CQO de 68%, a que está associada a produção de um volume de lama de 12%.

Como era espectável face a carga orgânica inicial para o concentrado da unidade de osmose inversa foram registados volumes de produção de lama maiores aos obtidos para o lixiviado. Para o concentrado, com uma razão 1:5 foi obtida uma remoção de CQO de 75%. Contudo a razão adotada foi definida de 1:10 (razão definida ao lixiviado), tendo-se obtido remoção de CQO e volume de lama gerado de 63% e 41%, respectivamente. A utilização de reator para a reação Fenton com enchimento de carvão ativado uma vez mais revelou-se bom desempenho ao que se refere a remoção de CQO (82%), permanecendo o volume de lama gerado praticamente inalterado (intervalo: 350 - 420 mL.L⁻¹). Reação Fenton com enchimento de material plástico obteve uma remoção de CQO de 73%, sendo que o volume de lama gerado foi da mesma ordem de grandeza para o registado com o carvão ativado.

O processo de tratamento prévio por coagulação/floculação mostrou-se um possível aliado do processo Fenton com o objetivo de melhorar a remoção de CQO, apesar do elevado volume de lama gerado. No que diz respeito ao processo global (pré tratamento + ensaio Fenton), para o lixiviado foi obtido uma remoção de CQO de 90% (1225 mg O₂.L⁻¹) e para o concentrado de 83% (4200 mg O₂.L⁻¹). Para ambos os efluentes, foi significativamente elevada o volume de lama produzido, 910 mL.L⁻¹ de lixiviado tratado e 870 mL.L⁻¹ do concentrado.

É de realçar que mesmo para o processo de tratamento com desempenho mais favorável, se obtiveram efluentes finais (em termos de CQO) que ainda não cumprem os valores limites para a descarga no meio hídrico (Regulamento N° 374/2016).

6 TRABALHO FUTURO

Após a conclusão do trabalho foi realizada a análise de possíveis melhorias no processo, pelo que são sugeridas algumas recomendações.

Realização de ensaios Fenton adicionais, testando outros valores para a razão entre os reagentes ou até mesmo a utilização de Foto-Fenton, avaliando a eficiência face a estas mudanças.

Avaliar o efeito no tratamento com a utilização de outras percentagens para o volume de enchimento, e ensaios adicionais na comparação de diferentes leitos (material).

Análise à escala piloto da viabilidade económica da utilização do carvão ativado e custos no tratamento da lama gerada, visto que é um dos principais problemas resultantes do processo.

REFERÊNCIAS

- [1] N. N. Brito and V. B. Marinho Silva, "Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental," *REEC - Rev. Eletrônica Eng. Civ.*, vol. 3, no. 1, pp. 36–47, 2012.
- [2] G. Giordano, "Tratamento e controle de efluentes industriais," 2004.
- [3] M. L. Adário, "Utilização do processo fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira," Faculdade de Engenharia UFJF, 2014.
- [4] K. Barbusiński, "Fenton reaction - controversy concerning the chemistry," *Ecol. Chem. Eng. S.*, vol. 16, no. 3, pp. 347–358, 2009.
- [5] J. P. Castro and P. Faria, "Oxidação Química com Reagente de Fenton," 2001. [Online]. Available: https://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm#_Toc521147760. [Accessed: 23-Jan-2020].
- [6] G. do C. J. Francisco, R. S. F. F. Vendramel, and T. Cabral, "Uso da tecnologia de filtração por osmose reversa para reúso de efluentes em indústria alimentícia," São Paulo, 2015.
- [7] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA, *Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011*. 2011.
- [8] Á. D. E. Lisboa and E. V. Do, *Regulamento n.º 374/2016 de 12 de Abril. Diário da República nº71/2016*, vol. 2. 2016, pp. 12015–12048. 2016.
- [9] G. M. M. M. Lustosa, J. M. Moita Neto, and C. E. Da Silva, "Degradation of textile effluente by fenton reaction," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 5, no. 5, pp. 973–980, 2013.
- [10] L. C. Lange, J. F. Alves, M. C. S. Amaral, and W. R. De Melo, "Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton," *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 11, no. 2, pp. 175–183, 2006.
- [11] C. E. A. L. Reis, "Processo de oxidação avançada: Reações de Fenton no tratamento de efluentes industriais," 2018.
- [12] E. Archela, A. Carraro, F. Fernandes, O. N. F. Barros, and R. S. Archela, "Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos," *Geografia*, vol. 12, no. 1, pp. 517–525, 2003.
- [13] A. C. Serafim, K. C. Gussakov, F. Silva, and M. R. Cassiana, "Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos," *III Fórum Estud. Contábeis 2003*, pp. 1–7, 2003.
- [14] KURITA Soluções de Engenharia para Tratamento de Águas Industriais, "Tratamento biológico de efluentes." pp. 1–3, 2020.
- [15] K. S. de Araújo, R. Antonelli, B. Gaydeczka, A. C. Granato, and G. R. P.

- Malpass, "Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais," *Rev. Ambient. e Agua*, vol. 11, no. 2, pp. 387–401, 2016.
- [16] L. Freire, "Processos Oxidativos Avançados usando reagente de Fenton para degradação do corante Remazol Azul RGB," Instituto Politécnico de Portalegre, 2014.
- [17] A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, and J. Rodríguez, "Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro," *Quim. Nova*, vol. 30, no. 3, pp. 623–628, 2007.
- [18] M. S. Lucas and J. A. Peres, "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation," *Dye. Pigment.*, vol. 71, no. 3, pp. 236–244, 2006.
- [19] F. C. N. Sassano, "Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes," 2008.
- [20] A. C. S. D. M. Carvalho, "Copolimerização Em Emulsão Em Reator Tubular," 2008.
- [21] G. P. Miranda, "Modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado para gaseificação da biomassa," UFRJ, 2014.
- [22] SABESP, *Norma Técnica Interna SABESP NTS 013 - Sólidos*. 1999, p. 8.
- [23] S. F. De Aquino, S. De Queiroz Silva, and C. A. L. Chernicharo, "Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios," *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 11, no. 4, pp. 295–304, 2006.
- [24] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23th Editi. Washington: American Public Health Associaton, 2017.
- [25] W. W. Eckenfelder, *Industrial water pollution control*, 3rd ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 1999.
- [26] M. S. Becerra Díaz and S. F. Cadena Ibáñez, "Evaluación de la aplicación del método fenton a nivel laboratorio en la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa Aguas San Juan S.A.S. ESP," 2016.
- [27] G. A. Granzotto, "Tratamento por coagulação de lixiviado de aterro sanitário com e sem pré-tratamento biológico em reator sequencial em batelada," 2012.
- [28] R. Malathi, B. Shoba, P. Sindhuja, and S. Vimala, "Landfill leachate treatment by coagulation and flocculation process," *Int. J. Earth Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 885–887, 2016.
- [29] P. K. Singa, M. H. Isa, Y. C. Ho, and J. W. Lim, "Treatment of hazardous waste landfill leachate using Fenton oxidation process," *E3S Web Conf.*, vol. 34, pp. 4–9, 2018.

- [30] R. J. E. Martins and R. A. R. Boaventura, "Estudo Preliminar De Tratabilidade Do Lixiviado Do Aterro Sanitário De Luanda, Angola; Processo De Fenton," pp. 1–9, 2014.
- [31] F. Kawahigashi, M. Mendes, V. Júnior, V. Gomes, F. Fernandes, E. Hirooka e E. Kuroda, "Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado," *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 19, no. 3, pp. 235–244, 2014.