UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE UMA UNIDADE DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR MEIO COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

CARLOS ALBERTO DOS SANTOS VAZ

OURO BRANCO - MG
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CARLOS ALBERTO DOS SANTOS VAZ

DESENVOLVIMENTO DE UMA UNIDADE DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR MEIO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E OZONIZAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, na disciplina Seminários como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Bolsista UFSJ

Orientadores:
Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves
Prof. Dr. Reimar Lourenço de Oliveira

OURO BRANCO – MG
2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CARLOS ALBERTO DOS SANTOS VAZ**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 07 DE JULHO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

PPGEQ-DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França

PPGEQ-DEQUI/UFSJ

Profa. Dra. Patrícia da Luz Mesquita

PPGEQ-DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Messias Borges Silva

DEQUI-EEL/USP

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V393d

Vaz, Carlos Alberto dos Santos.
Desenvolvimento de uma unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário por meio de coagulação floculação e ozonização catalítica / Carlos Alberto dos Santos Vaz ; orientador Fabiano Luiz Naves; coorientador Reimar Lourenço de Oliveira. -- Ouro Branco, 2020.
100 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2020.

1. coagulação-floculação. 2. cloreto férrico. 3. lixiviado de aterro sanitário. 4. ozonização catalítica. 5. extrapolação de escala. I. Naves, Fabiano Luiz, orient. II. Oliveira, Reimar Lourenço de, co-orient. III. Título.

Dedico este trabalho à todas pessoas sonhadoras que existem nesse mundo.

"Amanhã você vai lá hoje"

(Carlos Alberto Vaz)

Agradecimentos

Agradeço imensamente à minha mãe, Ana Maria e a meu pai, Carlos que sempre me deram o carinho e o incentivo essenciais para trilhar na vida e nos estudos. Herdei de vocês as coisas mais bonitas, o coração, a satisfação em ajudar o próximo, a curiosidade, as gargalhadas, vontade de ler, de cozinhar, de consertar coisas, de viver e de amar.

Sou eternamente grato ao Fabiano, compartilhamos da mesma curiosidade, vontade de ver as coisas funcionando e de resolver problemas de engenharia. Sempre esteve disposto e não mediu esforços para desenvolver novos projetos, não só para seus orientandos, mas também para toda a comunidade acadêmica do CAP. Sua orientação ativa para o desenvolvimento deste projeto e empolgação tornaram o trabalho ainda mais gratificante. Obrigado, professor!

Sou agradecido à UFSJ por me proporcionar condições técnicas e financeiras para a realização deste trabalho e de um sonho!

Também gostaria de agradecer à Aline, secretária da coordenadoria do PPGEQ-UFSJ e aos técnicos do Laboratório de Engenharia Química (LEQ), José Luís, Flaviana, Sereno e Ricardo, pela amizade e por não medirem esforços para que este trabalho fosse desenvolvido em tempo hábil.

Preciso agradecer imensamente à CAPES, que forneceu recursos para este trabalho e para tantos outros inúmeros projetos de pesquisa que foram e serão desenvolvidos ao redor do Brasil, valorizando o desenvolvimento tecnológico do nosso país. Seguiremos firmes na reafirmação do nosso papel e importância na sociedade.

Agradeço à minha família, em especial a meus tios João, Dito e Birata, tias Claudiana, Maura e Maria pelas conversas e gargalhadas. A meus primos Magno, Pedro, Patrícia André e Rafael sou grato pela parceria. Fico muito feliz por ver Isys e Tiago crescendo e me lembrarem da minha infância.

Agradeço o meu amor, Elizane, por todo carinho, companheirismo, aventuras, danças, trilhas, sonhos e tombos. Meu amor foi despertado no anacronismo em te conhecer e no nosso jeito de ser.

Agradeço às “Marinas” da minha vida, minha avó e minha irmã, forte, guerreiras, perseverantes e resilientes.

Ao meu irmão, Marcus Vinicius, por persistir em fazer aquilo que gosta e que serviu de inspiração para a solução de alguns problemas mecânicos enfrentados na execução dos experimentos deste trabalho.

Devo agradecer também aos meus amigos que tanto me ensinaram, apoiaram e incentivaram, seja por conversas, aventuras ou gargalhadas, Lucas Vieira, Sávio Henrique, Marcelo, Jorge do Egito, Matheus Carvalho, Karol, Bruno, Fabricio, Calazans, Binê, Leonardo, Douglas, Kennia e todos os amigos da UFSJ e de Mariana, em especial à Rua M.

Charlene, minha destemida amiga de todas as horas, sempre batendo na porta do meu cérebro que abre caminho para a felicidade e o amor. Obrigado por todas as aventuras, companheirismo, brincadeiras e gargalhadas.

Agradeço ao professor Vagner Knupp e à professora Gicele Oliveira, por toda paciência, atenção e empolgação em me apresentar e ensinar as maravilhas do mundo da Química Analítica e da Análise Instrumental.

Agradeço aos professores Jorge David e Juan Bosch pelas empolgantes e interdisciplinares aulas e também pelas conversas nos corredores do CAP. Com vocês descobri minhas paixões pela Termodinâmica e pela Modelagem Computacional de Processos Químicos. Enxergo o que me ensinaram com o mesmo brilho nos olhos que eles tiveram ao me ensinar e sinto saudades.

Resumo

O lixiviado de aterro sanitário contém elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, como, substâncias húmicas (SH), nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_3$) e outras substâncias de elevado potencial poluidor a cursos receptores. Já foi comprovado que tratamentos baseados em processos biológicos e combinados com o tratamento de esgoto não são eficazes em adequá-lo aos padrões de descarte exigidos pela legislação ambiental. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo propor e avaliar um processo de tratamento combinado com coagulação-floculação e ozonização catalítica em um *Rotating Packed Bed Reactor (RPB)*, no lixiviado de aterro sanitário da cidade de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. Metodologia de superfície de resposta foi utilizada para modelar o problema e *Normal Boundary Intersection (NBI)* foi empregada para determinar as condições otimizadas do processo. O pH, velocidade de agitação e dosagem de cloreto férrico, como coagulante em *Jar test*, foram analisados com o objetivo de reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) e o carbono orgânico total (COT). As condições das variáveis que forneceram o melhor tratamento com coagulação-floculação foram pH 4,7, 40 rpm e 0,8 g L^{-1} de $FeCl_3$, reduzindo em média 34% e 46% de DQO e COT, respectivamente. Esse foi o ponto de partida para o tratamento com ozonização catalisada por MgO suportado em carvão ativado granulado (CAG) em *RPB*. As reações foram realizadas em um reator com volume útil de 0,25 L, alimentado por um gerador de ozônio e 1 g de massa de catalisador por vez, durante 3 h. O pH do lixiviado, velocidade de agitação do reator e vazão de ozônio foram avaliados para determinar as remoções de DQO, COT, carbono inorgânico (CI), $N\text{-}NH_3$ e Abs_{254}. Na ozonização catalítica foram obtidas remoções de 63% de DQO, 78% de COT, 68% de $N\text{-}NH_3$ e 41% de Abs_{254}.Com base nas condições otimizadas para os processos de tratamento obtidos neste trabalho e na taxa de geração e carga orgânica para o lixiviado do aterro sanitário estudado, foi realizado o dimensionamento para a extrapolação de escala de laboratório para escala real, como uma aplicação efetiva de solução para um problema comum em processos de tratamento convencionais deste efluente.

Palavras-chaves: coagulação; cloreto de férrico, floculação; lixiviado de aterro sanitário; óxido de magnésio; ozonização catalítica; extrapolação de escala.

Abstract

Landfill leachate contains a high concentration of recalcitrant organic matter, such as humic substances (HS), ammoniacal nitrogen (N-NH3) and other substances with a high polluting potential in receiving streams. It has been proven that treatments based on biological processes and combined with sewage treatment are not effective in adapting it to the disposal standards required by environmental legislation. In this context, the present study aimed to propose and evaluate a treatment process combined with coagulation-flocculation and catalytic ozonation in a Rotating Packed Bed Reactor (RPB), in the landfill leachate in the city of Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. Response surface methodology was used to model the problem and Normal Boundary Intersection (NBI) was used to determine the optimized process conditions. The pH, agitation speed and dosage of ferric chloride, as a coagulant in Jar test, were analyzed in order to reduce the chemical oxygen demand (COD) and the total organic carbon (TOC). The conditions of the variables that provided the best treatment with coagulation-flocculation were pH 4,7, 40 rpm and 0,8 g L^{-1} of $FeCl_3$, reducing on average 34% and 46% of COD and TOC, respectively. This was the starting point for the treatment with ozonation catalyzed by MgO supported on granulated activated carbon (GAC) in RPB. The reactions were carried out in a reactor with a useful volume of 0,25 L, powered by an ozone generator and 1 g of catalyst mass at a time, for 3 h. The leachate pH, reactor agitation speed and ozone flow were evaluated to determine COD, TOC, inorganic carbon (IC), $N\text{-}NH_3$ and Abs_{254} removals. In catalytic ozonation, removals of 63% COD, 78% TOC, 68% $N\text{-}NH_3$ and 41% Abs_{254} were obtained. Starting from the optimized conditions for the treatment processes obtained in this work and the rate of generation and organic load for the leachate of the studied landfill leachate, the dimensioning for the extrapolation from laboratory scale to real scale was performed, as an effective solution for a common problem in conventional treatment processes for this effluent.

***Keywords*:** coagulation; ferric chloride; flocculation; landfill leachate; magnesium oxide; catalytic ozonation; process scale-up.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **III**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS ..... **VII**

1. INTRODUÇÃO **9**

2. OBJETIVOS **12**

2.1. Objetivos específicos **12**

3. REFERENCIAL TEÓRICO **13**

3.1. Disposição de resíduos sólidos no Brasil **13**

3.2. Aterros sanitários **15**
3.2.1. Definições 15
3.2.2. Fases da decomposição da matéria orgânica no aterro sanitário 16

3.3. Lixiviado de aterro sanitário **18**
3.3.1. Definição 18
3.3.2. Geração, composição e variabilidade 18
3.3.3. Legislação pertinente 24

3.4. Tecnologias Utilizadas no Tratamento de Lixiviado **25**
3.4.1. Considerações gerais 25
3.4.2. Coagulação-floculação 26
3.4.3. Processos oxidativos avançados (POA's) 29
3.4.4. Efeitos do tratamento biológico na matéria orgânica presente no lixiviado de aterro sanitário 33

3.5. Otimização multiobjetivo e multivariada **34**

4. MATERIAIS E MÉTODOS **37**

4.1. Amostragem **37**

4.2. Quantificação dos parâmetros **38**
4.2.1. pH 38
4.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 38
4.2.3. Carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio total. 38

4.2.4. Absorbância a 254 nm 38

4.3. Coagulação-floculação 39

4.4. Geração de ozônio 39

4.5. Reator de leito empacotado rotativo 40

4.6. Síntese e caracterização do catalisador de MgO/CAG 42

4.7. Planejamento e execução de experimentos 44

4.8. Modelo de otimização híbrida a partir de *NBI* e arranjo de misturas 46

4.9. Dimensionamento de unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário 48

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 48

5.1. Processo de coagulação e floculação 48

5.2. Caracterização do catalisador MgO/CAG 52

5.3. Ozonização catalítica 56

5.4. Otimização multiobjetivo e multivariada 64

5.5. Otimização dos pesos 70

5.6. Projeto de unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário 74

5.7. Memorial de cálculo para equipamentos da unidade de processo 75

5.8. Avaliação do custo associado a implementação do *Skid* 78

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 80

7. REFERÊNCIAS 82

Lista de Figuras

Figura 1. Participação das regiões do Brasil no total de RSU coletados em 2018 (ABRELPE, 2019). 14
Figura 2. Representação de um aterro sanitário (VILHENA, 2018). 15
Figura 3. Modelo de Tabasaran para a evolução bioquímica do aterro sanitário (Lima, 1995 apud Fleck, 2003) 17
Figura 4. Ciclo da água em um aterro sanitário (RENOU et al., 2008; THOMAZONI, 2014). 20
Figura 5. Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação (DEZOTTI, 2008) 28
Figura 6. Classificação dos POA's (Poyatos et al., 2010; apud Silva, 2016) 30
Figura 7. Esquema de um gerador de ozônio por descarga corona (DEZOTTI, 2008). 32
Figura 8. Gerador de Ozônio 39
Figura 9. Vazo do RPB 40
Figura 10. Leito empacotado do RPB 41
Figura 11. Reator RPB (a), detalhes do leito do RPB (b) 42
Figura 12. Esquema de preparo do catalisador de MgO/CAG. 43
Figura 13. Fluxograma das etapas do processo 44
Figura 14. Fluxograma de execução de experimentos de coagulação-floculação e ozonização 46
Figura 15. Etapas da criação do modelo de otimização híbrida a partir de NBI e arranjo de misturas 47
Figura 16. Efeitos principais dos fatores: pH; rotação e dosagem de cloreto férrico 50
Figura 17. Diagrama de solubilidade e região de operação típica para o cloreto férrico (Adaptado de CRITTENDEN et al., 2012). 51
Figura 18. MEV da superfície do CAG (a) e do MgO/CAG (b). 53
Figura 19. Picos do elemento magnésio obtidos por EDS na superfície de MgO/CAG (a) e do CAG (b). 54
Figura 20. Difratogramas para MgO/CAG (a) e CAG (b). 55
Figura 21. Gráficos de efeitos principais para COT 59
Figura 22. Gráficos de interações para COT 59
Figura 23. Gráficos de efeitos principais para N-NH_3 61
Figura 24. Gráficos de interações para N-NH_3 61

Figura 25. Gráficos de efeitos principais para Abs_{254} 62
Figura 26. Gráficos de interações para Abs_{254}..... 62
Figura 27. Gráficos de efeitos principais para CI..... 63
Figura 28. Gráficos de interações para CI 64
Figura 29. Nuvem de pontos para as respostas otimizadas simultaneamente. 68
Figura 30. Sentido da redução de Abs_{254} em relação a redução de COT. 69
Figura 31. Comportamento da Abs_{254} em relação a diminuição do COT. 70
Figura 32. Gráficos de contorno dos pesos otimizados para as respostas COT e Abs_{254}..... 73
Figura 33. Gráficos de contorno dos pesos otimizados para as respostas N-NH3 e CI 73
Figura 34. Fronteira de Pareto e EPG minimizado para o ponto ótimo de cada uma das respostas 74
Figura 35. Apresentação esquemática do Skid de tratamento de lixiviado..... 75
Figura 36. Custos fixos e variáveis para implementação do Skid..... 79

Lista de Tabelas

Tabela 1. Quantidade de RSU coletado por região do Brasil (ABRELPE, 2019).....13
Tabela 2. Considerações sobre fatores que influenciam na geração volumétrica de lixiviado de aterro sanitário (THOMAZONI, 2014). 20
Tabela 3. Características típicas do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases ácida e metanogênica (SOUTO, 2009). 22
Tabela 4. Variação da composição do lixiviado para diferentes idades de aterros norte-americanos (EL-FADEL et al., 2002). 23
Tabela 5. Percentuais de remoção obtidos para coagulação-floculação de lixiviado bruto. Adaptado de Gewher, (2012).....27
Tabela 6. Potenciais padrão de alguns agentes oxidantes em meio ácido (PERA-TITUS et al., 2004).....30
Tabela 7. Valores dos parâmetros de caracterização do lixiviado (CONAMA, 2011; COPAM/CERH, 2008).....37
Tabela 8. Dimensões do vazo do reator utilizado.....40
Tabela 9. Dimensões do leito empacotado rotativo.....40
Tabela 10. Níveis e fatores avaliados no processo de coagulação-floculação. 45
Tabela 11. Níveis e fatores avaliados no processo de ozonização. 46
Tabela 12. Respostas do planejamento experimental para o processo de coagulação-floculação.....49
Tabela 13. ANOVA para a remoção de DQO 49
Tabela 14. Percentual em massa de elementos presentes no CAG e no MgO/CAG determinadas por FRX.....52
Tabela 15. Composição do CAG antes e após a síntese do catalisador.....54
Tabela 16. Respostas do planejamento experimental para o processo de ozonização catalítica / ozonização simples.....56
Tabela 17. ANOVA para Carbono Orgânico Total (COT). 57
Tabela 18. ANOVA para Carbono Inorgânico (CI). 57
Tabela 19. ANOVA para Abs254.....58
Tabela 20. ANOVA para N-NH_3.....58
Tabela 21. Dados otimizados NBI para respostas, níveis otimizados e pesos Simplex Lattice. 65

Tabela 22. Valores de EPG individuais para cada resposta e EPG Global. 70
Tabela 23. Parâmetros de dimensionamento para o tanque de coagulação 76
Tabela 24. Parâmetros de dimensionamento para o tanque de floculação 77
Tabela 25. Dimensões do Decantador Lamelar 77
Tabela 26. Parâmetros dimensionais do RPB 78
Tabela 27. Custos para processo em escala real 79
Tabela 28. Vazão média mensal de lixiviado gerado 80

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AH – Ácido húmico

ANOVA - Análise de Variância

CAG – Carvão ativado granulado

CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais

CI – Carbono inorgânico

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COT – Carbono orgânico total

DBO_5 – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

ETE – Estação de tratamento de esgoto

GRG – Gradiente Reduzido Generalizado

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

MOD – Matéria orgânica dissolvida

NBI - *Normal Boundary Interssection*

$N\text{-}NH_3$ – Nitrogênio amoniacal

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

O_3 - Ozônio

OH^* - Radical hidroxila

P.A. – Padrão analítico

PAC – Policloreto de alumínio

PEAD – Polietileno de alta densidade

pH – Potencial hidrogeniônico

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

POA – Processo oxidativo avançado

RPB – *Rotating packed bed reactor* (Reator de leito empacotado rotativo)

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, especialmente em áreas urbanas, combinados com os modernos padrões de consumo social, contribuem significativamente para o aumento da produção de resíduos (LIPPI *et al*., 2018). Segundo o relatório mais recente da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em 2017 foram produzidas 78 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos e, deste total, apenas 59,1% foram corretamente dispostos em aterros sanitários (ABRELPE, 2018).

Um dos principais problemas ambientais que decorrem da disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) em aterros sanitários é a geração de lixiviado, que é o líquido resultante de processos físico-químicos e bioquímicos que acontecem no interior das células de um aterro sanitário, combinado com a água de chuva que percola a superfície do aterro e o teor de umidade inicial presente nos resíduos sólidos (AHMED; LAN, 2012; TALALAJ, 2015; THEEPHARAKSAPAN *et al*., 2011).

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido de cor escura e de odor desagradável que é composto por sais inorgânicos, metais pesados em baixa concentração, nitrogênio amoniacal, substâncias orgânicas recalcitrantes e matéria orgânica biodegradável (FLECK, 2003). Este efluente líquido apresenta um alto potencial de contaminação se não receber um tratamento prévio, e se for descartado incorretamente em corpos receptores pode gerar problemas ambientais como toxicidade para a biota existente, diminuição de oxigênio dissolvido, eutrofização de ambientes aquáticos e, no solo, pode contaminar águas subterrâneas (MORAVIA, 2010).

O lixiviado de aterro sanitário pode ser classificado como jovem ou maduro, de acordo com suas características físico-químicas. No lixiviado jovem, a maior parte de sua composição é de matéria orgânica de fácil decomposição, que comumente é tratado por microrganismos em processos de tratamento biológico. Já no lixiviado maduro, os processos de tratamento biológicos são considerados potencialmente incapazes de remover matéria orgânica e nitrogênio amoniacal presente no meio (RENOU *et al*., 2008; ZHANG *et al*., 2009).

Tratamentos biológicos convencionais, como lodos ativados e sistema de lagoas não apresentam resultados satisfatórios no tratamento direto de lixiviado de aterro sanitário, devido às características recalcitrantes do lixiviado maduro e da variabilidade na taxa de volume de lixiviado gerado, esta última causada pela precipitação pluviométrica (CHEN *et al*., 2019; COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; ROCHA, 2005).

O processo de coagulação é um método efetivo e relativamente econômico, quando comparado com outros processos, como tratamento por membranas e incineração, para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, no entanto, pode ser indicado como pré-tratamento removendo, assim, parte da matéria orgânica recalcitrante (CHEN *et al*., 2019). O processo de coagulação apenas remove a matéria orgânica sólida em suspensão ou na forma de coloides, a partir do uso de um agente coagulante que promove a aglomeração da matéria orgânica suspensa na forma de flocos, que podem sofrer sedimentação gravitacional quando os flocos forem suficientemente aumentados pelo processo de floculação. O líquido sobrenadante resultante deste processo ainda contém matéria orgânica e outras substâncias de forma dissolvida, que poderão ser removidas a partir de processos mais específicos como processos oxidativos avançados.

Processos oxidativos avançados (POA), como a ozonização, em determinadas faixas de pH's, geralmente mais eficientes em condições básicas, podem oxidar substâncias orgânicas diretamente e transformar a estrutura química de compostos orgânicos, melhorando a biodegradabilidade descrita pela razão da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) pela DQO (KAUSLEY; MALHOTRA; PANDIT, 2017; NOGUEIRA *et al*., 2007). Devido ao alto custo de alguns POA, inúmeros processos combinados de coagulação-POA foram desenvolvidos para avaliar a eficiência da remoção de substâncias recalcitrantes e aumentar a biodegradabilidade do efluente, na tentativa de tornar o processo mais viável com possibilidade de aplicação industrial e, ao mesmo tempo, preservando ou aumentando a eficiência do tratamento (CHEN *et al*., 2019; MORADI; GHANBARI, 2014).

O potencial poluidor do lixiviado de aterro sanitário é geralmente medido em termos de sua DQO e DBO. A razão DBO_5/DQO é comumente utilizada como medida mais representativa da idade do lixiviado de aterro sanitário porque está diretamente associada à sua biodegradabilidade (TALALAJ, 2015).

Vários estudos foram realizados para avaliar o tratamento combinado por coagulação-ozonização de lixiviado de aterro sanitário, onde foi verificado que este método obteve eficiência próxima ou superior a 80% na remoção de matéria orgânica recalcitrante e no aumento da biodegradabilidade do lixiviado (CHEN *et al*., 2019; OLOIBIRI *et al*., 2015, 2017; WEBLER; MAHLER; DEZOTTI, 2018).

Porém, existe a deficiência de estudos que façam a aplicação dos resultados obtidos para o tratamento deste tipo de efluente, como extrapolação da escala de laboratório para a escala de operação de um processo de tratamento real, de forma que sejam efetivamente

aplicados para a solução de um problema ambiental que acontece mundialmente. Essa extrapolação, pode contribuir para o conhecimento operacional do atual cenário dos sistemas de tratamento deste efluente.

Neste contexto, foi proposto o *scale-up* de um processo combinando coagulação-floculação e ozonização catalítica como alternativa aos tradicionais sistemas de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O coagulante/floculante utilizado, cloreto férrico, já foi utilizado em outros trabalhos envolvendo decantação de material sólido suspenso presente no lixiviado de aterros sanitários (CHEN *et al*., 2019; MORADI; GHANBARI, 2014; OLOIBIRI *et al*., 2015; SINGH; TOWNSEND; BOYER, 2012). O catalisador foi escolhido com base no trabalho de Moussavi; Aghapour e Yaghmaeian, 2014, onde foi avaliado o uso de MgO, como catalisador na reação de ozonização catalítica do catecol, substância formada como intermediário na degradação do benzeno, este último, largamente presente na composição das diversas espécies químicas que formam o lixiviado de aterro sanitário.

2. OBJETIVOS

Avaliar a utilização dos processos de coagulação-floculação, utilizando cloreto férrico como agente coagulante, e ozonização catalítica na remoção de matéria orgânica do lixiviado de aterro sanitário, investigando a influência de fatores de operação de cada um desses processos na alteração das respostas por meio de análise de metodologia de superfície de resposta. Por meio dessa análise, determinar condições de operação otimizadas para os dois processos utilizando Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), *Normal Boundary Intersection* (NBI), e arranjo de misturas para minimização de Erro Padrão Global (EPG).

2.1. Objetivos específicos

- Identificar e controlar as variáveis significantes para a redução da DQO no processo de coagulação-floculação e determinar as condições otimizadas para o processo por meio do algoritmo GRG;
- Determinar os fatores do processo de ozonização que foram significantes para a redução de COT, CI, N-NH_3 e Abs_{254} por meio de análise de superfície de resposta e realizar a otimização das respostas via *NBI*;
- Utilizar a minimização do EPG para identificar as condições otimizadas de menor variância para as repostas do processo de ozonização;
- Realizar a extrapolação de escala do processo combinado em escala de laboratório para atender as condições reais de operação para o tratamento de lixiviado do aterro sanitário municipal de Conselheiro Lafaiete – Minas Gerais.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Disposição de resíduos sólidos no Brasil

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2019), levantou em seu estudo que no ano de 2018 a geração total de resíduos no Brasil foi de 216,6 mil toneladas por dia de RSU, ou seja, cada brasileiro gerou diariamente 1,035 quilo por dia.

Geograficamente a região que tem a maior participação na coleta de resíduo sólido urbano (RSU) no Brasil é a região Sudeste, representando cerca de 53,2% do total. A **Tabela 1** mostra a quantidade de RSU produzida no Brasil nos anos de 2017 e 2018.

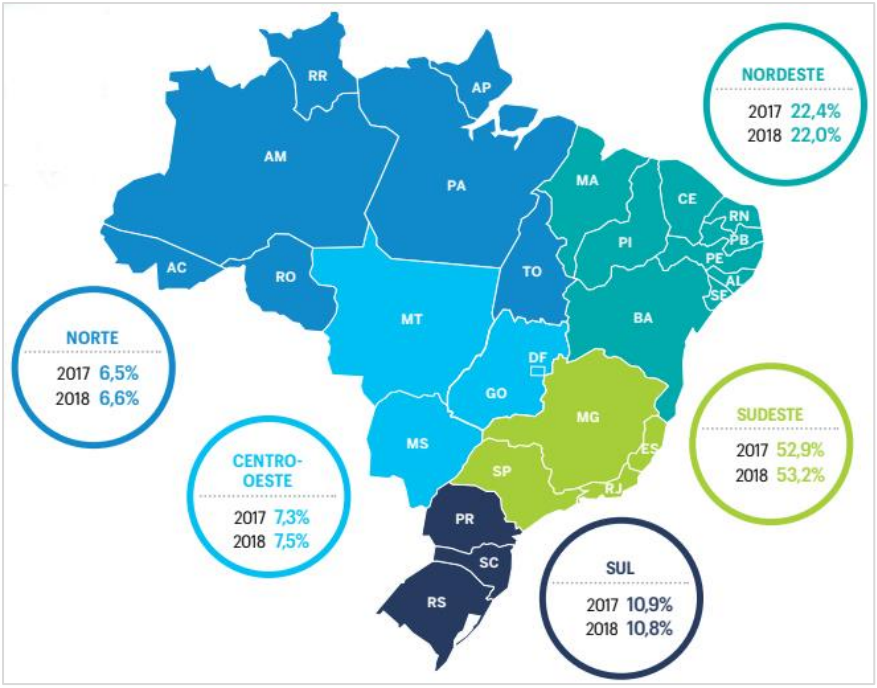
Tabela 1. Quantidade de RSU coletado por região do Brasil (ABRELPE, 2019).

Regiões	**RSU coletado em t/dia**	
	2017	**2018**
Norte	12.705	13.069
Nordeste	43.871	43.763
Centro-oeste	14.406	14.941
Sudeste	103.741	105.977
Sul	21.327	21.561
Total	196.050	199.311

Ao comparar a densidade demográfica de cada uma das regiões do Brasil com a quantidade de RSU coletados, pode-se perceber que estas duas variáveis estão linearmente correlacionadas em sua ordem de grandeza, sem negar que os padrões de consumo da população, que gera os resíduos estejam também relacionados a questões socioeconômicas e culturais (FLECK, 2003; SILVA; BARBIERI; MONTE-MÓR, 2012).

Entre os anos de 2017 e 2018 a área de cobertura do serviço de coleta de RSU no Brasil foi um pouco superior a 90%, e a região Sudeste representa a maior participação no total, seguido pela mesma ordem de grandeza que a quantidade de resíduos sólidos gerados nas outras regiões (ABRELPE, 2019). **A Figura 1** mostra a participação percentual das regiões do Brasil no total de RSU coletado no ano de 2018.

Figura 1. Participação das regiões do Brasil no total de RSU coletados em 2018 (ABRELPE, 2019).



No Brasil, é predominante o uso de três técnicas de disposição de resíduos sólidos que são o lixão ou vazadouro, aterro controlado e aterro sanitário. Em 2018, 59,5% da proporção de RSU coletados foram dispostos em aterros sanitários e os outros 40,5% foram despejados em locais inadequados como lixões ou aterros controlados, onde não são aplicadas medidas que garantem a proteção do meio ambiente e podem ocasionar danos diretos à saúde da população (ABRELPE, 2019; MMA, 2012).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), foi instituída pela Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, com o objetivo de melhorar a estruturação com que o Brasil trata os resíduos sólidos, incentivando sua reciclagem, reutilização e destinação em conformidade ambiental. A PNRS utiliza, para a definição das três principais técnicas de disposição de resíduos sólidos, a norma ABNT-NBR 8419:1992 (MMA, 2012).

O aterro sanitário se difere do aterro controlado pelo uso de impermeabilização do solo onde o RSU se encontra compactado e confinado, utilizando-se de técnicas de engenharia para o tratamento do lixiviado e dos gases gerados, minimizando os impactos ambientais e à saúde pública (ABNT, 1992; LANZA; CARVALHO, 2006). O aterro sanitário é a técnica de disposição de resíduos sólidos mais utilizada no Brasil devido à disponibilidade de área para sua instalação e por ser confiável em gerenciar os subprodutos de sua operação, gases e lixiviado resultantes do processo de decomposição da matéria orgânica (FLECK, 2003).

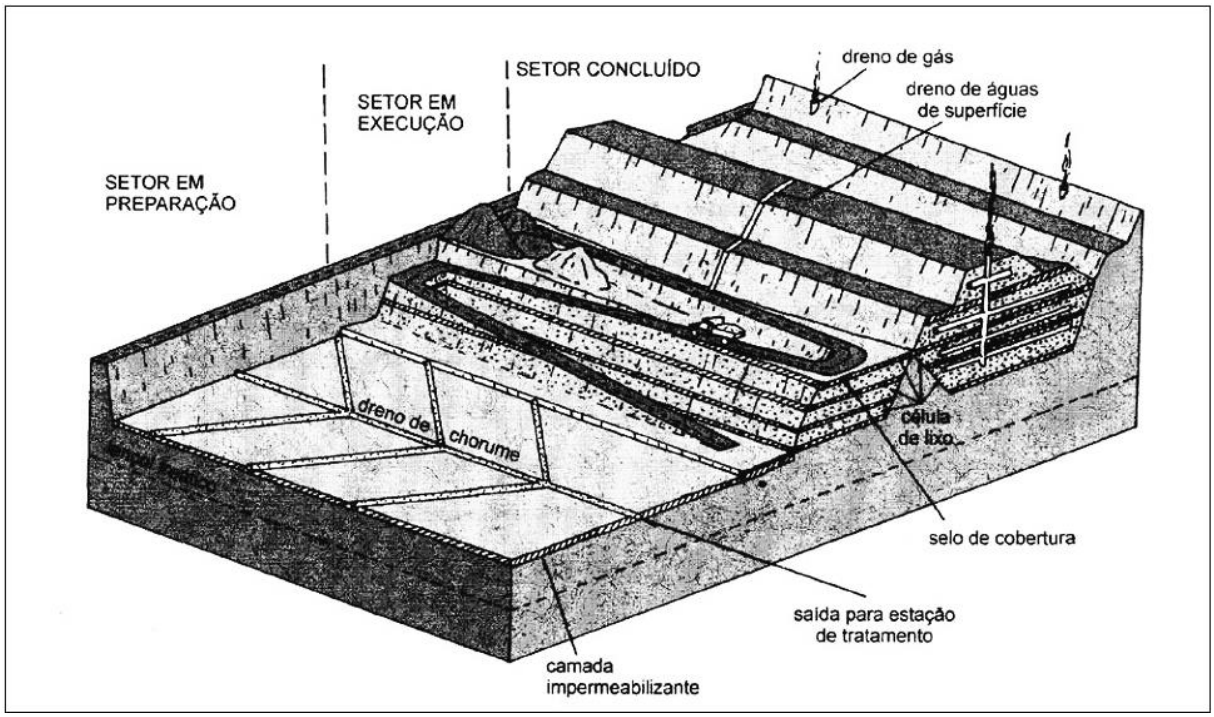
3.2. Aterros sanitários

3.2.1. Definições

O aterro sanitário é um processo que visa o confinamento seguro de RSU no solo como técnica de disposição final de resíduos sólidos, baseando-se em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, com os objetivos de conter e controlar o potencial de poluição ambiental garantindo proteção à saúde pública (VILHENA, 2018).

Os principais elementos que constituem um aterro sanitário estão representados na **Figura 2**, em seguida serão apresentados pelas funções a eles atribuídas por Elk, (2007).

Figura 2. Representação de um aterro sanitário (VILHENA, 2018).



- Camada impermeabilizante: impede que o lixiviado contamine o solo e águas subterrâneas por meio do uso de geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) instaladas no fundo e nas laterais das células do aterro;
- Célula de lixo: é o espaço onde o resíduo sólido é depositado, compactado e confinado;
- Dreno de chorume: coleta o lixiviado que é gerado em cada célula do aterro para encaminhá-lo até a saída para a estação de tratamento;

- Dreno de gás: coluna de tubos perfurados de concreto armado na vertical que permite a liberação dos gases gerados por digestão de microrganismos até o meio externo às células do aterro para que seja queimado ou utilizado;
- Dreno de águas de superfície: estrutura que impede o acúmulo de água sobre a superfície de recobrimento das células do aterro, diminuído a quantidade de água de chuva que é combinada com o lixiviado já existente;
- Selo de cobertura: camada de material aplicada sobre a superfície das células do aterro com o objetivo de eliminar a proliferação de vetores, reduzir a exalação de odores, impedir a saída descontrolada de biogás e limitar o fluxo de água que infiltra para o interior do aterro.

3.2.2. Fases da decomposição da matéria orgânica no aterro sanitário

As características do lixiviado mudam conforme a idade do aterro, de maneira que a composição físico-química dos resíduos sólidos sofre transformações, juntamente com o lixiviado resultante da decomposição por meio da atividade de microrganismos e de fatores climáticos do local onde o aterro sanitário se encontra instalado (CALIJURI; CUNHA, 2013).

De acordo com Fleck (2003), ainda que autores apresentem divergências quanto a divisão e ao número de fases de biodegradação de resíduos sólidos, o processo completo de conversão dos compostos carbonáceos aos produtos finais termodinamicamente estáveis (água + dióxido de carbono), o processo de degradação do RSU pode ser entendido como a soma das seguintes fases metabólicas: hidrólise enzimática, acidogênese, acetogênese, metanogênese e oxidação do metano.

Um modelo que acompanha as mudanças das fases do aterro sanitário em função do tempo é o modelo de Tabasaran, onde são apresentadas quatro diferentes fases para o aterro sanitário, segundo Lima, (1995) *apud* Fleck, (2003) e Letcher e Vallero, (2019).

1 – Fase aeróbia: o oxigênio remanescente na massa de resíduos é consumido pelo metabolismo de microrganismos aeróbios gerando dióxido de carbono, ocorrendo reações de hidrólise enzimática de compostos insolúveis como moléculas com grande número de carbono e consumo de oxigênio também por meio de oxidação parcial dos produtos gerados (LETCHER; VALLERO, 2019). Esta fase acontece em aproximadamente duas semanas e a temperatura da célula do aterro pode atingir o estágio termófilo, entre 40 e 85 ºC;

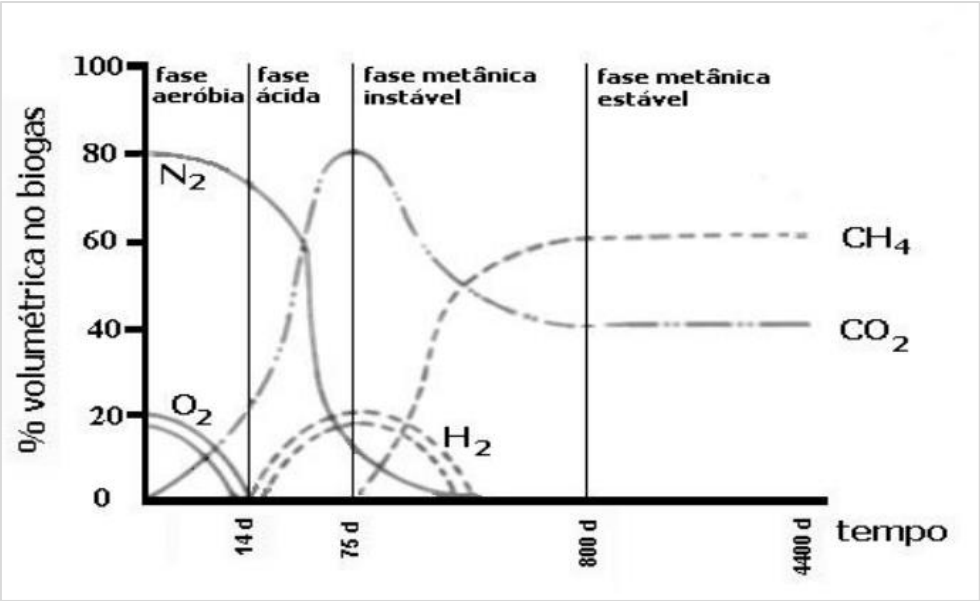
2 – Fase ácida: é caracterizada pela formação de ácidos e outros compostos de cadeia curta por organismos acidogênicos, assim como, amônia e outros compostos nitrogenados a partir do nitrogênio orgânico. Esta fase recebe esse nome devido ao baixo pH do meio que varia entre 5,6 a 7,5 principalmente causado pela grande presença de ácidos graxos voláteis, que segundo Letcher e Vallero, (2019) também são responsáveis por grande parte da DQO total. Na fase ácida a temperatura se mantém no estágio mesófilo, entre 20 e 45 ºC e tem duração aproximada de sessenta dias e de acordo com Souto, (2009) em países tropicais esta fase pode durar até dois anos;

3 – Fase metanogênica instável: a população de bactérias metanogênicas cresce exponencialmente devido à ausência de oxigênio, consumindo os ácidos graxos voláteis e os convertendo em gás carbônico e metano, realizando primeiramente a conversão de compostos poliméricos semi-refratários a monômeros simples para proceder à metanização (CALIJURI; CUNHA, 2013; REQUE, 2015). Além do metano, os principais produtos desta fase são o ácido acético e o dióxido de carbono, com pequenas frações de hidrogênio molecular, gás sulfídrico, indol, mercaptanas e traços de outros compostos no biogás. Ainda, segundo Calijuri; Cunha, (2013) o lixiviado produzido nesta fase apresenta uma diminuição da carga orgânica significativa em relação à fase anterior, aumento de pH e concentrações significativas de nitrogênio amoniacal. Nesta fase ocorre a estabilização da temperatura do meio, próxima à 30° C e tem duração de dois anos;

4 – Fase metanogênica estável: ocorre o progressivo processo de estabilização da massa de resíduos, assim como a redução da variabilidade bioquímica, devido à diminuição da concentração de compostos complexos, que foram quebrados em monômeros, restando predominantemente no meio, bactérias metanogênicas. A composição do biogás gerado nesta fase é de aproximadamente 60% em metano e 40% em dióxido de carbono e o pH permanece próximo à neutralidade (CALIJURI; CUNHA, 2013; REQUE, 2015). Esta fase pode ter duração superior a dez anos.

A **Figura 3** apresenta a composição percentual do biogás gerado pela decomposição da matéria orgânica de RSU em um aterro sanitário em função do tempo (dias).

Figura 3. Modelo de Tabasaran para a evolução bioquímica do aterro sanitário (Lima, 1995 *apud* Fleck, 2003)



3.3. Lixiviado de aterro sanitário

3.3.1. Definição

Segundo a NBR 8419 da ABNT (1992), o lixiviado, ou chorume é o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO.

Pode-se entender por lixiviado de aterro sanitário como o líquido resultante do processo de decomposição da matéria orgânica e da umidade no resíduo sólido compactado, e também se mistura com a água que percola o interior das células do aterro sanitário entrando em contato com o RSU, carregando substâncias dissolvidas ou em suspensão pelo caminho, como microrganismos e substâncias de natureza orgânica e inorgânica (CATAPRETA, 2008).

Segundo Vilhena (2018), os termos como chorume, sumeiro, lixiviado e percolado também são utilizados para se referir aos líquidos resultantes da disposição de RSU, porém para vários autores, o termo lixiviado se mostra mais adequado para se denominar o líquido que é formado pela combinação da umidade contida nos resíduos com a água gerada pelo processo de decomposição biológica e a água proveniente da precipitação pluvial, que infiltra o recobrimento superficial da célula do aterro (MORAVIA, 2010).

3.3.2. Geração, composição e variabilidade

O volume de lixiviado gerado em um aterro sanitário está basicamente relacionado a dois principais fatores. Um deles é a quantidade de água que acompanha o

resíduo sólido na forma de umidade. O outro fator está relacionado com a troca mássica de água do sistema que compõe o aterro sanitário, com o ambiente externo. Neste segundo fator a entrada de água ocorre principalmente pela precipitação pluvial na área em que o aterro se encontra instalado, já a saída mássica de água ocorre por evapotranspiração (FLECK, 2003).

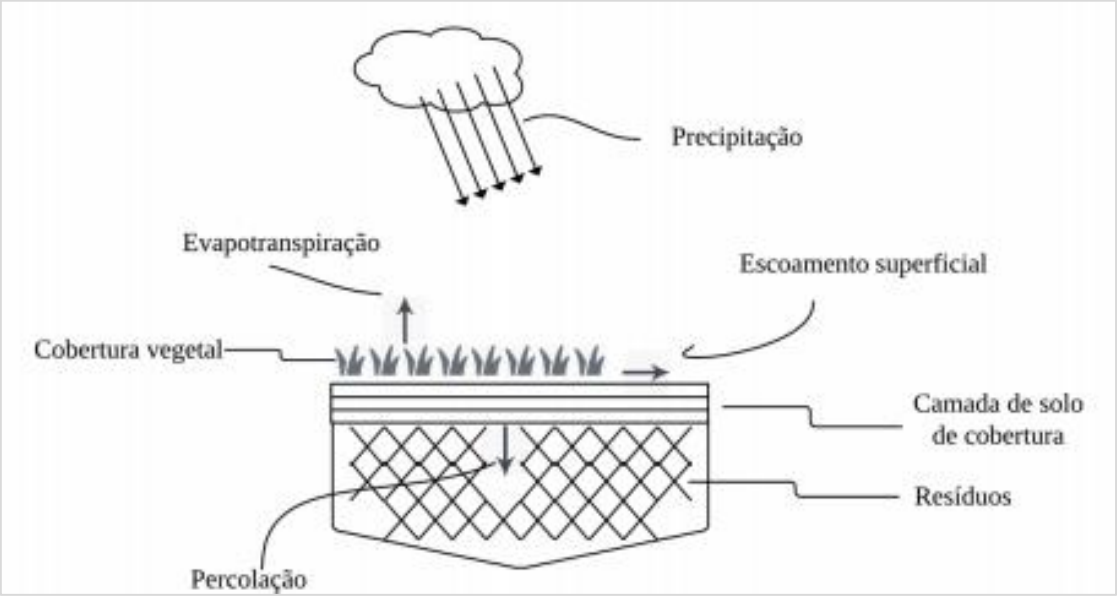
Para Lema e colaboradores., (1988) o volume de lixiviado gerado varia entre aterros diferentes e sazonalmente. Existem três principais fatores que influenciam na geração de lixiviado em aterro sanitário. Aspectos de projeto das células do aterro, como a impermeabilização do solo na camada inferior das células do aterro e o sistema de drenagem que separa o lixiviado da água de chuva. Pelas condições climáticas, na variação de precipitação pluviométrica que penetra nas células do aterro e estão diretamente ligadas às perdas por de água por evapotranspiração. Por fim, pela natureza do resíduo sólido, como o seu teor de umidade e grau de compactação.

Segundo Qasim; Chiang, (1994) *apud* Vilhena, (2018) a geração de lixiviado durante a vida ativa de um aterro sanitário é influenciada por uma série complexa de fatores, dentre eles pode-se ressaltar três grupos principais.

- Fatores climatológicos e correlatos: regime de chuvas e precipitação pluviométrica anual, escoamento superficial, infiltração, evapotranspiração e temperatura;
- Fatores relativos ao resíduo sólido: composição, densidade e teor de umidade inicial;
- Fatores relativos ao tipo de disposição: características de permeabilidade do aterro, idade e profundidade do aterro.

Para Renou e colaboradores, (2008) o ciclo da água em um aterro sanitário, ilustrado pela **Figura 4**, apresenta os fatores que influenciam na geração volumétrica de lixiviado.

Figura 4. Ciclo da água em um aterro sanitário (RENOU *et al*., 2008; THOMAZONI, 2014).



A **Tabela 2** apresenta algumas considerações sobre os fatores que influenciam na geração volumétrica de lixiviado de aterro sanitário discutidos por Renou et al., (2008) e Thomazoni, (2014).

Tabela 2. Considerações sobre fatores que influenciam na geração volumétrica de lixiviado de aterro sanitário (THOMAZONI, 2014).

Fator	Considerações
Precipitação	É a água que incide sobre a área superficial do aterro sanitário, na forma de chuva, neve ou granizo. Depende do clima e do índice de pluviosidade na região onde o aterro se encontra instalado.
Evapotranspiração	É a transferência de água do estado líquido no interior das células do aterro sanitário para vapor na atmosfera, resultante da combinação dos fenômenos de evaporação da água e da transpiração da vegetação (se houver) na superfície do aterro.
Escoamento superficial	Consiste na porção de água que precipitada sobre a superfície do aterro que não penetra o recobrimento superficial até o interior das células, não entrando em contato com os resíduos.

Percolação	Resultante da porção de água que penetra efetivamente para o interior das células do aterro sanitário, entrando em contato com a massa de resíduos.
Grau de compactação dos resíduos	Representa a densidade final do resíduo compactado nas células do aterro sanitário. O grau de compactação é inversamente proporcional à produção de lixiviado.
Capacidade de retenção de umidade do solo de cobertura	Propriedade diretamente relacionada com a capacidade de infiltração da água para o interior do aterro sanitário e também com a perda de água para o exterior do aterro por meio da evapotranspiração.
Manta impermeabilizante	Impede que o lixiviado atinja o solo, direcionando-o para o sistema de drenagem do aterro e evitando contaminações de águas subterrâneas.

O volume de lixiviado gerado pode ser controlado pela capacidade de impermeabilização do material na camada de recobrimento das células do aterro, interferindo diretamente na capacidade de penetração da água para o interior das células e pela criação de uma camada de vegetação, que altera a permeabilidade e a capacidade de retenção de água no material de recobrimento interferindo na evapotranspiração (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; DAJIĆ et al., 2016).

Para Heerten e Koerner *et* al., (2009) um sistema de recobrimento superficial deve ser considerado no projeto de um aterro sanitário para prevenir permanentemente o lançamento exacerbado de gases do aterro na atmosfera, assim como, a infiltração de água de chuva para o interior das células do aterro.

Ainda foi discutido por Heerten e Koerner *et* al., (2009) a perda de eficiência a longo prazo das camadas de argila compactada, que geralmente são aplicadas no recobrimento das células de aterro sanitário com o objetivo de controlar o fluxo de água que penetra para o seu interior. A capilaridade da água, transporte convectivo de vapor de água e a penetração de raízes podem levar à desidratação do selamento mineral na camada de selamento por aplicação de argila compactada, acarretando em quebra irreversível por ressecamento da camada de argila, perdendo a capacidade de selamento a longo prazo.

Os aterros sanitários geralmente recebem resíduos domésticos, comerciais e resíduos industriais mistos, e de acordo com Gomes *et al.*, 2009 *apud* Kjeldsen, 2002, o lixiviado desses resíduos são compostos por uma solução aquosa de quatro principais grupos poluentes.

1 – Material orgânico dissolvido: ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos.

2 – Macro componentes inorgânicos: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}

3 – Metais pesados: Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}.

4 - Compostos orgânicos xenobióticos (de origem sintética) em baixas concentrações: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros.

A composição típica do lixiviado de aterros sanitários para as condições brasileiras está apresentada na **Tabela 3**.

Tabela 3. Características típicas do lixiviado dos aterros sanitários brasileiros nas fases ácida e metanogênica (SOUTO, 2009).

Variável	**Fase ácida**		**Fase metanogênica**	
	Mínimo	**Máximo**	**Mínimo**	**Máximo**
pH	5,1	8,3	7,1	8,7
DBO (mg O_2 L^{-1})	35	25.400	60	6.000
DQO (mg O_2 L^{-1})	540	53.700	700	13.500
Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})	10	1.800	50	2.400
Cádmio (mg L^{-1})	nd*	0,09	nd	0,1
Chumbo (mg L^{-1})	nd	1,3	nd	1,1
Zinco (mg L^{-1})	nd	7	0,01	2

***nd: não disponível.**

Os principais fatores levados em consideração na caracterização de lixiviado de aterro sanitário são a matéria orgânica, que podem ser medidas pela demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO), pH e nitrogênio amoniacal. Esses fatores são determinantes para a escolha do processo de tratamento a ser utilizado (FILHO, 2017).

Segundo Gomes, (2009) as condições climáticas e socioeconômicas, dentre outras, irão interferir no processo de decomposição do RSU e consequentemente na composição dos lixiviados. Na **Tabela 4** são apresentados intervalos de variação da composição do lixiviado de aterros norte-americanos.

Tabela 4. Variação da composição do lixiviado para diferentes idades de aterros norte- americanos (EL-FADEL *et al*., 2002).

Parâmetros ($mg\ L^{-1}$)	**Idade do aterro (anos)**			
	0 a 5	**5 a 10**	**10 a 15**	**> 20**
DBO*	10.000–25.000	1.000-4.000	50-1.000	< 50
DQO*	15.000-40.000	10.000-20.000	1.000-5.000	< 1.000
NTK	1.000-3.000	400-600	75-300	< 50
$N\text{-}NH_3$	500-1.500	300-500	50-200	< 30
SDT	10.000-25.000	5.000-10.000	2.000-5.000	< 1.000
pH*	3-6	6-7	7-7,5	7,5
Cálcio	2.000-4.000	500-2.000	300-500	< 300
Sódio e potássio	2.000-4.000	500-1.500	100-500	< 100
Ferro e magnésio	500-1.500	500-1.000	100-500	< 100
Zinco	100-200	50-100	10-50	< 10
Cloreto	1.000-3.000	500-2.000	100-500	< 100
Sulfato	500-2.000	200-1.000	50-200	< 50
Fósforo	100-300	10-100	-	< 10

NTK: nitrogênio total Kjeldahl; $N\text{-}NH_3$: nitrogênio amoniacal; SDT: sólidos dissolvidos total; * a unidade ($mg\ L^{-1}$) não se aplica ao pH; (-) Não medido; DQO e DBO são medidas com unidade de ($mg\ O_2\ L^{-1}$).

A composição do lixiviado de aterros sanitários brasileiros diferirá da composição de aterros norte-americanos principalmente pelo fato de o Brasil ser um país de clima predominantemente tropical, com índices pluviométricos e temperaturas médias maiores do que nos Estados Unidos da América, o que leva a uma maior diluição da matéria orgânica pela água da chuva e às bactérias anaeróbias termórfilas terem um crescimento populacional numa taxa maior, assim como, a taxa de decomposição de matéria orgânica do RSU nas células (TRÄNKLER *et al*., 2005).

Segundo Moravia, (2010) apesar dos aterros sanitários serem considerados uma solução segura para a destinação de resíduos sólidos, ao mesmo tempo que os efluentes

gerados no processo de decomposição são de grande potencial de impacto ambiental, dessa forma o lixiviado e o biogás necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de maneira adequada, evitando prejuízos ao ar, solo e águas subterrâneas e superficiais.

3.3.3. Legislação pertinente

Em âmbito nacional, a atual legislação vigente é a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho nacional de Meio Ambiente – CONAMA. A Resolução Nº 430 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011).

O lixiviado de aterro sanitário deve atender a requisitos estabelecidos pela legislação federal brasileira e quando houver circunstâncias especiais essa legislação pode ser suplementada por órgãos ambientais estaduais e municipais simultaneamente, para ser descartado em corpos de água (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

Minas Gerais foi um dos estados brasileiros pioneiros na criação de uma norma específica que regulamenta o lançamento de efluentes de origem de sistemas de tratamento de lixiviados de aterros sanitários (MORAVIA, 2010). Atualmente a legislação vigente no estado de Minas Gerias é a Deliberação Normativa Conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM, com o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais – CERH nº 01, de 05 de maio de 2008 (COPAM/CERH, 2008).

Apesar de serem citados parâmetros pertinentes aos padrões de lançamento em corpos de água de efluentes do tratamento de lixiviado, conforme elencado por Moravia, (2010) relativos à Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH, de 05 de maio de 2008 e complementados ou alterados pela Resolução Nº 430 do Conama, (2011), não existe um cuidado específico a ser tomado para o lixiviado de aterro sanitário, que muito se distinga aos padrões de descarte efluentes domésticos e industriais. Dessa forma os parâmetros usuais para lançamento do efluente de estações de tratamento de esgoto (ETE) também são utilizados para o lixiviado de aterro sanitário.

Tendo em vista a elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante e de outras substâncias tóxicas no lixiviado, como foi levantado na seção anterior, é possível notar uma carência na legislação ambiental brasileira, por não tratar de maneira

diferenciada e com mais rigor um dos efluentes que mais demonstra complexibilidade em determinar sua composição qualitativa e quantitativamente em sua forma natural, ou após passar por algum tipo de tratamento.

3.4. Tecnologias Utilizadas no Tratamento de Lixiviado

3.4.1. Considerações gerais

Devido à grande variabilidade da composição química do lixiviado, resultante da decomposição anaeróbia do RSU e da água da chuva que percola o aterro o tratamento de lixiviado se constitui como um desafio tanto no controle dos processos já existentes para tal, quanto para o desenvolvimento de novas técnicas eficientes (CALIJURI; CUNHA, 2013; SOUTO, 2009).

A escolha da tecnologia mais adequada para tratamento de lixiviado deve levar em consideração os seguintes aspectos: vazão e composição química do lixiviado gerado, área disponível para implantação da planta de tratamento no aterro, capacidade de investimento no sistema de tratamento e em sua operação, por parte da administração do aterro e por último, atendimento e conformidade com as exigências dos órgãos ambientais locais (BIDONE, 2008).

Segundo Robinson; Maris, (1979) *apud* Vilhena, (2018) para a escolha do tipo de tratamento a ser utilizado, assim como a eficiência pretendida, é necessário avaliar previamente os seguintes fatores:

- Características do lixiviado: variação da composição orgânica e inorgânica do lixiviado ao longo do tempo;
- Presença de substâncias perigosas: determinação quantitativa de compostos químicos tóxicos e metais pesados;
- Disposição alternativa do efluente tratado em conformidade com órgãos ambientais: emissão em corpos d’água superficiais, despejo em ETE, tratamento no solo e recirculação para aterro sanitário;
- Estudos de tratamentos: obtenção de parâmetros para projeto e operação do aterro tendo visando a escolha mais adequada;
- Avaliação das alternativas tecnológicas disponíveis;
- Necessidades operacionais: determinações analíticas, treinamento de técnicos, etc.;
- Custos de implantação e operação.

As subseções apresentadas adiante se referem à algumas técnicas já utilizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

3.4.2. Coagulação-floculação

3.4.2.1.Definição

A coagulação é o processo resultante da desestabilização das partículas coloidais e sólidos suspensos presentes no meio pela adição de um agente coagulante que promove a neutralização das forças elétricas repulsivas na superfície das partículas. O processo que acontece em seguida, devido à aglomeração das partículas é denominado floculação e acontece quando o coagulante presente em meio aquoso é misturado sob agitação lenta, induzindo o contato das partículas coloidais desestabilizadas a formarem flocos maiores (floculação), aumentando a velocidade de sedimentação e facilitando a separação das fases aquosa e sólida através de sedimentação gravitacional, flotação ou filtração (FERREIRA, 2016; MORADI; GHANBARI, 2014).

As partículas coloidais geralmente encontradas nos efluentes têm uma distribuição de tamanho entre 1 a 1000 nm e apresentam carga superficial negativa, resultante de imperfeições em sua estrutura cristalina, ionização dos grupos carboxila e amina em proteínas, ou da adsorção de íon presentes no meio para a superfície da partícula coloidal (SILVA, 2017; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Esta técnica é comumente utilizada na forma de tratamento primário do efluente, onde a adição de coagulante promove a remoção de partículas coloidais em suspensão responsável pela turbidez do efluente e remoção de matéria orgânica ou inorgânica dissolvida, que indica a cor do efluente, resultando na clarificação do efluente que seguirá para o processo de tratamento subsequente (EDUARDO, 2007; VAZ *et al*., 2010).

Os principais fatores que influenciam nos processos de coagulação e floculação são a natureza química do coagulante, o pH, tamanho do molécula do coagulante, presença de eletrólitos, temperatura do meio e velocidade de agitação (GOMES, 2009; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Na grande parte dos processos de tratamento de efluente para remoção de turbidez, desinfecção, remoção de matéria orgânica e cor, a faixa de pH utilizada varia em pH’s entre 6 e 8 devido à faixa de solubilidade dos coagulantes primários mais utilizados ($FeCl_3$ e Al_2SO_4), e o limite inferior, para evitar corrosão em tubulações e tanques (CRITTENDEN *et al*., 2012).

A aplicação de um agente coagulante é o que inicia o processo de coagulação e os coagulantes são classificados em dois grupos distintos quanto a sua natureza orgânica ou inorgânica, que serão apresentados nas próximas seções.

3.4.2.2. Coagulantes orgânicos

Os coagulantes orgânicos podem ser de origem natural ou sintetizados, apresentam grandes cadeias moleculares providas com sítios de carga positiva ou negativa, poderão apresentar caráter catiônico ou aniônico, resultante da carga superficial ou causada pela liberação de íons orgânicos da cadeia molecular provocada pela hidrólise do coagulante em meio aquoso (VAZ *et al*., 2018, 2010).

Vários coagulantes de origem natural têm sido utilizados no tratamento de água e águas residuais. Extrato da semente de *Moringa oleifera*, goma de Guar, tanino, alginato de sódio e pectina estão foram avaliadas para este fim por Oladoja, (2015).

Coagulantes de origem natural, da classe dos taninos têm sido empregados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, mostrando bons percentuais de remoção de cor, DQO, turbidez e DBO_5 em relação a coagulantes inorgânicos. A **Tabela 5** mostra os resultados obtidos por Gewher, (2012) no tratamento de lixiviado bruto de aterro sanitário por coagulação-floculação onde foram utilizados diferentes agentes coagulantes.

Tabela 5. Percentuais de remoção obtidos para coagulação-floculação de lixiviado bruto. Adaptado de Gewher, (2012).

Coagulante	PAC	Cloreto férrico	Sulfato férrico	Tanino
Cor verdadeira	94%	97%	95%	82%
DQO	60%	63%	59%	20%
Turbidez não filtrada	87%	88%	92%	92%
Turbidez filtrada	98%	98%	97%	93%
DBO_5	68%	40%	48%	38%

Pode-se perceber que o tanino apenas não apresentou bom resultado em comparação aos coagulantes inorgânicos na remoção de DQO, porém foi mais eficaz na remoção de turbidez não filtrada em relação ao policloreto de alumínio (PAC). Sobretudo, o tanino tem uma grande vantagem em relação aos coagulantes utilizados neste trabalho por não deixar íons metálicos ou cloretos e sulfatos residuais, principalmente no lodo gerado posterior ao processo de coagulação-floculação.

O tanino é um polímero natural que tem sido usado como agente de coagulação-floculação no processo de tratamento de efluentes devido a sua capacidade de complexar

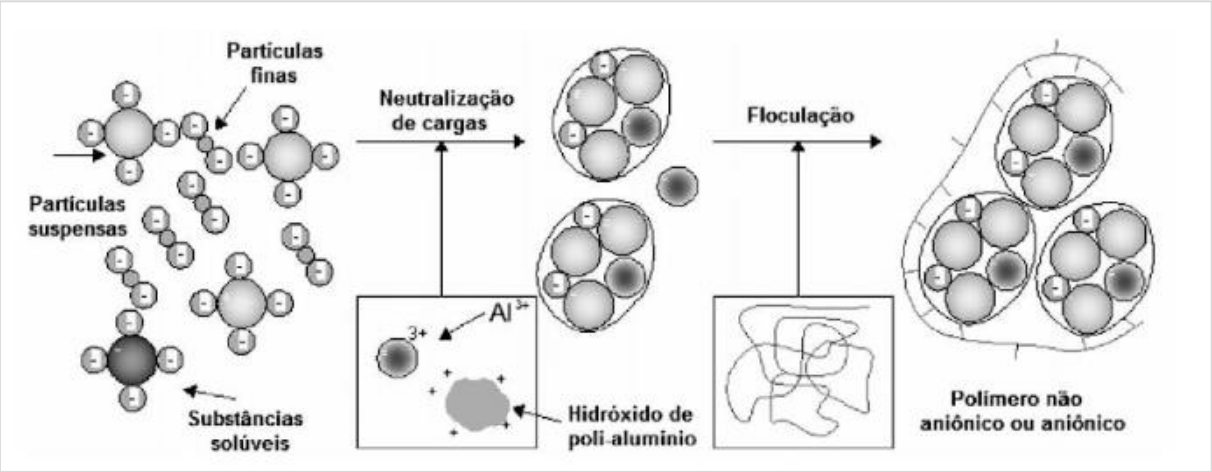
com íons metálicos, proteínas e outros polímeros (MANGRICH, 2014; VAZ, 2018). Sua característica de agente coagulante-floculante pode diminuir a quantidade de sólidos suspensos e consequentemente a turbidez do efluente, possibilitando o reuso da água no processo ou adequando o efluente aos padrões de descarte estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores de meio ambiente (FERNANDES, 2015).

3.4.2.3. Coagulantes inorgânicos

Segundo Dezotti, (2008) os coagulantes empregados são sais inorgânicos, geralmente de ferro ou alumínio por razões econômicas e por apresentarem íons positivos trivalente , sendo que ao sofrer hidrólise em meio aquoso, produzem hidróxidos gelatinosos insolúveis capazes de envolver e adsorver impurezas, sendo a capacidade de coagulação diretamente proporcional à valência do íon metálico.

A **Figura 5** apresenta de forma esquemática os processos de coagulação e floculação já descritos, com a ação de hidróxido de alumínio, sendo este formado pela adição de sulfato de alumínio em meio aquoso com pH superior a 4.

Figura 5. Representação esquemática de um modelo do processo de coagulação e floculação (DEZOTTI, 2008)



Sobre a distribuição de tamanho das partículas no processo descrito por Dezotti, (2008) o fenômeno de coagulação-floculação pode ser entendido primeiramente por uma etapa química, onde após a coagulação as partículas têm um tamanho compreendido entre 0,5 e 5 µm e na floculação que consiste de um fenômeno físico resultante do contato entre as partículas, formam-se flocos mais robustos na faixa de tamanho entre 100 e 5000 µm que são suficientemente grandes para que a força gravitacional os faça sedimentar.

No trabalho de Oloibiri *et al*., (2015), foi avaliado a eficiência de $FeCl_3$ e PAC, no tratamento primário do lixiviado de aterro sanitário municipal localizado em Moen (Bélgica), utilizando-se de 0,03 a 1,0 mg de coagulante por miligrama de DQO inicial. O efluente bruto foi caracterizado previamente e apresentava pH variando entre 8,0-8,5; DQO variando entre 706-1846 mg O_2 L^{-1}e DBO_5 entre 20-50 mg O_2 L^{-1}. A remoção percentual de DQO foi proporcional à dosagem de $FeCl_3$ utilizado em *Jar-test*, onde foi alcançado 66% na proporção de 1 mg de $FeCl_3$ por miligrama de DQO inicial do efluente. O PAC apresentou um decréscimo na remoção percentual de DQO quando a dosagem de coagulante ultrapassou 1 mg de PAC por miligrama de DQO inicial, fato que foi atribuído à re-estabilização das partículas coloidais causada pelo aumento da concentração de coagulante.

3.4.3. Processos oxidativos avançados (POA's)

3.4.3.1.Definição

Os processos oxidativos avançados se baseiam na geração de um forte oxidante químico, como o radical hidroxila (OH^*), que atuam na oxidação e mineralização de substâncias orgânicas recalcitrantes e/ou tóxicas presentes em meio aquoso (ABBAS *et al*., 2009). O objetivo de um POA é aumentar a taxa de geração de radicais oxidantes para reagirem com substâncias de difícil degradação por tratamentos biológicos, com a vantagem de que há pouca ou nenhuma formação de subprodutos sólidos como o lodo e transferência de fase de poluentes, como a adsorção em carvão ativado e os produtos da reação são o dióxido de carbono e a água (ROCHA, 2005). Devido ao alto potencial padrão do radical hidroxila ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a dióxido de carbono, água e íons orgânicos provenientes de heteroátomos e sua reação de formação em meio aquoso é demonstrada pela **Equação 1** (NOGUEIRA *et al*., 2007).

$$OH^* + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad E^o = 2{,}730\ V \qquad (1)$$

A eficiência de um POA depende do tempo de contato entre o agente oxidante e massa líquida e da acidez ou da alcalinidade do líquido, razão que justifica o ajuste de pH, com a finalidade de manter condições que favoreçam a formação de radicais com maior potencial de redução no meio (BIDONE, 2008).

A **Tabela 6** apresenta potencias de redução padrão de agentes oxidantes comuns em reações de oxidação em meio ácido.

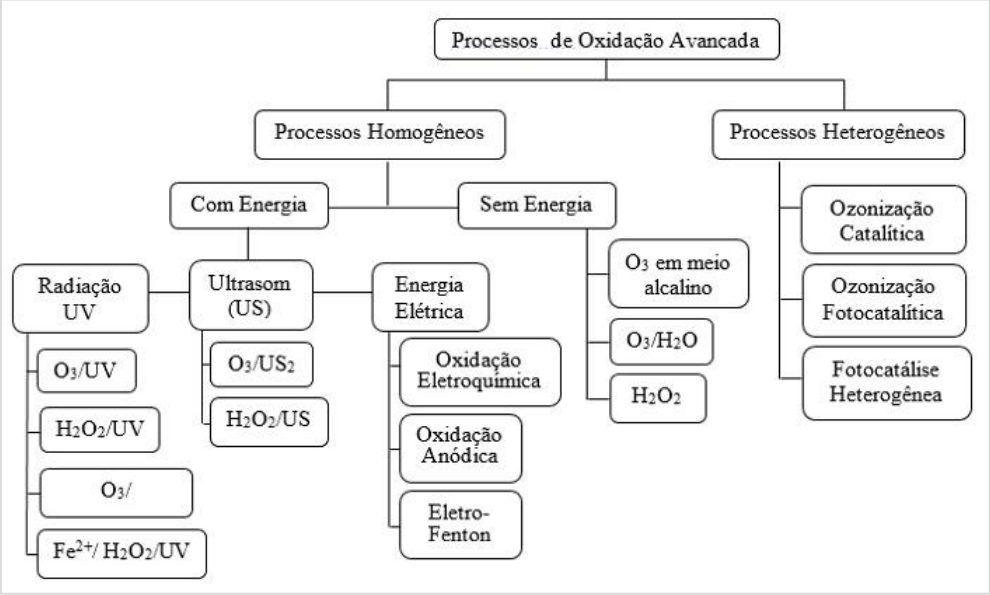
Tabela 6. Potenciais padrão de alguns agentes oxidantes em meio ácido (PERA-TITUS *et al*., 2004).

Oxidante	**Eº (V) EPH***
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila (OH^*)	2,80
Oxigênio atômico (O^*)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio ($KMnO_4$)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

***Potenciais de redução em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)**

De acordo com Silva, (2016) os POA's são classificados em homogêneos e heterogêneos, de acordo com o estado físico do catalisador, bem como na presença ou ausência de radiação conforme apresentado pela **Figura 6**.

Figura 6. Classificação dos POA's (Poyatos *et al*., 2010; *apud* Silva, 2016).



3.4.3.2.Reação Fenton

A Reação Fenton é utilizada para produzir radicais hidroxila em meio aquoso na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} como catalisador. Neste processo o que determina a taxa de geração de radicais hidroxila, agente oxidante que é responsável pela

degradação dos poluentes, são a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH do meio e a dosagem de Fe^{2+} disponível para a reação.

A velocidade de degradação de poluentes orgânicos é significativamente aumentada quando luz UV-visível em comprimentos de onda maiores que 300 nm é aplicada na reação e as reações envolvidas estão apresentadas nas **Equações 2, 3** e **4** que são denominadas como os mecanismos de reação Foto-Fenton (POYATOS *et al*., 2010).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^* \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{hv} Fe^{2+} + H^+ + OH^* \quad (3)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2OH^* \quad (4)$$

O processo Fenton é considerado como o POA mais eficiente no tratamento de lixiviado, porém o requerimento dos reagentes necessários para que o efluente se adeque a boas condições para que a reação de oxidação ocorra podem torna-lo um processo caro (DENG; ENGLEHARDT, 2006; ISKANDER; NOVAK; HE, 2019).

Sruthi *et al*., (2018) avaliaram a eficiência do tratamento do lixiviado de aterro sanitário estabilizado utilizando o processo Fenton catalisado por zeólita impregnada com óxido binário de ferro-manganês, para gerar o radical hidroxila em meio ácido, onde foi obtido uma remoção máxima de 88,6% na DQO do lixiviado com DQO inicial de 6160 mg O_2 L^{-1}. Neste trabalho foram determinadas as condições de pH do meio igual a 3, 700 mg L^{-1} na dosagem de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio 0,033 mol L^{-1}, que combinadas resultaram nas melhores condições de remoção percentual de DQO com 90 min de tempo de tratamento.

Iskander; Novak; He, (2019) ressaltam que a aplicação de tratamento de lixiviado por meio do processo de oxidação Fenton é limitada tanto pelo grande requerimento de reagentes quanto pela grande quantidade de lodo que é gerada, então foi proposto o uso de osmose direta combinado com o processo Fenton para atenuar a geração de lodo e o requerimento de reagentes a partir da recuperação de ácidos húmicos (AH). A recuperação de AH por osmose direta diminuiu a geração de lodo em 30%, também possibilitou a redução em 25 % da quantidade de H_2SO_4 utilizado para corrigir o pH, e a redução de 35% da dosagem de $FeSO_4{,}7H_2O$ e H_2O_2 utilizados no processo Fenton. Os íons de ferro também podem ser utilizados no processo de oxidação da matéria orgânica via ozonização, onde os mecanismos que ocorrem, podem favorecer a geração

de radicais hidroxilas (LUIS *et al*., 2019). Sendo assim, o uso de pré-tratamentos de coagulação utilizando íons de ferro, pode ser uma forma de aumentar a eficiência de um posterior tratamento com uso de ozônio molecular.

3.4.3.3.Ozonização

A ozonização é um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) no qual promove-se a oxidação de uma substância pelo ozônio (O_3), que apresenta um potencial padrão de redução de E° 2,07 V, elevada capacidade oxidativa e apresenta vantagem sobre outros POA's principalmente por não gerar subprodutos tóxicos (FERREIRA, 2016).

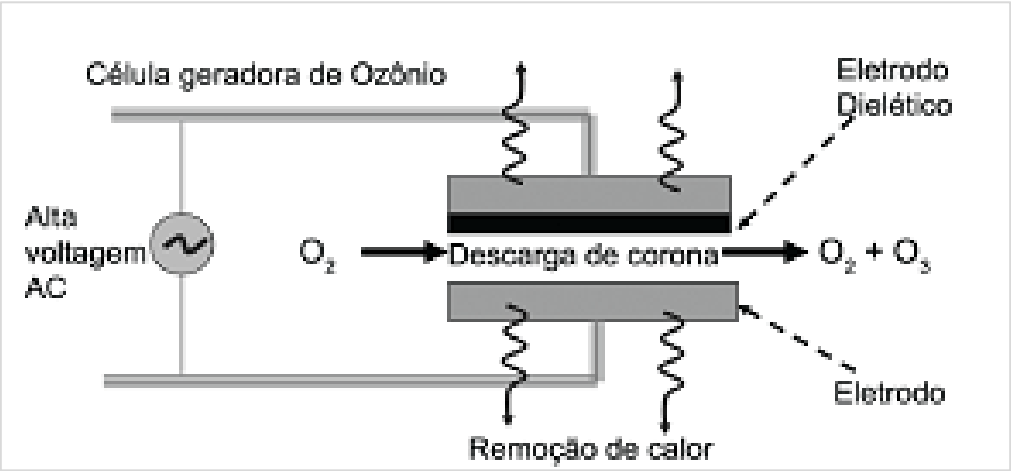
A reação de oxidação de matéria orgânica (MO) na presença de ozônio está representada pela **Equação 5** (WANG *et al*., 2019).

$$O_3 + MO \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{ intermediários } \; E^{o} = 2{,}07 \text{ V} \qquad (5)$$

Mesmo que se consiga a completa mineralização das substâncias poluentes com o POA deve-se avaliar se não há formação de compostos intermediários de igual o maior potencial de poluição que o efluente original, acompanhando através de testes de toxicidade e genotoxicidade, antes e pós o processo de tratamento, juntamente com a avaliação de eficiência global de remoção e da viabilidade econômica (CALIJURI; CUNHA, 2013).

Existem vários métodos para a produção de ozônio dentre os quais os mais utilizados são os de descarga elétrica, também chamado de efeito corona, e eletrólise (TELLES, 2010). A **Figura 7** mostra um esquema de geração de ozônio por descarga elétrica.

Figura 7. Esquema de um gerador de ozônio por descarga corona (DEZOTTI, 2008).



O ozônio pode reagir com as substâncias de duas maneiras diferentes, direta e indireta, que levarão a diferentes produtos de oxidação que são controlados por diferentes tipos de cinética (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010). As duas formas de reação competem entre si pelos substratos e a oxidação direta com ozônio aquoso é relativamente lenta se comparada à oxidação do radical hidroxila, já a reação do radical hidroxila é rápida, mesmo que sua concentração no meio seja baixa (PACHECO, 2012).

Vários estudos foram realizados, onde foi avaliado a aplicação de ozonização no tratamento de lixiviado de aterros sanitários, utilizando diferentes concentrações de ozônio, tempo de contato e pH inicial (CHEN *et al*., 2019; CORTEZ *et al*., 2010; GAO *et al*., 2015; OLOIBIRI *et al*., 2017).

Chen *et al*., (2019) investigou a eficiência de um processo de tratamento combinado por meio de coagulação-ozonização no pós tratamento por membrana de lixiviado de aterro sanitário. Foi constatado que uma grande parte da matéria orgânica em suspensão foi efetivamente removida por meio de coagulação. O lixiviado com as substâncias resistentes à esta primeira etapa foram em seguida submetidas à ozonização, onde foi verificado que o ozônio destruiu primeiramente a estrutura molecular de ácidos fúlvicos e outros subprodutos como proteínas. O processo combinado de coagulação-ozonização resultou em reduções na concentração de DQO, absorbância no comprimento de onda a 254 nm (Abs_{254}) e número de cor em 88,32%, 94,37% e 98,83% respectivamente.

No tratamento de lixiviado realizado por Cortez *et al*., (2010) em escala de laboratório, foi verificado um aumento da remoção de matéria orgânica em pH's maiores e com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), devido à maior produção de radicais hidroxila (OH^*), que apresenta maior potencial de redução comparado ao radical oxigênio. Com pH inicial igual a 11, 60 minutos de tempo de contato, 600 mg H_2O_2 L^{-1} e 112 mg O_3 L^{-1} (CNTP) foi obtido a remoção de 63% de DQO, 53% de COT e uma melhora da razão DBO_5/DQO de 0,01 para 0,17.

3.4.4. Efeitos do tratamento biológico na matéria orgânica presente no lixiviado de aterro sanitário

No Brasil, os processos biológicos de tratamento de lixiviado mais utilizados são os de recirculação do lixiviado no próprio aterro, sistemas de lodos ativados, sistema de lagoas, filtros biológicos, wetlands e por tratamento combinado em ETE. Esta última

técnica de tratamento é utilizada com uma forma de reproduzir o modelo consolidado por décadas de experiência em plantas de tratamento de esgoto e devido à falta de conhecimento das características do lixiviado, o uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto é adotado tanto no tratamento de esgoto doméstico quanto para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e muitas dessas plantas operam nas mesmas condições até os dias de hoje, ainda que o tratamento biológico não seja indicado para lixiviados de baixa biodegradabilidade (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; GOMES, 2009).

Como citado anteriormente, no Brasil o método de tratamento de lixiviado de aterro sanitário consolidado é por meio do tratamento combinado com esgoto doméstico em ETE. Segundo um estudo levantado por Campos (2014), foi demonstrado que esse tipo de tratamento apenas promove a diluição do lixiviado e degradação parcial de seus componentes, onde foi concluído que o tempo necessário para a degradação do lixiviado é muito maior do que o tempo que ele permanece na ETE, podendo chegar a um tempo de detenção hidráulica médio de 56 dias na remoção de 80 % da DQO inicial, para lagoas (aeradas ou não) que comumente fazem parte do layout de ETE's brasileiras (CAMPOS, 2014; COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

Os sistemas de tratamento de esgoto são projetados de acordo com a necessidade específica em atender cada tipo de esgoto gerado, seja ele industrial ou doméstico. Para esgotos domésticos os critérios de projeto e operação adotados são geralmente baseados em parâmetros como DBO, DQO, nitrogênio e pode ocorrer variações nas taxas de carregamento orgânico e geração adicional de lodo (CAMPOS, 2014).

O tratamento de lixiviado de aterro sanitário em ETE pode causar inibição de digestão anaeróbia em lagoas anaeróbicas ou facultativas devido à altos níveis de matéria orgânica recalcitrante como substâncias húmicas e substâncias como amônia, compostos sulfurados e íons metálicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

Como a grande parte das ETE's brasileiras são baseadas em sistemas biológicos combinados entre anaeróbios e aeróbios e a partir das problemáticas levantadas anteriormente faz-se necessário um estudo que possibilite uma alternativa ao tratamento de lixiviado em ETE.

3.5. Otimização multiobjetivo e multivariada

Uma das principais características de processos em escala real se encontra no vasto número de respostas que devem ser monitoradas simultaneamente, visando sempre

seu controle dentro de intervalos de confiança pré-definidos. Portanto na abordagem de problemas multiobjetivos, não faz sentido deparar somente uma solução trivial, que seja responsável por otimizar ambas respostas (MIETTINEN; RUIZ; WIERZBICKI, 2008), visto que, estas soluções podem estar em conflito de sentido de otimização (AGHAEI *et al*., 2013).

Fundamentado nessa afirmação, a variação de *setup* aos níveis de entrada dos fatores, pode ocasionar na modificação da resposta final, o que consequentemente pode não se encontrar dentro dos padrões de especificação. Contudo, se faz necessário encontrar o conjunto de soluções ótimas não dominadas, dentro de uma faixa de *setup* específico (ZHANG; VEGA-RODRÍGUEZ, 2014), que estejam dentro do contexto otimizado do processo. A este grupo de respostas ótimas é dado o nome de soluções Pareto ótimas (JIA; IERAPETRITOU, 2007). Qualquer outro conjunto de soluções serão consideradas inferiores em termos da otimização simultânea de ambas respostas estudadas.

Geralmente somas ponderadas (*WS*) e programação por compromisso (*CP*) são métodos empregados em otimização multiobjetivo, porém com deficiências que comprometem o resultado final da otimização (MESSAC; MATTSON, 2002). Entre as propriedades indesejáveis do método (*WS*), como a distribuição irregular dos pontos ótimos, mesmo com distribuição homogênea dos pesos, o que destitui pontos em regiões do espaço não convexo, sendo que, estes pontos não detectados pelo algoritmo podem no entanto serem de interesse tecnológico (ISMAIL-YAH, 2001; KIM; WECK, 2007).

O conceito atual de solução de Pareto ótimo, ainda prevalece o mesmo enunciado por Pareto (1896), o qual matematicamente é definido conforme as **Equações 6** e **7**.

$$x^* \in X \ \forall \ x \in X \perp F(x) \leq F(x^*) \tag{6}$$

$$F_i(x) < F_i(x^*) \tag{7}$$

Os pontos ótimos que designam a fronteira de Pareto são definidos entre dois pontos fixos, que podem ser os limites de especificação do processo, delimitando uma região do espaço para o problema multiobjetivo (LIM; FLOQUET; JOULIA, 2001). Esses pontos constituem a “amarração” da fronteira sendo designados como *Nadir e utopia* (GONZALO *et al*., 2008). O ponto de utopia pode ser definido no espaço dos objetivos cujas componentes se situam em níveis que constitui valores ótimos de cada

função objetivo na região admissível quando otimizadas individualmente. Em compensação o ponto de *Nadir* representa os níveis que estabelecem os piores valores de cada função objetivo pertencente a uma região eficiente.

Nestas circunstâncias, ter como solução do problema multiobjetivo um conjunto de soluções *"ótimas",* pode significar uma possibilidade de escolhas de diferentes *setups*, porém todos as respostas finais dentro do contexto otimizado do processo.

A divisão dos métodos de otimização multiobjetivo, podem ser feitas de acordo com a característica da construção da função objetivo a ser otimizada. (DÍAZ-GARCÍA; RAMOS-QUIROGA; CABRERA-VICENCIO, 2005). Dentre esses métodos destacam-se: a priorização e aglutinação. O método de priorização reintegra a maior importância de determinada função objetivo que se deseja otimizar, em detrimento as outras funções, sendo que o método de aglutinação consiste em combinar *n* funções objetivos individuais, de forma a obter uma função objetivo global, da qual quando otimizada, concomitantemente otimiza as funções individuais (AHMADI *et al*., 2015).

O Método do critério global (MCG) e somas ponderadas (SP), podem ser alocados na classe de aglutinação. São métodos que buscam soluções Pareto ótimo, no entanto possuem como restrição, encontrar soluções em regiões não convexas (DAS; DENNIS, 1998b). Em contrapartida, *Normal Boundary Intersection (NBI)* é um método de elevado potencial de solução de problemas multiobjetivos devido sua efetividade em resolve-los, mesmo em regiões não convexas (AHMADI *et al*., 2015).

O método *NBI* tem sido empregado na geração de soluções de "*trade-off*" em problemas de otimização multiobjetivo para construção da fronteira de Pareto (DAS; DENNIS, 1998a; GABRIEL, 2012; JIA; IERAPETRITOU, 2007; LOPES *et al*., 2016; VAHIDINASAB; JADID, 2010). Além disso, alguns trabalhos tem proposto modificações no método *NBI* (NAVES *et al*., 2017).

Muitos trabalhos na literatura tem feito uso de métodos estocásticos multiobjetivos para otimização e aplicação no controle de processos (AFRICA, 2016; AMMAR; PIERREVAL; ELKOSANTINI, 2016; BROWNE *et al*., 2016; DONG *et al*., 2016; DUFFUAA; EL-GA'ALY, 2013; ISHIZUKA; KAJIWARA, 2015; KONG; QIAN; WANG, 2016; OTTE; LORENZ; REPKE, 2016; RIVADENEIRA; MÚNERA; COSTANZA, 2017; RODMAN; GEROGIORGIS, 2016; VARZANEH *et al*., 2016; ZHAO *et al*., 2017). No entanto utilizando *NBI* como função de transferência em processos de controle, nenhum trabalho foi encontrado.

Uma das grandes possibilidades em utilizar esse algoritmo como função de transferência em processos de controle, está justamente na varredura de setups diferentes de processo que consequentemente levam a respostas otimizadas entre os pontos de utopia e Nadir, que podem ser justamente os limites de especificação do processo ou produto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem

A amostra de lixiviado utilizado neste trabalho foi gentilmente cedida pela empresa do consórcio ECOTRES, responsável pela gestão e administração do aterro sanitário, que faz a destinação de resíduos sólidos dos municípios de Congonhas, Conselheiro Lafaiete e Ouro Branco. Este aterro sanitário teve o início de sua operação no ano de 2014 e encontra-se instalado em 20°35’58”S e 43°45’33”W.

O processo de tratamento do lixiviado instalado no aterro sanitário se trata de um sistema de lagoas de estabilização, constituído por uma lagoa anaeróbia, e uma lagoa facultativa. Desta última lagoa, foram coletadas amostras em três diferentes pontos na região de maior profundidade, no extremo oposto à alimentação da lagoa, somando um montante de 50 L de lixiviado de aterro sanitário, o qual foi armazenado e mantido à temperatura de 5° C e fora do alcance de luz. A **Tabela 7**, apresenta os parâmetros de caracterização inicial realizada para a amostra de lixiviado em termos de DQO, carbono orgânico total (COT), $N\text{-}NH_3$, carbono inorgânico (CI), Abs_{254}, pH e os respectivos valores exigidos pela legislação ambiental para descarte em cursos receptores.

Tabela 7. Valores dos parâmetros de caracterização do lixiviado (CONAMA, 2011; COPAM/CERH, 2008).

Parâmetro	Unidades	Valores	Valores de referência para descarte	Regulação
DQO	mg L^{-1}	5420,0	180,0 ou 70% de remoção	COPAM/CERH
COT	mg L^{-1}	3747,0	Não especificado	CONAMA 430
$N\text{-}NH_3$	mg L^{-1}	158,0	20,0	CONAMA 430
CI	mg L^{-1}	12,5	Não especificado	CONAMA 430
Abs_{254}	--------	5,9	Não especificado	CONAMA 430
pH	--------	8,9	5,0-9,0	CONAMA 430

4.2. Quantificação dos parâmetros

4.2.1. pH

O pH foi determinado por meio de eletrodo de potenciometria no medidor de pH de bancada Lucadema modelo LUCA-210, previamente calibrado com solução tampão de pH's 4 e 7, conforme metodologia descrita em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

4.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada por meio da metodologia 5220 D, descrita em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998), e se baseia no princípio de que toda substância orgânica e inorgânica presente na amostra será submetida à oxidação por meio da adição do íon dicromato ($Cr_2O_2O_7^{2-}$), um forte agente oxidante que é consumido durante a digestão da amostra. O consumo do íon dicromato é expresso em termos da equivalência de oxigênio.

A determinação da DQO foi realizada utilizando solução de $AgSO_4$ 1N em H_2SO_4 P.A. como catalisador da reação, $HgSO_4$ para prevenir a interferência do método analítico pela possível presença de íons cloro na amostra, solução de $K_2Cr_2O_7$ 1N e água destilada. Após o preparo da solução oxidante com as alíquotas, elas foram submetidas à temperatura de 150 ºC durante 2 horas, e por fim lidas em espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS 3600 a 620 nm.

A curva analítica foi previamente preparada para determinar concentrações de 100 a 2000 mg O_2 L^{-1} de DQO, com coeficiente de correlação igual a 99,7 %.

4.2.3. Carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio total.

Um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-L foi utilizado para a determinação de COT, CI e N-NH_3 nas amostras.

4.2.4. Absorbância a 254 nm

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS 3600 em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, conforme metodologia 5910 B recomendada em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

4.3. Coagulação-floculação

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados utilizando $FeCl_3$ como coagulante em Jar-test 203 M da fabricante Milan, em frascos contendo 1 L de lixiviado de aterro sanitário cada.

Para a etapa de coagulação foi mantido o tempo fixo de 3 minutos e a velocidade de rotação do impelidor foi um parâmetro avaliado no planejamento experimental. Subsequentemente, houve a agitação durante 10 minutos a 40 rpm para a etapa de formação dos flocos. Por fim, o lixiviado permaneceu eu repouso durante 47 minutos, tempo suficiente para que todos os flocos formados sofressem sedimentação gravitacional.

4.4. Geração de ozônio

O gerador de ozônio utilizado neste trabalho, **Figura 8**, tem como princípio de funcionamento, o efeito corona, alimentado por um transformador que gera 8 KV de tensão e uma corrente de 30 mA, suficientes para a geração de 34 $g.h^{-1}$ de O_3 alimentado por uma vazão volumétrica de 5 L min^{-1} de ar comprimido.

Figura 8. Gerador de Ozônio

O compressor de ar utilizado para alimentar o gerador de ozônio foi o Schulz Pratic Air, com 1500 W de potência, fornecendo ar em pressão ajustada a 2 $kgf.cm^{-2}$.

4.5. Reator de leito empacotado rotativo

O reator utilizado neste trabalho, *Rotating Packed Bed* (*RPB*) foi concebido a partir do trabalho de Qian; Chen e Grossmann (2017), onde foi desenvolvida uma unidade intensificadora de processo que utiliza a aceleração centrífuga gerada por um eixo rotativo, junto a um leito empacotado para intensificar a transferência de massa entre o líquido da solução e o sólido confinado no leito. As dimensões do reator utilizado neste presente trabalho foram proporcionais às utilizadas no trabalho base e estão descritas nas **Tabelas 8** e **9** e as **Figura 9** e **10** mostram fotos do *RPB* utilizado durante a execução deste trabalho.

Tabela 8. Dimensões do vazo do reator utilizado.

Dimensão	**Valor**
Altura (mm)	230
Altura do topo à entrada de O_3 (mm)	24
Diâmetro interno da entrada de O_3 (mm)	8
Diâmetro interno (mm)	64
Diâmetro externo (mm)	90
Volume total (mL)	1600

Tabela 9. Dimensões do leito empacotado rotativo.

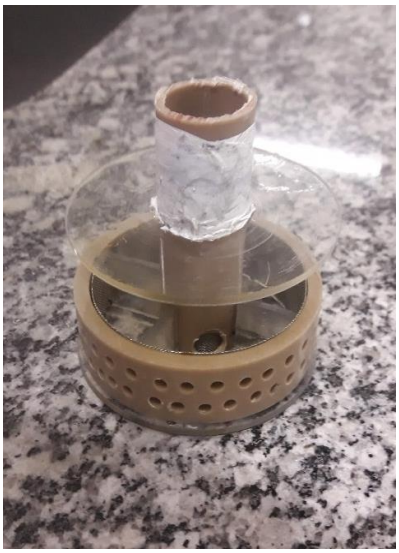
Dimensão	**Valor**
Altura total (mm)	150,0
Altura do leito (mm)	21,0
Diâmetro interno (mm)	25,4
Diâmetro externo (mm)	30,0

Figura 9. Vazo do RPB

A entrada de ozônio pode ser vista na parte inferior direita do reator, onde uma mangueira destina a saída de ozônio a partir do gerador de ozônio em vazões volumétricas definidas pelo planejamento de experimentos.

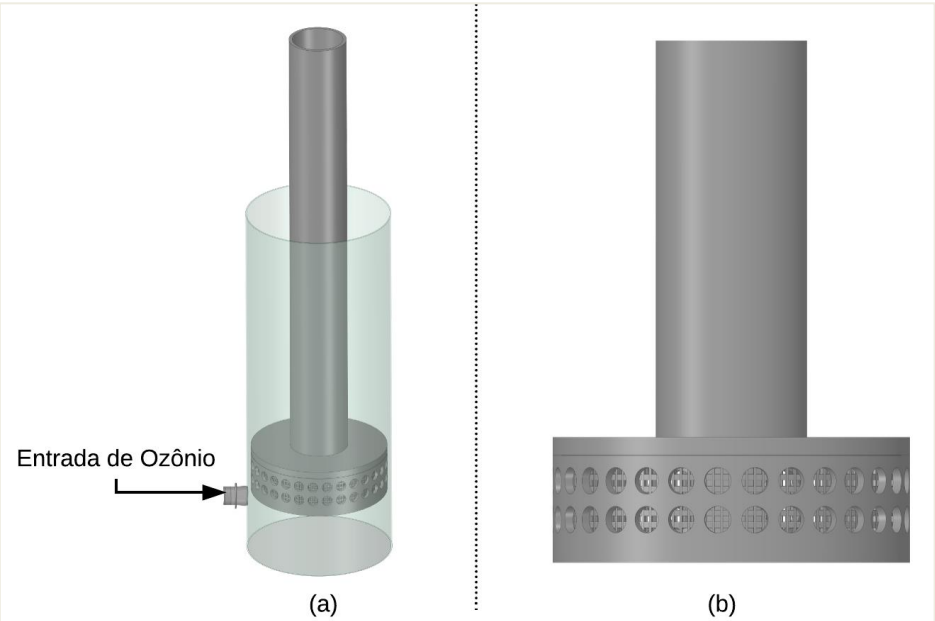
O principal componente do *RPB* é o leito empacotado rotativo, **Figura 10**, que tem a capacidade de manter o catalisador ou qualquer tipo de material sólido confinado em seu interior, evitando que o material sólido possa sofrer lixiviação ou dispersão junto à porção líquida no interior do reator. Sua geometria e aspectos construtivos o tornam bastante útil em processos químicos que envolvam adsorção, reações heterogêneas e outras operações que necessitem imobilização de um material sólido.

Figura 10. Leito empacotado do *RPB*



A **Figura 11** mostra o componente principal do leito empacotado com mais detalhes. Juntamente à parede interna do eixo rotativo e do leito empacotado existe uma malha de aço inox com abertura de 0,250 mm, responsável por manter o material sólido confinado sem impedir que a porção líquida a transponha com dificuldade.

Figura 11. Reator RPB (a), detalhes do leito do RPB (b)



Para rotacionar o eixo do leito empacotado rotativo foi utilizado um motor que opera em rotações variando entre 300 e 2000 rpm.

4.6. Síntese e caracterização do catalisador de MgO/CAG

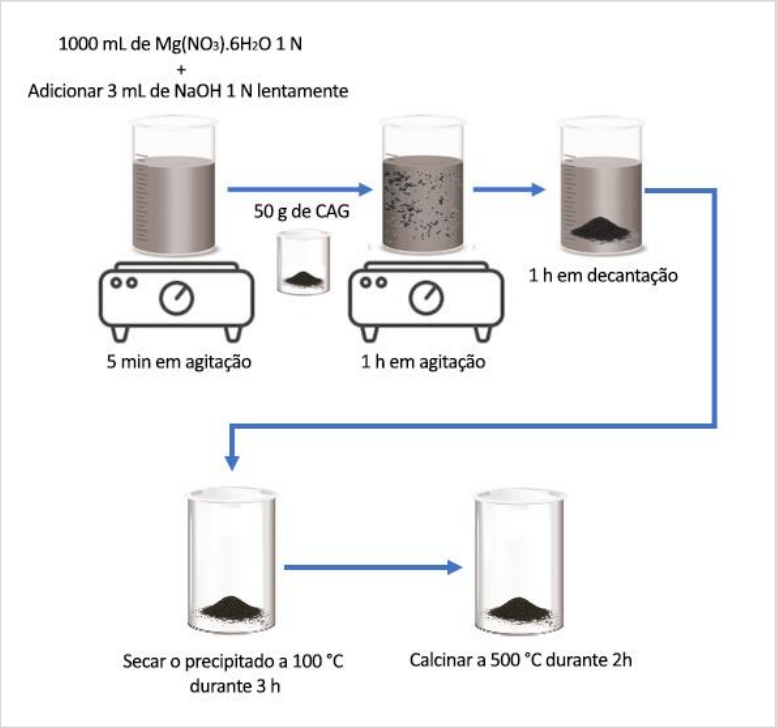
O catalisador utilizado neste trabalho foi preparado conforme metodologia descrita por Moussavi (2014). O método *deep coating* foi utilizado no preparo de MgO suportado em carvão ativado granulado (CAG) da marca Sulfal de granulometria 1,680 x 0,707 mm.

O preparo consistiu na dissolução de 52,55 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ da marca Sigma Aldrich em 1000 mL de água deionizada e 3 mL de NaOH (1N) foi adicionado sob agitação constante a 120 rpm. A solução foi mantida sob agitação durante 5 minutos, tempo suficiente para que fosse formada uma suspensão gelatinosa homogênea de $Mg(OH)_2$, e então foi adiciona 50 g de CAG sob agitação lenta durante uma hora. Essa proporção utilizada equivale a 10 % m/m de Mg/CAG. Por fim a suspensão foi mantida em repouso durante uma hora, permitindo a sedimentação gravitacional da suspensão e o sobrenadante foi descartado.

Para que o magnésio fosse convertido para sua forma de óxido, a massa de CAG coberto com $Mg(OH)_2$ foi seco em temperatura 100 ºC durante 3 horas e depois calcinado a 500 ºC durante 2 horas na presença de ar. A calcinação converte o $Mg(OH)_2$ a

nanocristais de MgO. A **Figura 12** mostra esquematicamente como foi realizado o preparo do catalisador.

Figura 12. Esquema de preparo do catalisador de MgO/CAG.



Para a caracterização do catalisador foram realizadas análise de difração de raios X em um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 com 40 kV de diferença de potencial, 15 mA de corrente e radiação CuKα (λ = 1.54 Å). A abertura do slot DS utilizada foi de 1,25, o feixe percorreu a amostra de catalisador a uma velocidade 1 ° min^{-1}, com passos de 0,02 ° entre 5 ° e 80 ° 2Θ.

A composição química do catalisador foi determinada por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) em um difratômetro modelo Panalytical Magix Fast. As pastilhas fundidas foram preparadas a partir da mistura de 6,0 g de agente de fluxo (99,5% tetraborato de lítio e 0,5% de brometo de lítio) com 0,5 g amostra do catalisador na forma de pó, em um preparador de amostras por fusão Fluxana Vulcan 4MA.

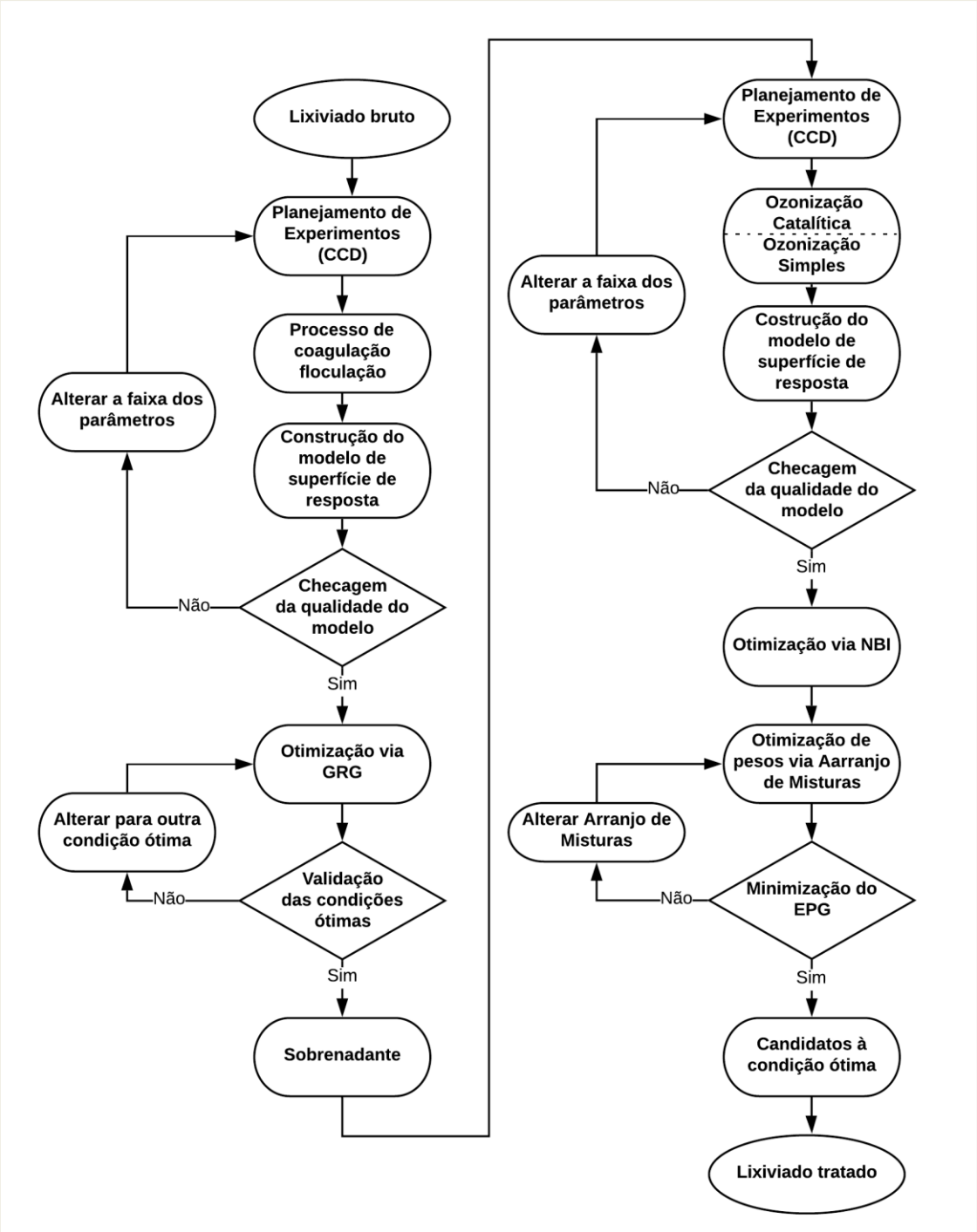
Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV / EDS) foram realizadas em um microscópio Hitachi TM-1000 com ampliação de 1200 vezes.

A área superficial específica, tamanho e volume dos poros do catalisador foram determinados por meio de analisador de adsorção de gás nitrogênio (BELSORP mini II) no método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.7. Planejamento e execução de experimentos

A realização dos experimentos foi atribuída a duas etapas distintas, de forma que a primeira etapa realizada foi o processo de coagulação-floculação e a segunda etapa, a ozonização catalítica. Para melhor compreensão das etapas, a **Figura 13** apresenta um fluxograma com detalhes de cada etapa.

Figura 13. Fluxograma das etapas do processo



Para avaliar as condições de execução dos processos de coagulação-floculação e ozonização simples e catalítica foi empregado o uso de modelagem multivariada e multiobjetivo por meio de *Central Composite Design* (CCD) ou Planejamento Composto Central, em português. Esta metodologia se baseia na Análise Variância (ANOVA) para avaliar como cada um dos parâmetros controlados em cada processo influencia em cada uma das respostas de interesse, e se é possível utilizar os resultados obtidos na criação de um modelo para uma superfície de reposta que torne possível a previsão de uma região onde os parâmetros avaliados maximize ou minimize cada reposta individualmente (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009).

A primeira etapa do processo consta do processo de coagulação-floculação e sedimentação, visando remoção da carga orgânica em termos de DQO. Para isso foi utilizado metodologia de superfície de resposta, com a finalidade de criar um modelo quadrático que possibilitou a otimização a partir do algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) das condições de pH do lixiviado, rotação dos impelidores (em rpm) no Jar test e dosagem de cloreto férrico (em g L^{-1}) aplicado, como apresentado na **Tabela 10**.

Tabela 10. Níveis e fatores avaliados no processo de coagulação-floculação.

Fatores		**Níveis Codificados**				
		-1,68	-1,00	0,00	+1,00	+1,68
	Unidades	**Níveis Reais**				
pH	-	4,32	5,00	6,00	7,00	7,68
Rotação	rpm	43,18	50,00	60,00	70,00	76,82
$FeCl_3$	g L^{-1}	0,33	0,50	0,75	1,00	1,17

Para determinar as condições otimizadas para o processo de coagulação-floculação, foram realizados 20 ensaios, seguindo as etapas de coagulação (mistura rápida), fixada a 100 rpm (Pinto *et al*.. 2019) no tempo de 3 minutos, seguido de agitação lenta a 55 rpm por 10 minutos. A etapa de sedimentação foi de 47 minutos. Após esse período, o sobrenadante foi coletado e armazenado para destinação ao processo de oxidação avançada.

No processo de oxidação avançada, com uso de ozônio molecular e catalisado por MgO/CAG, foi utilizado uma superfície de resposta com dois blocos referentes à ozonização catalítica (utilizando o catalisador MgO/CAG) e ozonização simples (sem catalisador). Para a criação do modelo foram utilizados os fatores pH do lixiviado, rotação

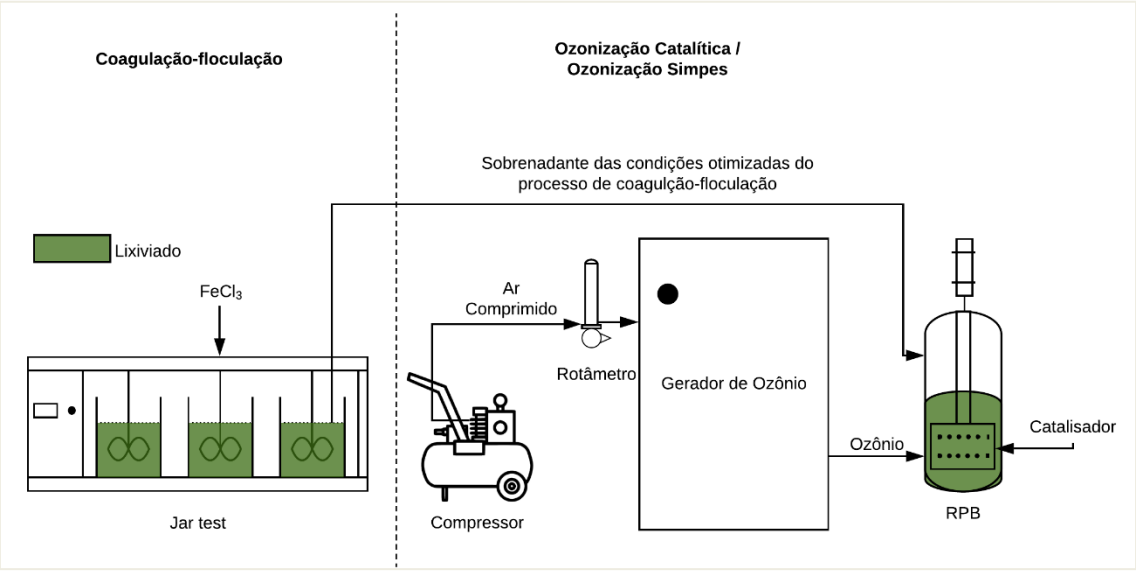
do leito do reator RPB (em rpm) e vazão volumétrica de gás ozônio (em L min^{-1}), em 3 horas de reação, conforme **Tabela 11.**

Tabela 11. Níveis e fatores avaliados no processo de ozonização.

Fatores		**Níveis Codificados**				
		-1,63	-1,00	0,00	+1,00	+1,63
	Unidades	**Níveis Reais**				
pH	-	3,4	4,5	6,2	8,0	9,1
Rotação	rpm	173	300	500	700	826
Vazão de O_3	L min^{-1}	1,0	2,0	3,5	5,0	5,9
Bloco 1	-	Ozonização catalítica				
Bloco 2	-	Ozonização simples				

A **Figura 14** mostra o fluxograma de execução de experimentos realizados neste trabalho, que engloba a parte de coagulação-floculação e ozonização.

Figura 14. Fluxograma de execução de experimentos de coagulação-floculação e ozonização



Para a otimização foi utilizado algoritmo *NBI*, visando simultaneamente a minimização do COT, maximização do CI, minimização do nitrogênio amoniacal e minimização da Abs_{254}. Este último, referente ao comprimento de onda onde absorvem os compostos aromáticos (ALBREKTIENE *et al*., 2012).

4.8. Modelo de otimização híbrida a partir de *NBI* e arranjo de misturas

Um dos grandes problemas em transpor experimentos de escala de bancada para escalas maiores é a variância que pode estar associada ao processo. Portanto, a otimização

de estruturas de média e variância são de importância para verificar se nas condições de operação a variabilidade não extrapola os limites de produção estabelecidos. Neste contexto, a construção da fronteira de Pareto a partir do algoritmo *NBI*, permite um range de condições otimizadas desconsiderando essa variância associada. Todavia, o uso de arranjo de misturas permite determinar qual é o melhor peso referente às condições dos níveis otimizados dos fatores, que conduzem à melhores respostas, porém respeitando a variabilidade do processo via determinação do Erro Padrão Global (EPG), determinado de acordo com a **Equação 8**.

$$EPG = \sum_{i=1}^{m} \left| \frac{y_i^*}{y_i} - 1 \right| \tag{8}$$

Onde y_i^* representa os valores determinados pelo algoritmo *NBI*, e y_i representa os valores alvos definidos pela função utopia (Naves *et al*., 2017). Portanto o problema multiobjetivo foi descrito conforme **Equações 9, 10** e **11**.

$$Min\ EPG$$

$$s.t\ w_1.w_2.w_3 \geq 0{,}05 \tag{9}$$

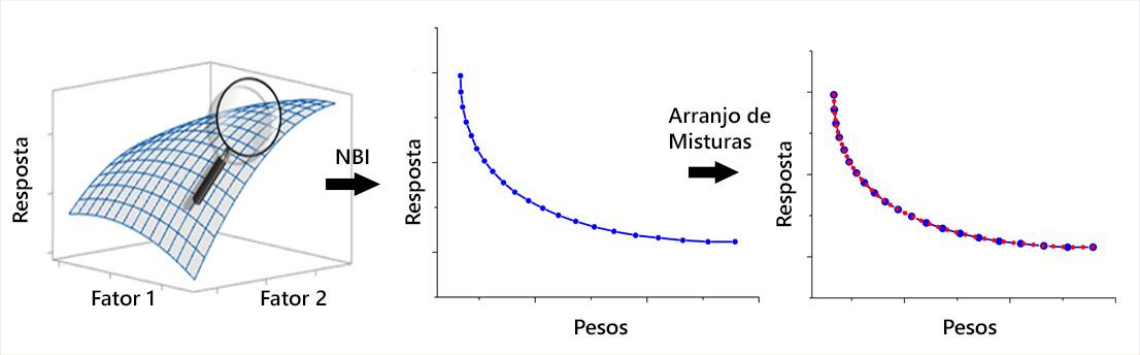
$$w_1.w_2.w_3 \leq 0{,}95 \tag{10}$$

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1 \tag{11}$$

Onde *w* representa os pesos que foram gerados a partir de um arranjo de misturas Simplex Lattice com 3 componentes e grau 8. Com o uso desses pesos que minimizam o EPG, foi possível determinar os pontos de operação do processo de ozonização catalítica.

A **Figura 15,** mostra de maneira resumida como foi realizada a construção do modelo de otimização híbrida. Iniciou-se com a construção da fronteira de Pareto por meio do algoritmo *NBI*, a partir do modelo criado pela superfície de resposta. Em seguida, um arranjo de misturas foi utilizado na geração de pesos, que representaram intervalos entre os pontos avaliados individualmente para as respostas na região de operação otimizada.

Figura 15. Etapas da criação do modelo de otimização híbrida a partir de NBI e arranjo de misturas



4.9. Dimensionamento de unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Não existe uma metodologia específica para o dimensionamento de uma unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário, de modo que o que é feito nos dias atuais é basear os processos de tratamento às normas já existentes para tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e caracterização físico-química similares, como em ETE e estações de tratamento de água (ETA).

As normas ABNT NBR 12209:2011 e NBR 12216/1992 tratam de projetos hidráulico-sanitários de ETE e ETA, respectivamente, onde são especificadas as metodologias necessárias para dimensionamento de equipamentos como tanques de floculação, decantadores, sistemas de agitação e mistura e sistemas de bombeamento, itens essenciais no processo proposto por este presente trabalho.

Contudo, equipamentos como o *RPB*, não dispõem de uma metodologia que especifique como o seu aumento de escala deve ser feito. Dessa forma foi utilizado um procedimento de *scale-up* para processos químicos em estudos de avaliação do ciclo de vida, descrito por Piccinno e colaboradores (2016) e adaptada ao estudo de Qian e colaboradores (2017), onde foi descrito a melhor condição geométrica para o dimensionamento de um *RPB*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Processo de coagulação e floculação

Como já mencionado, a primeira etapa de coagulação foi modelada e otimizada a partir de superfície de resposta *CCD* e algoritmo GRG. A **Tabela 12** mostra as repostas do planejamento experimental para o processo de coagulação-floculação. As respostas referentes à ANOVA para a remoção de DQO estão apresentadas na **Tabela 13**.

Tabela 12. Respostas do planejamento experimental para o processo de coagulação-floculação

pH	Rotação	[$FeCl_3$]	DQO (mg L^{-1})
-1	-1	-1	4580
1	-1	-1	4982
-1	1	-1	4511
1	1	-1	4860
-1	-1	1	4327
1	-1	1	4746
-1	1	1	4403
1	1	1	5070
-1,68	0	0	3556
1,68	0	0	4654
0	-1,68	0	4733
0	1,68	0	4493
0	0	-1,68	5351
0	0	1,68	4946
0	0	0	4688
0	0	0	4867
0	0	0	4684
0	0	0	4748
0	0	0	4840
0	0	0	4933

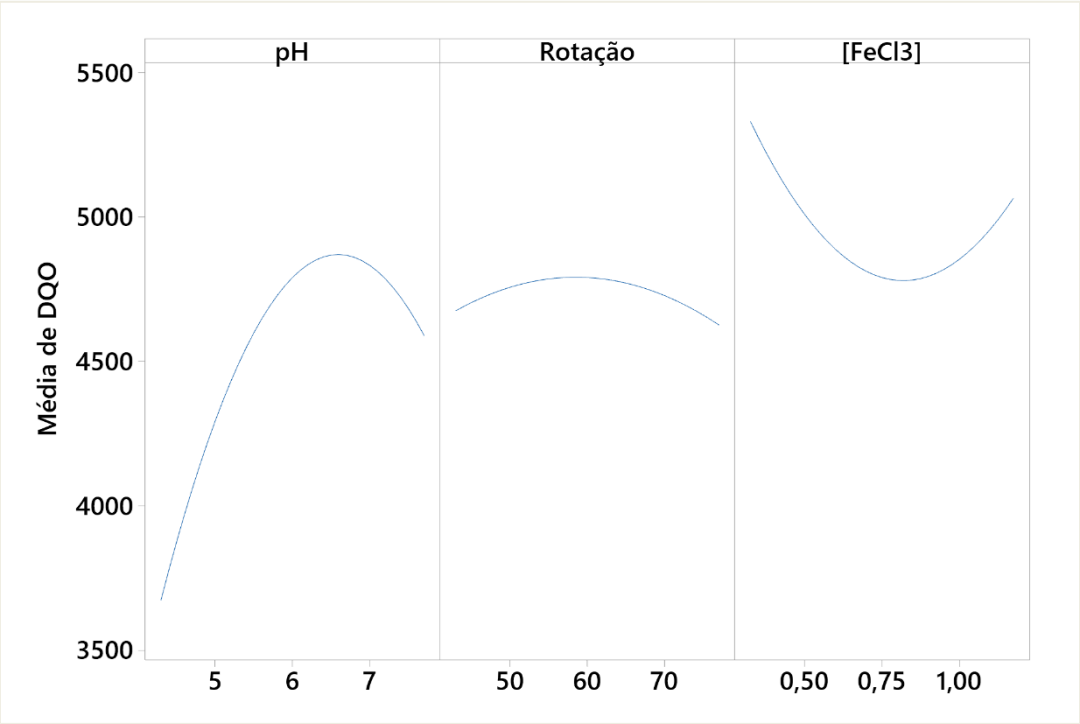
Tabela 13. ANOVA para a remoção de DQO

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-F	Valor-P
Modelo	9	2304564	256063	15,96	0,000
Linear	3	1079714	359905	22,43	0,000
pH	1	993349	993349	61,92	0,000
Rotação	1	2762	2762	0,17	0,687
[$FeCl_3$]	1	83603	83603	5,21	0,046
Quadrático	3	1162454	387485	24,15	0,000
pH*pH	1	748683	748683	46,67	0,000
Rotação*Rotação	1	33652	33652	2,10	0,178
[$FeCl_3$]*[$FeCl_3$]	1	286531	286531	17,86	0,002
Interação com 2 Fatores	3	62396	20799	1,30	0,329
pH* Rotação	1	4734	4734	0,30	0,599
pH*[$FeCl_3$]	1	14062	14062	0,88	0,371
Rotação *[$FeCl_3$]	1	43601	43601	2,72	0,130
Erro	10	160435	16043		
Falta de ajuste	5	108219	21644	2,07	0,221
Erro puro	5	52215	10443	*	*
Total	19	2464999			
R^2_adj = 87,63%					

A partir do modelo ajustado e dos valores de p-value para cada um dos fatores, foi possível concluir que o modelo pode representar de forma fidedigna o processo de coagulação-floculação. O fator rotação, não foi significante para o processo. Isso está relacionado com a grande concentração de coloides presentes no lixiviado, o que leva a uma fácil agregação das partículas para formação dos flocos (Ghernaout, 2017). Isso foi claramente identificado durante a fase de floculação com formação de corpo de fundo de aproximadamente 25% do volume total de lixiviado presente nas cubas do Jar test.

Afim de verificar a influência da retirada da rotação do modelo, foi efetuada uma nova análise da superfície de resposta na ausência desse fator, bem como suas interações. No entanto, não houve um aumento significativo no valor do ajuste do modelo, dessa forma optou-se por mantê-lo no modelo completo. Um estudo mais detalhado do efeito de cada um dos fatores significantes para remoção de DQO foi realizado a partir dos gráficos de efeitos principais, desprezando as interações, visto que não foram significantes, conforme apresentado na **Figura 16**.

Figura 16. Efeitos principais dos fatores: pH; rotação e dosagem de cloreto férrico

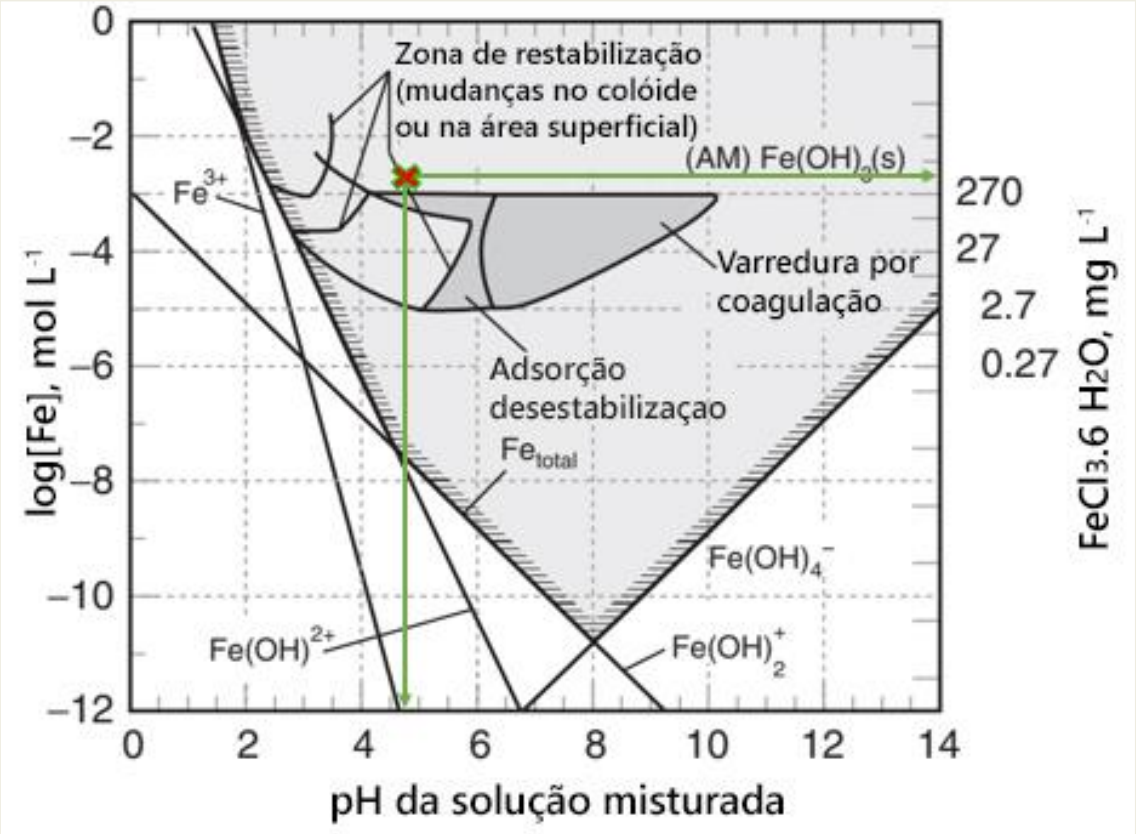


O aumento do pH diminui a efetividade do processo, visto que grande parte dos coloides presentes no meio são superficialmente carregados com cargas negativas (CRITTENDEN *et al.*, 2012), assim como nos resultados obtidos por Benradi e colaborodaores, 2016 e Bogacki e colaboradores, 2019, na medida que o pH foi

aumentado ao utilizar o cloreto férrico como coagulante no lixiviado, menores eficiências na remoção de DQO foram obtidas.

A região de operação para o processo de coagulação-floculação estabelecido neste trabalho, com 0,78 g L^{-1} e 4,7 para a concentração de cloreto férrico hexahidratado e pH encontra-se muito próxima da área delimitada pelas curvas onde acontece o fenômeno denominado *sweep floc* (ou coagulação por varredura), que leva à captura das partículas em suspensão por meio dos precipitados amorfos que são formados quando um coagulante é aplicado no efluente líquido (AHMAD; ISMAIL; BHATIA, 2005; GHERNAOUT; GHERNAOUT, 2012). Esse fato pode ser verificado no diagrama de solubilidade e região de operação para o íon de ferro (III) e cloreto férrico hexahidratado, **Figura 17.**

Figura 17. Diagrama de solubilidade e região de operação típica para o cloreto férrico (Adaptado de CRITTENDEN *et al*., 2012).



O aumento da dosagem de cloreto de ferro III favorece a diminuição da DQO, devido ao aumento da capacidade de estabilização de cargas presentes no meio aquoso. No entanto, dosagens superiores a 0,8 g L^{-1} podem iniciar o processo de repulsão das cargas positivas dos íons de ferro III presentes no meio, impedindo a desestabilização dos

coloides e sua subsequente precipitação. Esse efeito ocorre devido a elevada concentração de íons positivos presentes no meio.

A partir da otimização visando a melhoria na remoção da DQO em função dos níveis dos fatores estudados, foi possível validar o método. Os níveis determinados após a otimização foram: pH = 4,7, $FeCl_3$ = 0,78 g L^{-1} e 55 rpm de rotação. Esses níveis determinados a partir do algoritmo, deveriam levar após a coagulação-floculação-sedimentação à uma DQO de 4130 mg O_2 L^{-1} para o sobrenadante, o que representa uma redução média de 23,8%. Para que seja validado esse valor, foi utilizado o teste estatístico do *Power sample size* para determinar o número de réplicas que deveriam ser realizadas a pra validar o valor com 95% de confiabilidade. Para isso foram necessários a realização de 6 experimentos, realizados nas condições experimentais definidas pelo algoritmo GRG. Após a realização dos experimentos foi efetuado o teste one sample-t para verificar se as médias das DQO são estatisticamente as mesmas que apresentado pelo algoritmo. O teste indicou um valor de p-value para comparação das médias de 0,187 indicando que as médias são iguais, validando assim então o modelo e o algoritmo de otimização.

5.2. Caracterização do catalisador MgO/CAG

A caracterização do catalisador, como já mencionado, foi realizada devido à necessidade de identificar a presença de cristais MgO na superfície ou nos poros do CAG, resultando também na redução do volume de poro da estrutura do catalisador. Dessa forma, a análise de FRX indicou um aumento significativo na porcentagem do elemento magnésio no catalisador quando comparado ao CAG anterior ao processo de impregnação, como mostrado na **Tabela 14.**

Tabela 14. Percentual em massa de elementos presentes no CAG e no MgO/CAG determinadas por FRX.

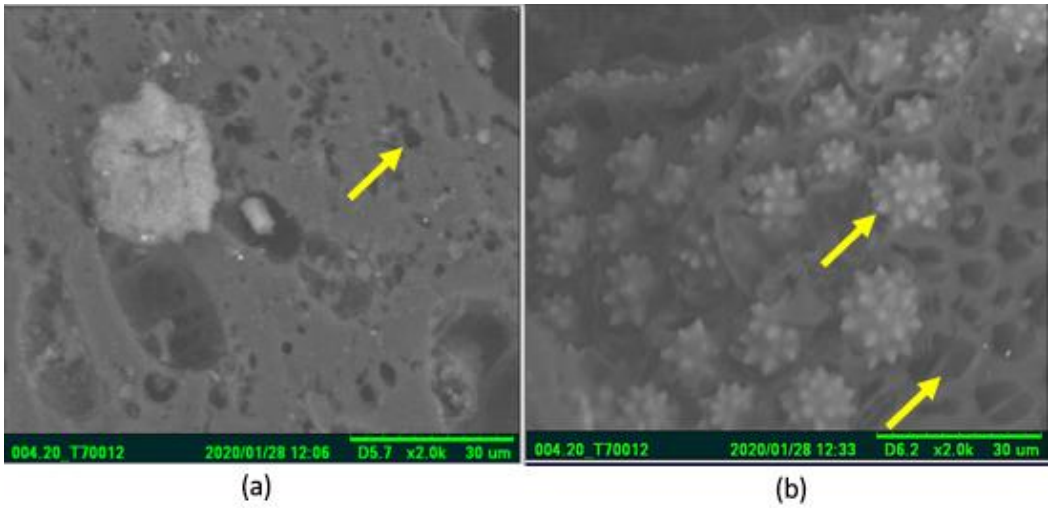
Elemento	**CAG**	**MgO/CAG**
	Massa (%)	**Massa (%)**
C	88,93	81,5
SiO_2	8,238	9,713
MgO	0,511	6,531
K_2O	1,668	1,043
P_2O_5	0,266	0,421
SO_3	0,086	0,347
CaO	0,209	0,221
Fe_2O_3	0,014	0,125
Cl	0,046	0,027
MnO	0,013	0,019

ZnO	0,001	0,008
CuO	0,004	0,006
TeO_2	0,004	0,003
Rb_2O	0,004	0,002
SnO_2	0,003	0,002
Cr_2O_3	0,000	0,001

Apesar do aumento percentual da massa de magnésio no catalisador, ele não comprova definitivamente que houve a formação de MgO na superfície do catalisador. As reações catalíticas ocorrem na superfície do catalisador, o que exige elevada área superficial para que se obtenha alto rendimento e seletividade do produto final. Na **Tabela 14**, somente é possível identificar que após a síntese do catalisador, houve um aumento de 0,5% para 6,5% na massa de MgO presente.

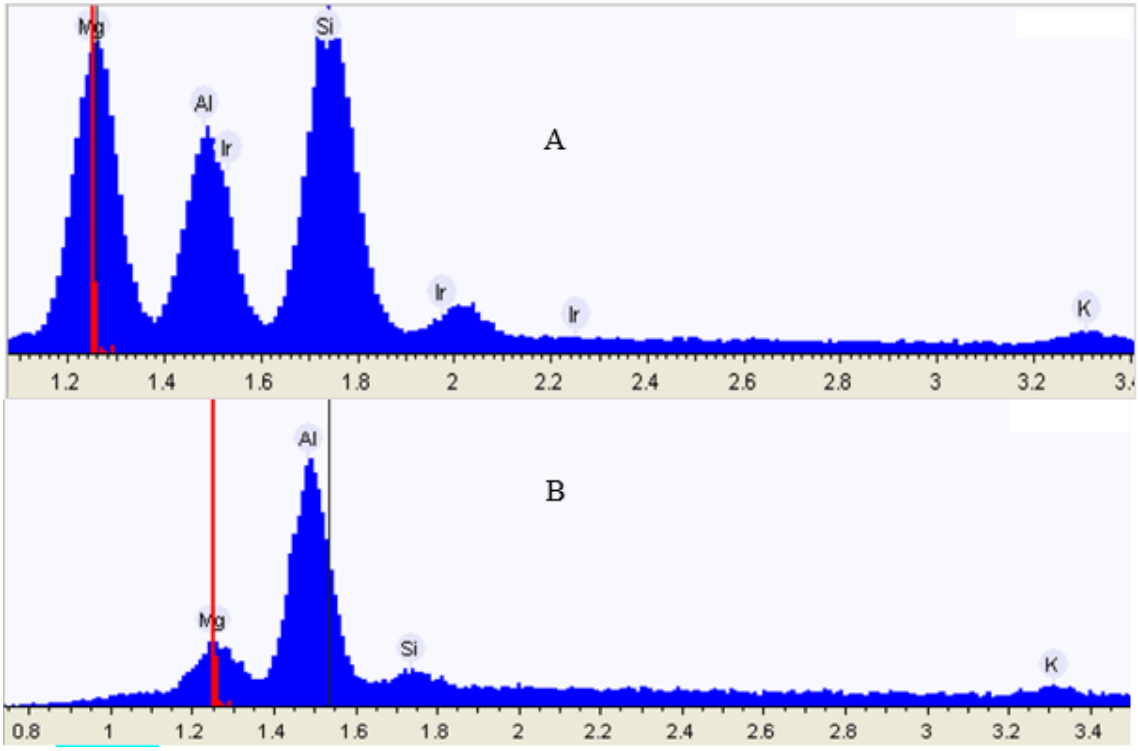
Amostras de CAG e MgO/CAG foram analisadas por meio de MEV para verificar visualmente mudanças na morfologia das superfícies resultantes do processo de síntese do catalisador, conforme a **Figura 18**.

Figura 18. MEV da superfície do CAG (a) e do MgO/CAG (b).



Na **Figura 18**, é possível ver o aumento do número de poros obtido por meio do processo de síntese do catalisador MgO suportado em CAG, além da formação de nanocristais de MgO na superfície do CAG. O aumento da porosidade também foi evidenciado pela análise de área superficial BET, devido à calcinação na ausência de oxigênio. A efetividade do preparo do catalisador foi verificada por meio da análise em EDS, como mostrado na **Figura 19**.

Figura 19. Picos do elemento magnésio obtidos por EDS na superfície de MgO/CAG (a) e do CAG (b).



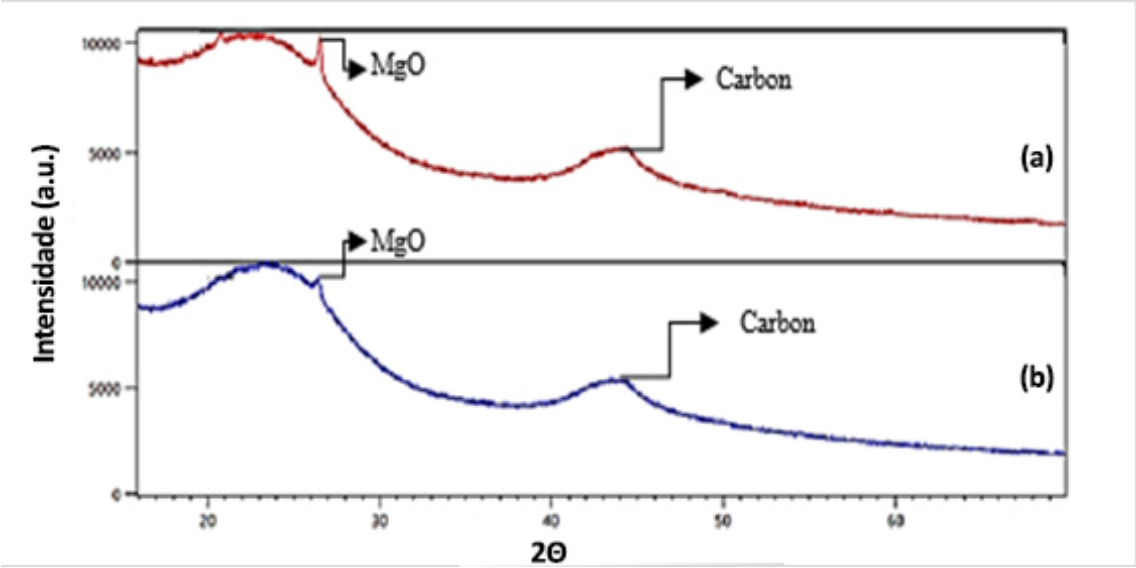
A análise por meio de EDS**,** mostrou que houve um aumento na porcentagem de magnésio presente na superfície do CAG após o processo de impregnação do catalisador. Por meio de EDS, também foi possível estimar a composição do CAG e do catalisador nele suportado, conforme **Tabela 15**.

Tabela 15. Composição do CAG antes e após a síntese do catalisador.

Elemento	**Massa em CAG (%)**	**Massa em MgO/CAG (%)**
Mg	13,7	24,8
Si	11,9	37,4
K	4,3	1,8
Ir	0,0	15,1

Na comparação dos padrões de DRX, como mostra a **Figura 20**, o pico com 2Θ igual a 26,4 teve sua intensidade de absorbância aumentada após o MgO ser suportado em CAG. O pico com 2Θ igual a 44,6 é atribuído ao carbono amorfo. Esses resultados estão em acordo com os padrões fornecidos pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (45–0946) (DATA, 1999).

Figura 20. Difratogramas para MgO/CAG (a) e CAG (b).



A redução do volume dos poros do CAG após a impregnação com MgO também foi verificada por Mohandes *et al*., (2010) e pode ser atribuída pelo cobrimento de MgO na superfície do carvão ativado, o qual foi mais precisamente visualizado por meio de MEV, onde foi verificado a presença de nanocristais de MgO nos poros do material (MOUSSAVI; AGHAPOUR; YAGHMAEIAN, 2014). O volume total de poros, determinado por meio de BET foi reduzido de 630 cm^3 g^{-1} no CAG para 502 cm^3 g^{-1} no MgO/CAG, levando a um aumento de área superficial de 727 m^2 g^{-1} para 1125 m^2 g^{-1}, respectivamente.

Todas discussões sobre as caracterizações do catalisador neste trabalho, mostraram que a preparação do catalisador foi eficiente, com a presença de cristais de MgO, o que favorece a formação de radicais hidroxila, beneficiando a reação de processo oxidativo avançado, pelo fato de sua cinética ser preponderante em relação à cinética do ozônio molecular, com potencial de oxidação inferior ao radical hidroxila (MOHANDES; DAVAR; SALAVATI-NIASARI, 2010). A eficiência do catalisador na degradação de matéria orgânica em lixiviado de aterro sanitário, foi realizada a partir da análise de superfície de resposta que descreve como o mecanismo é favorecido, conforme evidenciado pelos dados experimentais.

5.3. Ozonização catalítica

Após a realização dos experimentos de coagulação e preparação do catalisador, o sobrenadante dos experimentos realizados de coagulação nas condições otimizadas foi direcionado para o reator *RPB*. O planejamento experimental utilizado para o processo de ozonização e suas respectivas respostas estão dispostos na **Tabela 16**.

Tabela 16. Respostas do planejamento experimental para o processo de ozonização catalítica / ozonização simples

Blocos	pH	Rotação	Vazão de O_3	COT (mg L^{-1})	CI (mg L^{-1})	Abs_{254}	N-NH_3 (mg L^{-1})
2	0	0	-1,63	759,0	12,1	3,6	45,1
2	-1,63	0	0	637,1	10,2	4,0	39,5
2	0	-1,63	0	839,1	13,4	3,2	53,1
2	0	1,63	0	797,3	12,7	2,8	49,4
2	0	0	0	773,9	12,4	2,8	48,9
2	0	0	0	768,4	12,3	2,9	48,9
2	0	0	1,63	736,8	11,8	2,6	44,4
2	1,63	0	0	802,3	12,8	3,1	50,7
1	0	0	0	835,0	13,3	4,2	58,5
1	1	-1	1	884,3	14,1	4,0	59,0
1	1	1	-1	892,7	14,3	3,9	61,0
1	0	0	0	840,3	13,4	4,9	59,1
1	1	1	-1	787,1	12,6	6,3	52,6
1	1	1	1	746,7	11,9	5,2	53,5
1	1	1	1	798,7	12,8	3,6	53,6
1	1	-1	1	801,2	12,8	3,9	55,3
1	0	0	0	843,2	13,5	4,9	59,9
1	1	-1	-1	732,2	11,7	5,3	53,0
1	1	-1	-1	896,2	14,3	4,3	61,9
1	0	0	0	847,8	13,5	4,8	60,9

As **Tabelas 17, 18, 19 e 20** apresentam as análises de variância para todas as respostas analisadas. A partir da análise de variância, foi possível verificar que o bloco influenciou diretamente em todas as respostas estudadas, visto que o valor de p-value foi menor que o nível de significância de 5%. Portanto, o catalisador se mostrou eficiente, quando comparada a ozonização sem a presença desse insumo.

Tabela 17. ANOVA para Carbono Orgânico Total (COT).

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	10	74585,2	7458,5	173,79	0,000
Blocos	1	17979,7	17979,7	418,95	0,000
Linear	3	36930,8	12310,3	286,85	0,000
pH	1	34116,0	34116,0	794,95	0,000
Rotação	1	1848,6	1848,6	43,07	0,000
Vazão de O_3	1	966,2	966,2	22,51	0,001
Quadrático	3	11825,7	3941,9	91,85	0,000
pH*pH	1	6677,0	6677,0	155,58	0,000
Rotação*Rotação	1	2758,8	2758,8	64,28	0,000
Vazão de O_3* Vazão de O_3	1	1873,4	1873,4	43,65	0,000
Interação com dois fatores	3	7848,9	2616,3	60,96	0,000
pH*Rotação	1	1002,4	1002,4	23,36	0,001
pH* Vazão de O_3	1	2263,6	2263,6	52,75	0,000
Rotação* Vazão de O_3	1	4582,9	4582,9	106,79	0,000
Erro	9	386,2	42,9		
Falta de ajuste	5	284,8	57,0	2,25	0,226
Erro puro	4	101,4	25,4		
Total	19	74971,4			
R^2_adj = 98,91%					

Tabela 18. ANOVA para Carbono Inorgânico (CI).

Fonte	GL	SQ (Aj,)	QM (Aj,)	Valor F	Valor-P
Modelo	10	19,0139	1,90139	173,79	0,000
Blocos	1	4,5836	4,58356	418,95	0,000
Linear	3	9,4147	3,13825	286,85	0,000
pH	1	8,6972	8,69716	794,95	0,000
Rotação	1	0,4713	0,47126	43,07	0,000
Vazão de O_3	1	0,2463	0,24632	22,51	0,001
Quadrático	3	3,0147	1,00490	91,85	0,000
pH*pH	1	1,7022	1,70216	155,58	0,000
Rotação*Rotação	1	0,7033	0,70331	64,28	0,000
Vazão de O_3* Vazão de O_3	1	0,4776	0,47758	43,65	0,000
Interação com dois fatores	3	2,0009	0,66697	60,96	0,000
pH*Rotação	1	0,2555	0,25554	23,36	0,001
pH* Vazão de O_3	1	0,5771	0,57706	52,75	0,000
Rotação* Vazão de O_3	1	1,1683	1,16832	106,79	0,000
Erro	9	0,0985	0,01094		
Falta de ajuste	5	0,0726	0,01452	2,25	0,226
Erro puro	4	0,0259	0,00646		
Total	19	19,1124			
R^2_adj = 98,91%					

Tabela 19. ANOVA para Abs254.

Fonte	GL	SQ (Aj,)	QM (Aj,)	Valor F	Valor-P
Modelo	10	17,2322	1,7232	11,24	0,001
Blocos	1	10,2771	10,2771	67,01	0,000
Linear	3	4,8471	1,6157	10,54	0,003
pH	1	3,0847	3,0847	20,11	0,002
Rotação	1	0,0609	0,0609	0,40	0,544
Vazão de O_3	1	1,7015	1,7015	11,09	0,009
Quadrático	3	0,3453	0,1151	0,75	0,549
pH*pH	1	0,2683	0,2683	1,75	0,219
Rotação*Rotação	1	0,0435	0,0435	0,28	0,607
Vazão de O_3* Vazão de O_3	1	0,0115	0,0115	0,07	0,791
Interação com dois fatores	3	1,7628	0,5876	3,83	0,051
pH*Rotação	1	1,2573	1,2573	8,20	0,019
pH* Vazão de O_3	1	0,4981	0,4981	3,25	0,105
Rotação* Vazão de O_3	1	0,0074	0,0074	0,05	0,831
Erro	9	1,3802	0,1534		
Falta de ajuste	5	1,0239	0,2048	2,30	0,220
Erro puro	4	0,3563	0,0891		
Total	19	18,6125			
R^2_adj = 98,91%					

Tabela 20. ANOVA para N-NH_3.

Fonte	GL	SQ (Aj,)	QM (Aj,)	Valor F	Valor-P
Modelo	10	718,589	71,859	70,88	0,000
Blocos	1	465,337	465,337	459,00	0,000
Linear	3	137,437	45,812	45,19	0,000
pH	1	116,520	116,520	114,93	0,000
Rotação	1	15,658	15,658	15,44	0,003
Vazão de O_3	1	5,260	5,260	5,19	0,049
Quadrático	3	86,298	28,766	28,37	0,000
pH*pH	1	38,027	38,027	37,51	0,000
Rotação*Rotação	1	4,618	4,618	4,56	0,062
Vazão de O_3* Vazão de O_3	1	44,643	44,643	44,04	0,000
Interação com dois fatores	3	29,516	9,839	9,70	0,004
pH*Rotação	1	2,139	2,139	2,11	0,180
pH* Vazão de O_3	1	23,009	23,009	22,70	0,001
Rotação* Vazão de O_3	1	4,368	4,368	4,31	0,068
Erro	9	9,124	1,014		
Falta de ajuste	5	5,781	1,156	1,38	0,388
Erro puro	4	3,343	0,836		
Total	19	727,713			
R^2_adj = 98,91%					

As **Figuras 21**, e **22** mostram os gráficos de efeitos principais e os gráficos de interações entre os fatores para o COT.

Figura 21. Gráficos de efeitos principais para COT

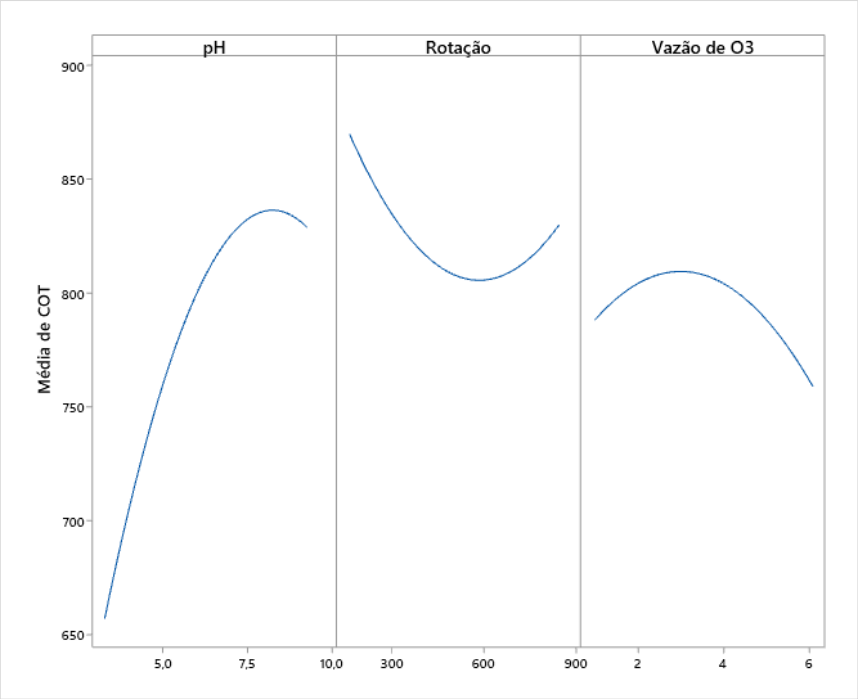
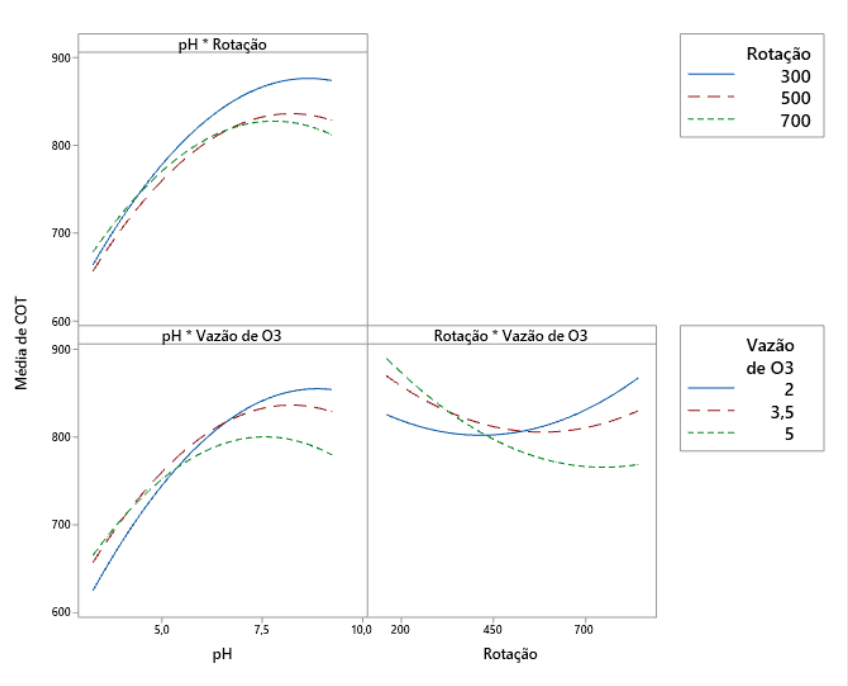


Figura 22. Gráficos de interações para COT



O efeito do pH da solução na protonação ou desprotonação na superfície do catalisador é um conceito já bem fomentado e pode ser apresentado segundo as **Equações 12** e **13**.

$$MOH + H^+ \rightarrow MOH_2{}^+ (pH < p_{IE}) \quad (12)$$

$$MOH + OH^- \rightarrow MO^- + H_2O \ (pH > p_{IE}) \quad (13)$$

O ponto isoelétrico p_{IE} do catalisador MgO/CAG é próximo de 11 (WANG *et al*., 2017). A partir da **Figura 21**, é possível verificar que os menores valores de COT se encontram abaixo do ponto isoelétrico, ou seja, de forma que a superfície do catalisador esteja carregada positivamente. O caráter de ácido fraco do fenol, principal constituinte das substancias húmicas e fúlvicas presentes no lixiviado, produz ânions em solução a partir da reação de hidrólise, o que favorece a adsorção do fenol na superfície do catalisador com aumento da entropia do sistema do ozônio com a superfície aumentando assim a degradação da matéria orgânica (WANG *et al*., 2017). O aumento do pH, com um ponto de inflexão muito próximo do ponto isoelétrico do catalisador, aumenta a concentração de hidroxilas na superfície do catalisador, que apesar de repelirem as moléculas de fenol, favorecem a reação indireta do ozônio para produção de radicais hidroxila, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio ozônio.

O efeito da rotação na redução do COT pode ser verificado a partir da **Figura 22**. O aumento da rotação favoreceu a transferência de massa do ozônio molecular na superfície do catalisador. No entanto, o aumento da rotação tem uma relação direta com o diâmetro e a altura do reator, de forma que reatores com agitação de bancada com volumes menores, podem aumentar o efeito do vórtice no interior, reduzindo a transferência de massa por meio da formação de filme muito fino na superfície do catalisador.

O aumento do fluxo de gás na entrada do reator, favorece a concentração de ozônio que passa através do volume de controle do reator. No entanto, pode ser verificado nos gráficos de interações entre os fatores que o aumento da rotação em um fluxo muito baixo, favorece a saída do ozônio absorvido no meio. Para a remoção de N-NH_3 do meio, **Figuras 23** e **24**, o aumento do pH diminui a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, visto que o equilíbrio é deslocado para esquerda conforme a **Equação 14.**

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4{}^+ + OH^- \quad (14)$$

Ainda o aumento da rotação favorece consideravelmente a redução de nitrogênio amoniacal, fato que está diretamente relacionado com a transferência de massa, como em processos *air-stripping* (DE ALMEIDA *et al*., 2019).

Figura 23. Gráficos de efeitos principais para N-NH_3

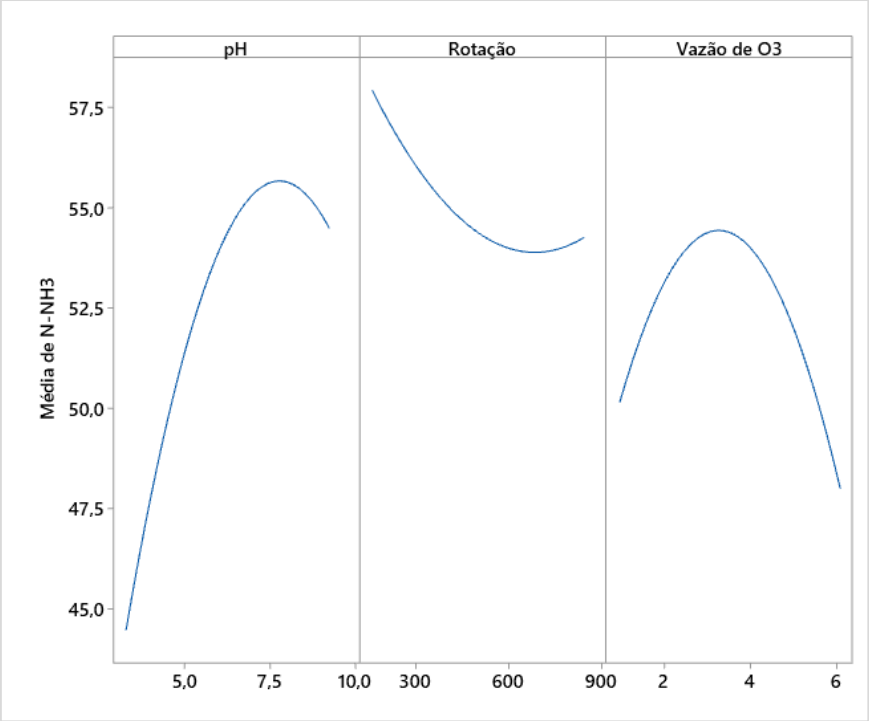
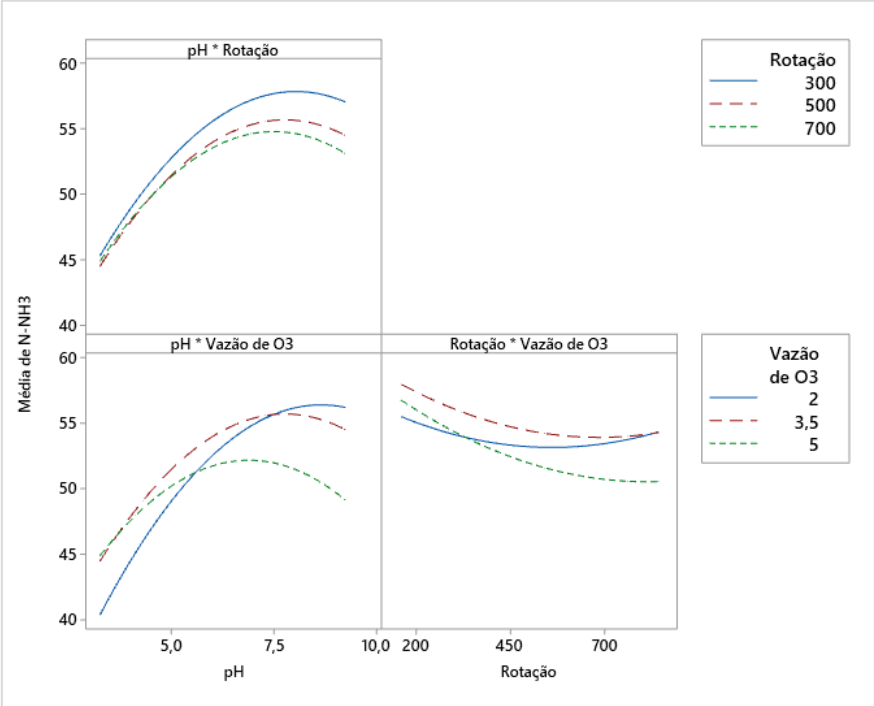


Figura 24. Gráficos de interações para N-NH_3



As **Figura 25** e **26**, apresentam respectivamente os gráficos de efeitos principais e interações para Abs_{254}, e nelas foi observado que o aumento do pH favorece a geração de radicais hidroxilas, verificada com a diminuição do valor da. O aumento da vazão de ozônio favorece de forma quase linear e inversamente proporcional à redução da

absorbância, devido a maior disponibilidade de ozônio no meio para oxidação dos compostos aromáticos.

Figura 25. Gráficos de efeitos principais para Abs_{254}

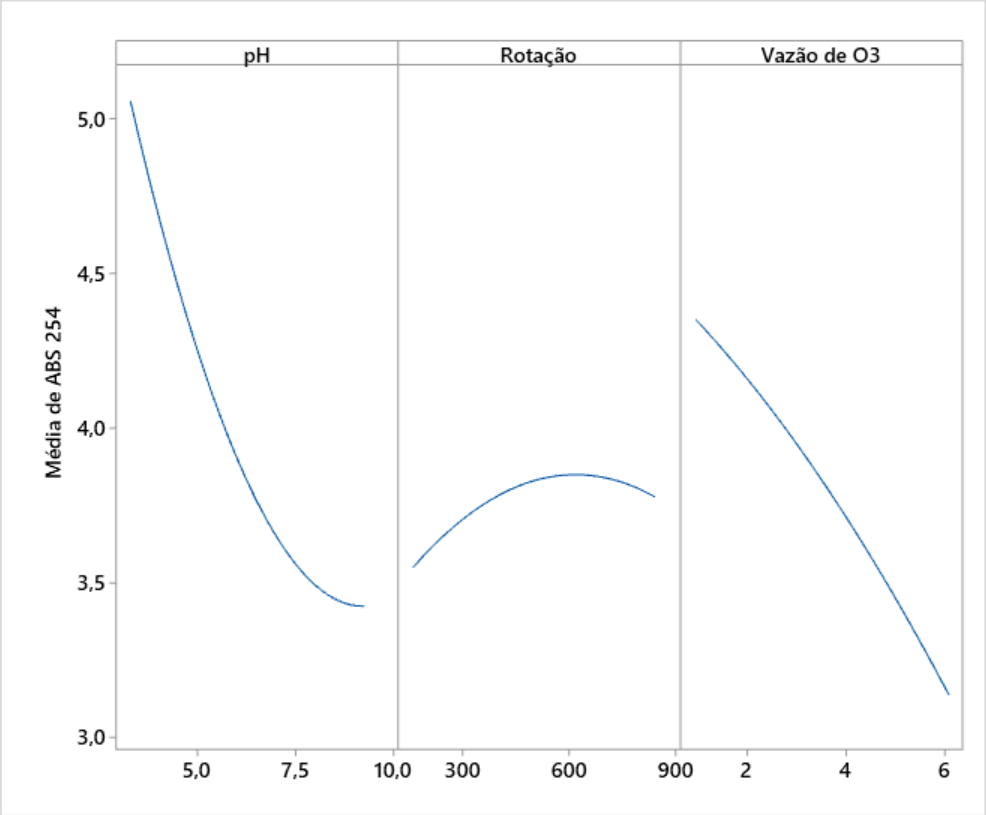
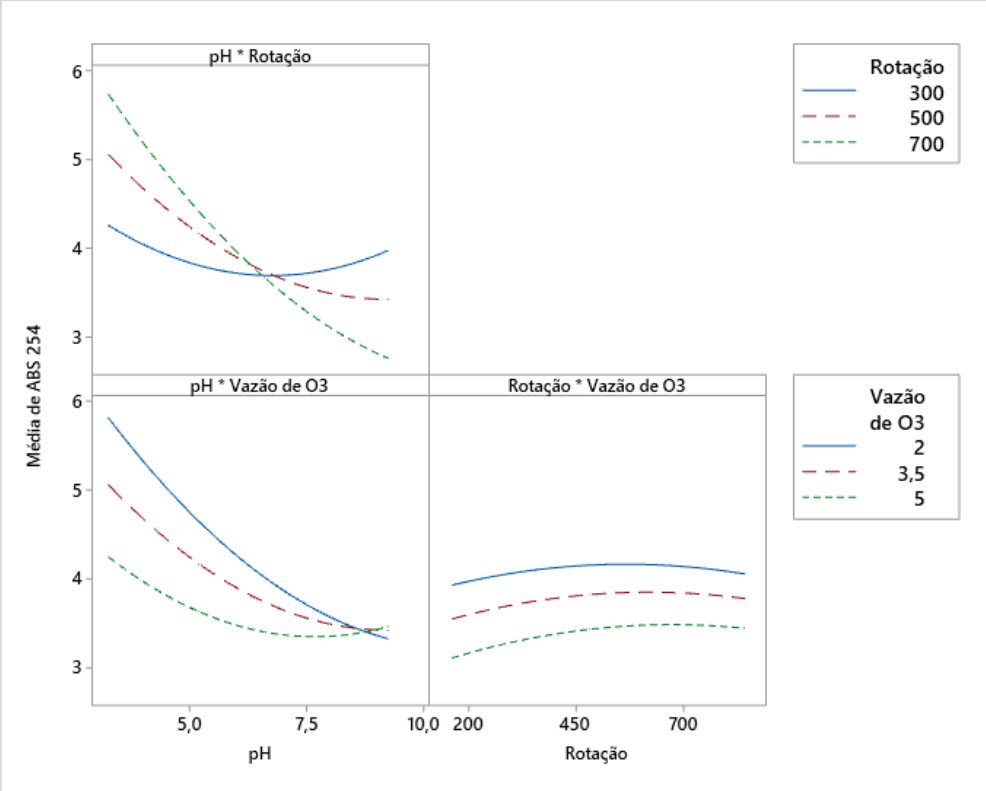


Figura 26. Gráficos de interações para Abs_{254}



Na interação entre pH e rotação, a única significante para a diminuição do parâmetro Abs_{254}, é possível identificar que em pH's mais baixos, rotações menores favorecem a sua redução. Isso porque, em pH's mais baixos, há uma elevada concentração de ozônio disponível no meio, o que favorece a oxidação via mecanismo direto. Portanto, o aumento da rotação, pode favorecer a saída de ozônio presente no meio na forma de gás. Ao par que, em pH mais elevados, a reação indireta é favorecida para formação de radicais hidroxila. Neste contexto, o aumento da rotação favorece a transferência de massa do ozônio para meio aquoso, o que diretamente favorece a formação de radicais hidroxilas, diminuindo a disponibilidade de ozônio molecular no meio.

No parâmetro CI, **Figuras 27** e **28**, o seu aumento pode estar relacionado a degradação dos compostos orgânicos até a mineralização. Dessa forma, o aumento do pH favorece esse aumento, visto a oxidação da matéria orgânica ocorrer via radicais hidroxilas.

Figura 27. Gráficos de efeitos principais para CI

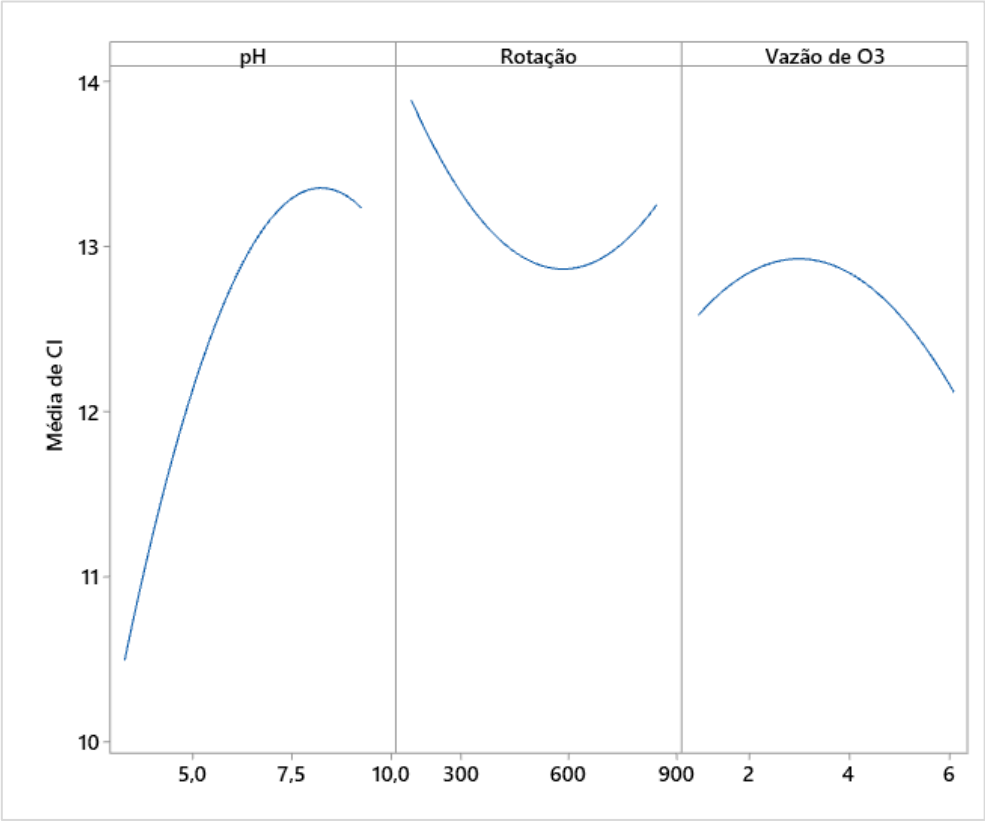
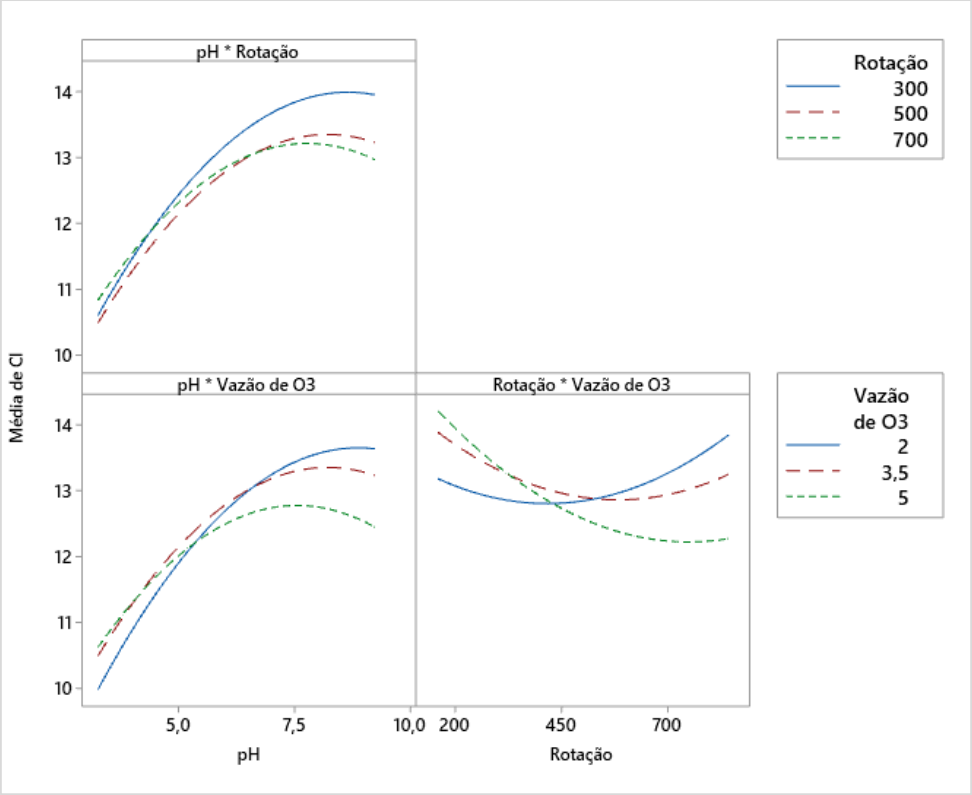


Figura 28. Gráficos de interações para CI



Com as quatro respostas que foram levantadas para serem avaliadas neste trabalho, cada uma com suas características peculiares conforme discutido na relação de cada uma com os efeitos principais dos fatores e suas interações, a otimização concomitante para todas essas respostas torna-se uma necessidade. Um problema *Trade-off* pode ser criado quando otimizamos pares de respostas, o que não seria muito interessante, pois não seria possível detectar a influência das respostas em determinadas condições experimentais específicas. Sendo assim, as respostas foram otimizadas de forma concomitante utilizando algoritmo *NBI* (DAS; DENNIS, 1998b).

5.4. Otimização multiobjetivo e multivariada

Utilizando as quatro respostas bem como os modelos gerados a partir da superfície de resposta, foi possível utilizar o algoritmo *NBI* para otimização simultânea (PINTO *et al.*, 2019). A **Tabela 19**, apresenta os dados de cada uma das respostas otimizadas bem como cada uma das condições experimentais dos fatores e os pesos, que foram gerados a partir de um arranjo de mistura do tipo Lattice com quatro componentes e grau cinco.

Tabela 21. Dados otimizados *NBI* para respostas, níveis otimizados e pesos Simplex Lattice.

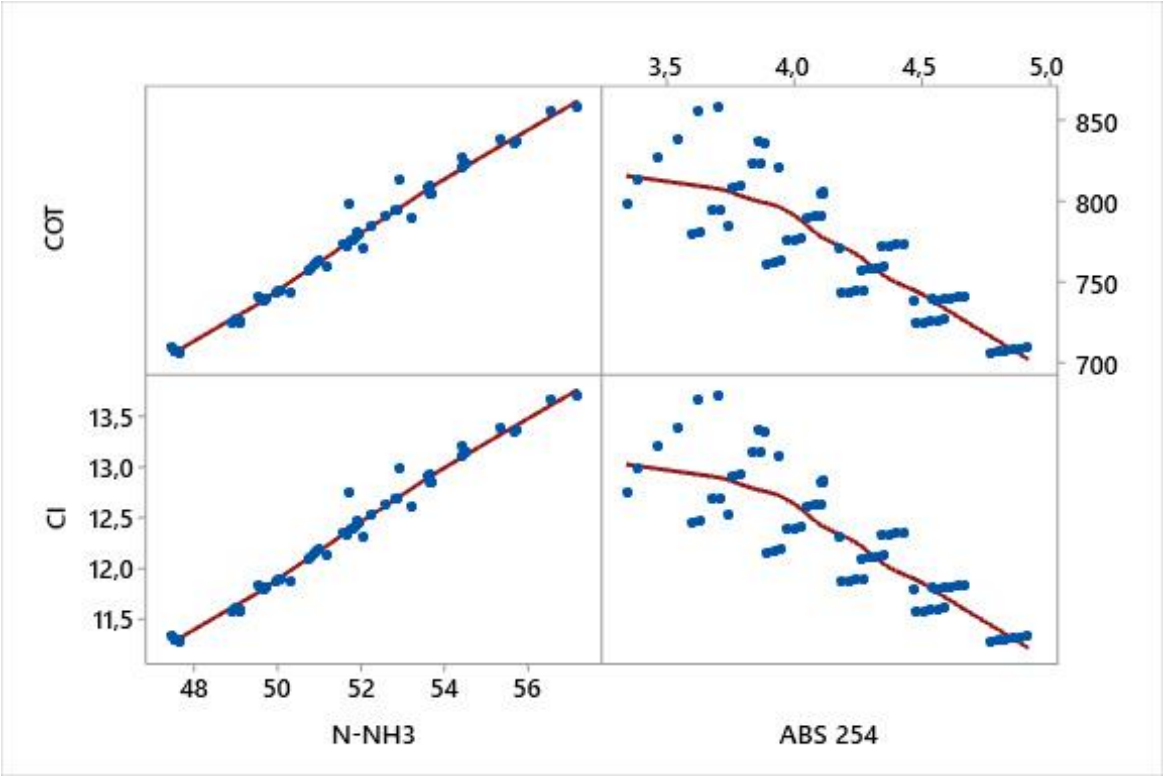
COT	CI	Abs_{254}	N-NH3	pH	Rotação	Vazão de O_3	β1	β2	β3	β4
739,60	11,81	4,54	49,71	5,03	648,87	4,02	0,125	0,125	0,125	0,625
784,43	12,52	3,74	52,23	6,31	725,73	4,38	0,125	0,125	0,625	0,125
820,45	13,10	3,93	54,44	6,72	585,57	2,58	0,125	0,625	0,125	0,125
737,92	11,78	4,47	49,65	5,04	640,83	4,15	0,625	0,125	0,125	0,125
770,60	12,30	4,17	52,03	5,62	517,12	3,54	0,250	0,250	0,250	0,250
708,60	11,31	4,91	47,42	4,72	503,08	2,79	0,000	0,000	0,000	1,000
726,53	11,60	4,59	48,99	4,83	607,67	3,99	0,000	0,000	0,200	0,800
744,47	11,89	4,27	50,04	5,24	650,76	4,40	0,000	0,000	0,400	0,600
762,40	12,17	3,95	50,97	5,78	687,03	4,59	0,000	0,000	0,600	0,400
780,33	12,46	3,62	51,90	6,43	711,73	4,57	0,000	0,000	0,800	0,200
798,27	12,75	3,34	51,71	7,65	504,75	5,04	0,000	0,000	1,000	0,000
740,94	11,83	4,67	49,49	5,23	496,66	2,59	0,000	0,200	0,000	0,800
758,87	12,12	4,35	51,18	5,40	529,79	3,39	0,000	0,200	0,200	0,600
776,81	12,40	4,02	51,84	5,88	721,56	4,23	0,000	0,200	0,400	0,400
794,74	12,69	3,70	52,84	6,46	739,15	4,17	0,000	0,200	0,600	0,200
812,68	12,98	3,38	52,92	6,97	423,67	5,02	0,000	0,200	0,800	0,000
773,28	12,35	4,43	51,55	5,75	518,61	2,54	0,000	0,400	0,000	0,600
791,22	12,63	4,10	52,59	5,96	741,20	3,83	0,000	0,400	0,200	0,400
809,15	12,92	3,78	53,62	6,48	753,37	3,75	0,000	0,400	0,400	0,200
827,08	13,21	3,46	54,43	8,34	486,90	4,02	0,000	0,400	0,600	0,000
805,62	12,86	4,11	53,62	6,44	512,58	2,38	0,000	0,600	0,000	0,400
823,56	13,15	3,86	54,48	6,69	666,20	2,90	0,000	0,600	0,200	0,200

838,29	13,38	3,54	55,34	8,36	452,58	3,78	0,000	0,600	0,400	0,000
835,77	13,34	3,88	55,69	7,33	393,37	1,97	0,000	0,800	0,000	0,200
855,90	13,67	3,62	56,55	7,51	336,69	4,02	0,000	0,800	0,200	0,000
858,56	13,71	3,70	57,19	8,15	380,85	3,11	0,000	1,000	0,000	0,000
707,92	11,30	4,88	47,45	4,71	496,69	2,83	0,200	0,000	0,000	0,800
725,86	11,59	4,56	49,08	4,85	522,30	3,56	0,200	0,000	0,200	0,600
743,79	11,88	4,24	49,99	5,24	646,43	4,44	0,200	0,000	0,400	0,400
761,73	12,16	3,92	50,91	5,80	683,37	4,63	0,200	0,000	0,600	0,200
779,66	12,45	3,60	51,92	6,18	528,93	4,77	0,200	0,000	0,800	0,000
740,27	11,82	4,64	49,52	5,22	484,01	2,60	0,200	0,200	0,000	0,600
758,20	12,11	4,32	50,79	5,40	690,44	4,15	0,200	0,200	0,200	0,400
776,13	12,39	4,00	51,80	5,90	719,77	4,27	0,200	0,200	0,400	0,200
794,07	12,68	3,67	52,79	6,49	737,16	4,21	0,200	0,200	0,600	0,000
772,61	12,34	4,40	51,59	5,77	491,48	2,48	0,200	0,400	0,000	0,400
790,54	12,62	4,08	52,57	5,98	740,66	3,88	0,200	0,400	0,200	0,200
808,48	12,91	3,75	53,60	6,51	752,53	3,80	0,200	0,400	0,400	0,000
804,95	12,85	4,11	53,66	6,47	471,97	2,27	0,200	0,600	0,000	0,200
822,88	13,14	3,83	54,51	6,71	665,82	2,99	0,200	0,600	0,200	0,000
837,29	13,37	3,85	55,72	7,40	407,77	1,96	0,200	0,800	0,000	0,000
707,25	11,29	4,86	47,49	4,69	491,30	2,89	0,400	0,000	0,000	0,600
725,19	11,58	4,53	48,95	4,83	597,60	4,08	0,400	0,000	0,200	0,400
743,12	11,87	4,21	49,95	5,25	641,68	4,49	0,400	0,000	0,400	0,200
761,05	12,15	3,89	50,85	5,81	679,39	4,68	0,400	0,000	0,600	0,000
739,59	11,81	4,61	49,55	5,22	471,82	2,63	0,400	0,200	0,000	0,400
757,53	12,10	4,29	50,76	5,41	688,29	4,21	0,400	0,200	0,200	0,200
775,46	12,38	3,97	51,76	5,92	717,82	4,32	0,400	0,200	0,400	0,000
771,93	12,33	4,37	51,62	5,79	463,44	2,43	0,400	0,400	0,000	0,200
789,87	12,61	4,05	53,22	6,03	520,07	3,38	0,400	0,400	0,200	0,000

804,28	12,84	4,11	53,69	6,49	430,05	2,17	0,400	0,600	0,000	0,000
706,58	11,28	4,83	47,52	4,67	487,32	2,96	0,600	0,000	0,000	0,400
724,51	11,57	4,50	49,05	4,82	512,20	3,67	0,600	0,000	0,200	0,200
742,45	11,85	4,18	50,28	5,09	488,36	4,00	0,600	0,000	0,400	0,000
738,92	11,80	4,58	49,59	5,21	460,39	2,66	0,600	0,200	0,000	0,200
756,85	12,08	4,26	50,73	5,42	685,93	4,26	0,600	0,200	0,200	0,000
771,26	12,31	4,34	51,66	5,58	645,37	3,61	0,600	0,400	0,000	0,000
705,90	11,27	4,80	47,62	4,60	508,79	3,26	0,800	0,000	0,000	0,200
723,84	11,56	4,48	48,90	4,82	585,16	4,16	0,800	0,000	0,200	0,000
738,25	11,79	4,55	49,63	5,01	645,38	4,01	0,800	0,200	0,000	0,000
705,23	11,26	4,77	47,59	4,61	487,23	3,17	1,000	0,000	0,000	0,000
738,25	11,79	4,55	49,63	5,01	645,38	4,01	0,800	0,200	0,000	0,000

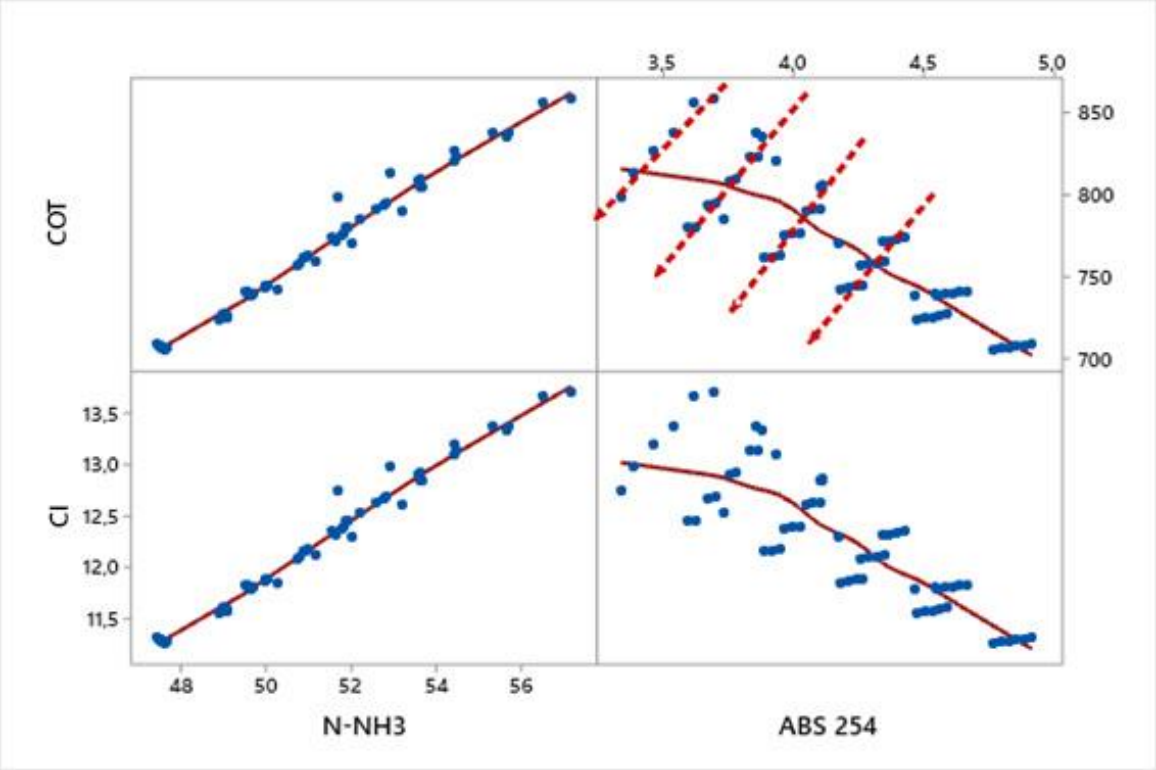
A partir das respostas otimizadas, foi possível a construção de gráficos de matrizes para o conjunto de nuvem de pontos, conforme apresenta a **Figura 29.**

Figura 29. Nuvem de pontos para as respostas otimizadas simultaneamente.



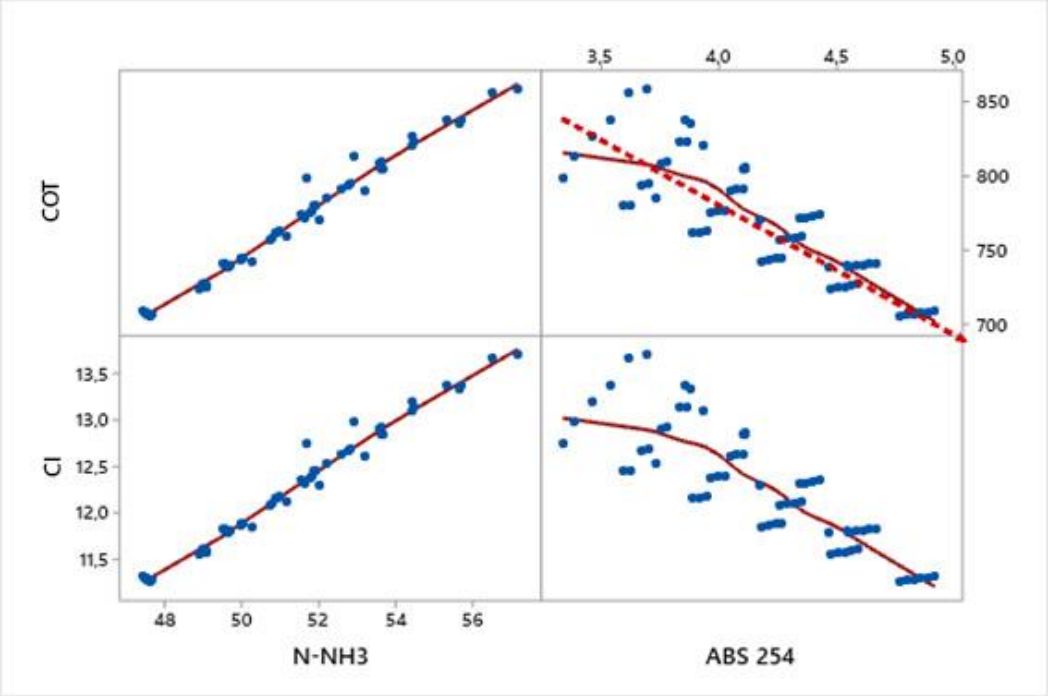
A partir das nuvens de pontos, é possível verificar fronteiras de Pareto traçadas como melhor adequação aos pontos. A relação entre COT e CI são facilmente verificadas devido à linearidade entre ambas as respostas. No entanto, os gráficos referentes a Abs_{254} apresentam um comportamento com pontos mais dispersos. A diminuição do COT acarreta uma redução na Abs_{254}, o que já era de se esperar conforme Szerzyna e colaboradores (2017). Esse comportamento é mais previsível no sentido das setas tracejadas conforme apresentado na **Figura 30.**

Figura 30. Sentido da redução de Abs_{254} em relação a redução de COT.



Existe uma redução do parâmetro Abs_{254} com a redução do COT no sentido da linha tracejada da **Figura 30**. Para melhor compreensão desse comportamento, basta verificar que para valores de IC muito elevados, reduções maiores em termos de Abs_{254} em função da redução do COT. Isso demonstra que o aumento do IC está relacionado com a remoção de carga orgânica e mineralização da matéria orgânica, o que em contrapartida, elevadas concentrações de matéria orgânica, favorece a cinética de degradação e consequentemente a diminuição de Abs_{254}. Vale ainda ressaltar, que o parâmetro Abs_{254} é controlado pelo CI, visto que, no início da degradação a concentração de substancias húmicas e fúlvicas são elevadas. Por se tratarem de grande moléculas, e a remoção da cor inicial do lixiviado indicar quebra dessas moléculas, há formação de moléculas aromáticas menores, o que em relação ao COT há um aumento da Abs_{254}, devido às moléculas aromáticas menores apresentarem pico de absorção máximo cada vez mais próximos do comprimento de onda mais próximos de 254 nm (BRUICE, 2015), como pode ser visto na **Figura 31.**

Figura 31. Comportamento da Abs_{254} em relação a diminuição do COT.



5.5. Otimização dos pesos

Para otimização dos pesos, foi determinado o valor de EPG para cada uma das respostas, conforme apresentados na **Tabela 22**.

Tabela 22. Valores de EPG individuais para cada resposta e EPG Global.

EPG1	EPG2	EPG3	EPG4	EPG global
0,049	0,150	0,376	0,048	0,623
0,112	0,099	0,132	0,101	0,444
0,163	0,057	0,191	0,148	0,560
0,046	0,152	0,354	0,047	0,599
0,093	0,115	0,263	0,097	0,568
0,005	0,186	0,488	0,000	0,679
0,030	0,165	0,390	0,033	0,619
0,056	0,145	0,293	0,055	0,548
0,081	0,124	0,195	0,075	0,475
0,106	0,103	0,098	0,094	0,402
0,132	0,083	0,011	0,090	0,317

0,051	0,149	0,414	0,044	0,657
0,076	0,128	0,317	0,079	0,600
0,101	0,107	0,219	0,093	0,521
0,127	0,087	0,122	0,114	0,450
0,152	0,066	0,024	0,116	0,358
0,096	0,111	0,341	0,087	0,636
0,122	0,091	0,243	0,109	0,565
0,147	0,070	0,145	0,131	0,494
0,173	0,050	0,048	0,148	0,418
0,142	0,074	0,246	0,131	0,593
0,168	0,054	0,169	0,149	0,540
0,189	0,037	0,072	0,167	0,464
0,185	0,040	0,176	0,174	0,575
0,214	0,017	0,096	0,192	0,518
0,217	0,013	0,120	0,206	0,557
0,004	0,187	0,479	0,001	0,671
0,029	0,166	0,382	0,035	0,612
0,055	0,145	0,284	0,054	0,539
0,080	0,125	0,187	0,074	0,465
0,106	0,104	0,089	0,095	0,394
0,050	0,149	0,406	0,044	0,649
0,075	0,129	0,308	0,071	0,583
0,101	0,108	0,210	0,092	0,512
0,126	0,088	0,113	0,113	0,440
0,096	0,112	0,332	0,088	0,628
0,121	0,092	0,234	0,109	0,556
0,146	0,071	0,137	0,130	0,485
0,141	0,075	0,244	0,132	0,592
0,167	0,054	0,161	0,150	0,532
0,187	0,038	0,168	0,175	0,568
0,003	0,187	0,471	0,001	0,662
0,028	0,167	0,373	0,032	0,600
0,054	0,146	0,275	0,053	0,529
0,079	0,126	0,178	0,072	0,455

0,049	0,150	0,397	0,045	0,641
0,074	0,130	0,299	0,070	0,574
0,100	0,109	0,202	0,092	0,502
0,095	0,113	0,323	0,089	0,620
0,120	0,092	0,226	0,122	0,560
0,140	0,076	0,244	0,132	0,592
0,002	0,188	0,462	0,002	0,654
0,027	0,168	0,364	0,034	0,594
0,053	0,147	0,267	0,060	0,527
0,048	0,151	0,388	0,046	0,633
0,073	0,130	0,291	0,070	0,564
0,094	0,114	0,315	0,089	0,611
0,001	0,189	0,453	0,004	0,647
0,026	0,168	0,356	0,031	0,582
0,047	0,152	0,380	0,047	0,625
0,000	0,190	0,445	0,004	0,638
0,047	0,152	0,380	0,047	0,625

A partir desses valores de EPG global, foi possível analisá-los como arranjo de misturas e através do algoritmo Ordinary Least Squares (OLS) foi determinado os coeficientes do modelo do EPG conforme apresentado na **Equação 15**.

$$EPG = 0.63\beta_1 + 0.55\beta_2 + 0.31\beta_3 + 0.03\beta_1\beta_2 + 0.06\beta_1\beta_3 + 0.04\beta_2\beta_3 \quad (15)$$

É possível verificar a partir da equação de EPG que o peso $\beta_4$foi omitido. Isso porque como há somente três fatores, na otimização uma das restrições conforme apresentadas na **Equação 2**, é justamente que esse valor fosse zero. O peso somente foi utilizado para multiplicar duas matrizes, relacionadas à matriz *payoff* escalonada e o valor de $\emptyset$ (DAS; DENNIS, 1998b).

Utilizando o algoritmo GRG para otimizar os pesos afim de minimizar o valor de EPG foi possível encontrar os seguintes valores:

$$\beta_1 = 0.05;\ \beta_2 = 0.05;\ \beta_3 = 0.9$$

Esses pesos devem minimizar os valores de EPG. Para confirmar esses valores, as **Figuras 32 e 33** apresentam os gráficos de contorno dos pesos otimizados para as respostas.

Figura 32. Gráficos de contorno dos pesos otimizados para as respostas COT e Abs_{254}

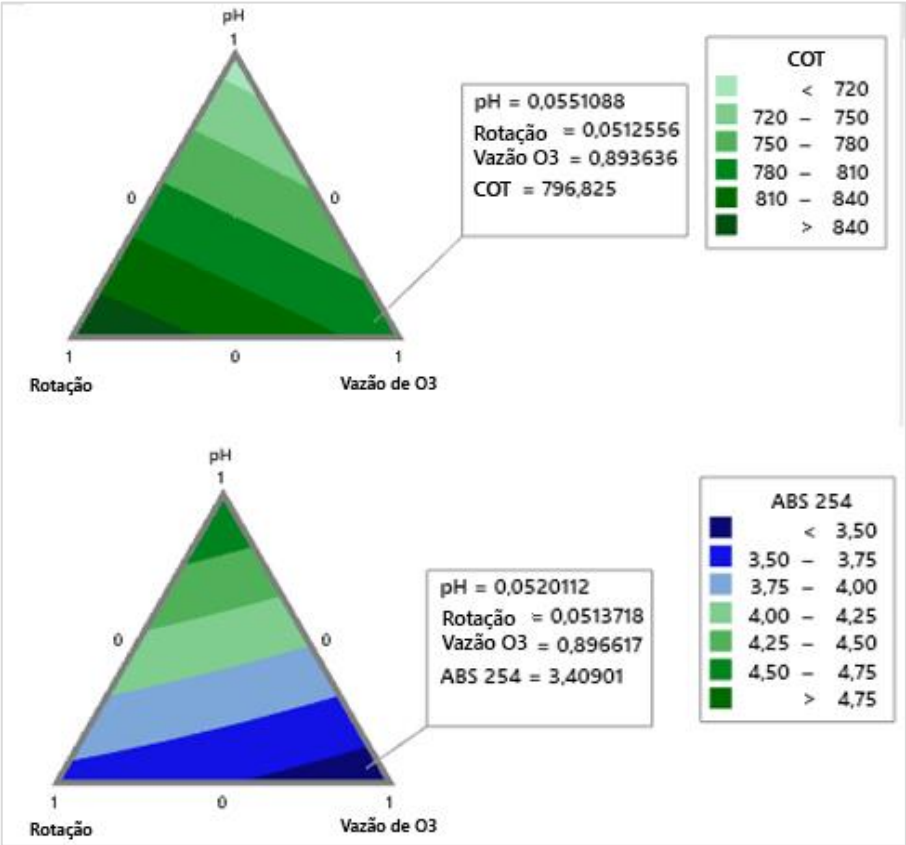
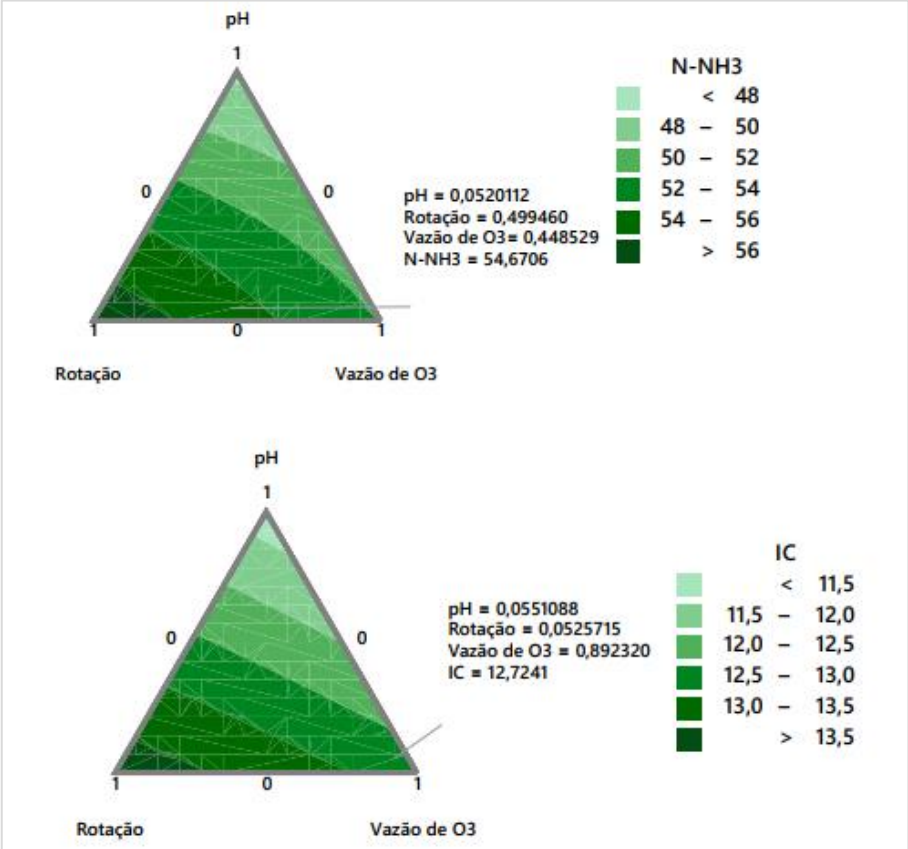


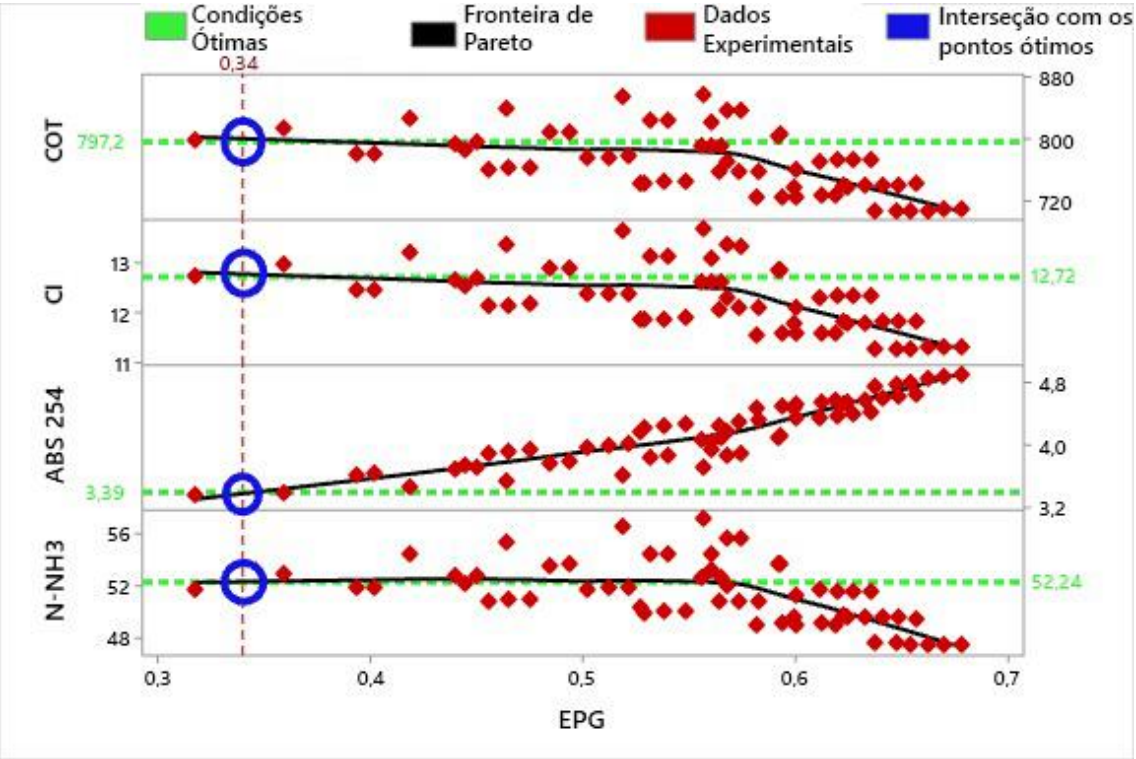
Figura 33. Gráficos de contorno dos pesos otimizados para as respostas N-NH3 e CI



5.6. Projeto de unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Inicialmente para o desenvolvimento do projeto da unidade de processamento e tratamento de lixiviado foram determinados por meio de *NBI* e arranjo de misturas qual foram as melhores condições experimentais. A minimização do EPG favorece que seja diminuída a variância do processo, visto que os valores de pesos que minimizam, correspondem à razão entre utopia y* e os outros pontos da fronteira de Pareto y* muito próximos (DAS; DENNIS, 1996). Os pontos referentes à utopia, são as respostas ideais, que refletem pontos de máximo em uma função côncava e pontos de mínimo em uma função convexa. Conforme apresentado nas **Figura 32** e **33** os valores de cada um dos pesos que minimizam o valor de EPG para as repostas, a **Figura 34** apresenta todas as interseções entre as respostas nessas condições.

Figura 34. Fronteira de Pareto e EPG minimizado para o ponto ótimo de cada uma das respostas



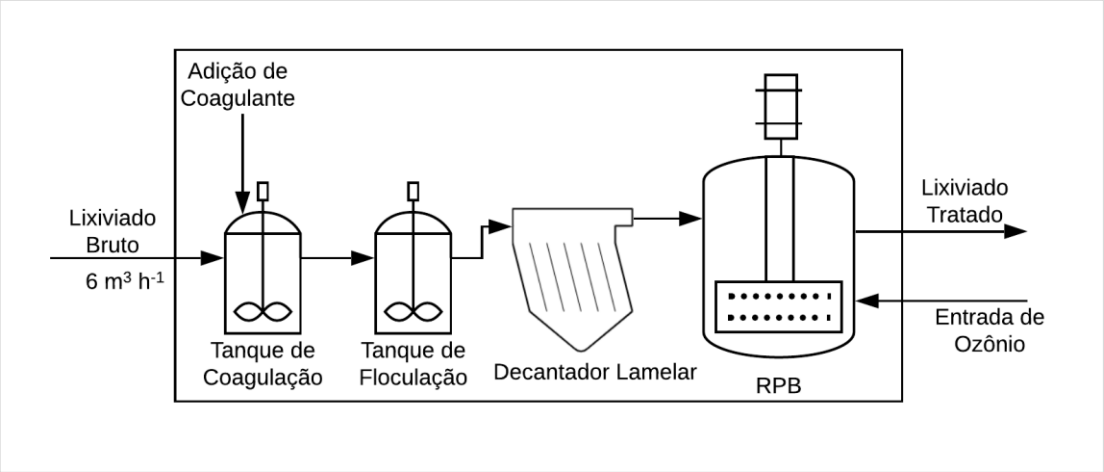
Pode-se observar que os valores de cada uma das respostas otimizadas para problema multivariado e multiobjetivo para COT, CI, Abs_{254} e N-NH3 foram respectivamente 797,2 mg L^{-1}, 12,72 mg L^{-1}, 3,39 e 52,24 mg L^{-1}. Novamente salientando que estes valores foram determinados por meio da minimização do valor EPG de 0,34, que representa que otimizando todas as respostas concomitantes, há uma discrepância de 34% do valor utópico de cada uma das respostas otimizadas.

A utilização destes algoritmos para otimização de múltiplas respostas, favorece a transposição de escala, visto que grandes interferências são justamente a variabilidade ao longo do aumento de escala (PAIXÃO *et al*., 2019). Neste contexto, todo dimensionamento foi realizado segundo as equações clássicas conforme apresentado na próxima seção.

5.7. Memorial de cálculo para equipamentos da unidade de processo

O projeto foi constituído de uma unidade de *Skid* industrial com capacidade para tratamento de 6 m^3 h^{-1}, valor de vazão esse, referente ao aterro sanitário onde foi coletado o lixiviado. O Skid compacto, consta de um tanque inicial de coagulação, seguindo de uma unidade hidrodinâmica de floculação, um decantador lamelar e um reator RPB com ozonização catalítica para o polimento final do lixiviado. Uma das vantagens do Skid é a versatilidade quanto a disponibilidade de espaço em planta, sendo que pode ser instalado e depois removido quando exaurir sua aplicação. A **Figura 35** apresenta o *Skid* projetado.

Figura 35. Apresentação esquemática do Skid de tratamento de lixiviado



Primeiramente, o tanque de coagulação apresentado na **Figura 35**, foi dimensionado em termos de remoção de matéria orgânica. As condições de entrada e saída da DQO foram de 5420 mg O_2 L^{-1} para 3890 mg O_2 L^{-1}. O tempo espacial, conforme **Equação 16,** utilizado no processo de coagulação anteriormente discutido foi de 3 minutos.

$$\sigma = \frac{V}{Q} \tag{16}$$

Onde, σ é o tempo espacial (min), V o volume do tanque (m³) e Q a vazão de lixiviado, de 6 m^3 h^{-1}. Utilizando esses valores, foi possível determinar o volume do primeiro tanque de coagulação em 0,3 m^3. Considerando o fator de extrapolação de escala, o aumento da geração de lixiviado no aterro, com possibilidade de implantação de mais três lagoas de estabilização

as dimensões foram multiplicadas pelo fator 3,03. O sistema de agitação foi determinado conforme teoria dos adimensionais por meio do número de potência a partir da rotação utilizada no processo de coagulação na escala de laboratório. **A Tabela 23** apresenta os parâmetros para o tanque de coagulação.

Tabela 23. Parâmetros de dimensionamento para o tanque de coagulação

Parâmetro	Unidade	Valor
D/T*	-	0,5
Velocidade de Agitação	rpm	60
Densidade	Kg m^{-3}	1100
Viscosidade	Cp	100
Diâmetro do Impelidor	m	1,1
Número de Reynolds	-	12243
Número de Potência	-	1,37
Potência do Motor	Cv	3,3
Quantidade de Impelidores	-	1
Altura	m	2
Diâmetro	m	2
Profundidade	m	2

(*) D/T é relação entre o diâmetro do impelidor e diâmetro do tanque

Piccinno *et al*., (2016), discute a necessidade de dados experimentais de qualidade no inicio do processo de extrapolação de escala e reflexivamente indica não ser um processo muito trivial. Portanto, prever necessidades futuras de ampliação de uma planta, facilita a estruturação de um layout permanente, diminuindo assim necessidade de incorporação de um mesmo processo, em locais diferentes da planta.

O segundo tanque, de floculação, foi projetado de acordo com teoria de um processo continuo com a mesma vazão de $6m^3\ h^{-1}$, porém, com tempo espacial diferente. O tempo espacial utilizado na escala de laboratório para esta etapa foi de 10 minutos. Aplicando a **Equação 16** foi possível determinar o volume de 1 m^3 para o tanque de floculação. Novamente, afim de manter a possibilidade de extrapolação da unidade de tratamento, todas as dimensões foram multiplicadas por 2, adequando-se às dimensões do tanque de coagulação, o que facilita na construção do *Skid*. Os parâmetros do sistema de agitação estão apresentados na **Tabela 24.**

Tabela 24. Parâmetros de dimensionamento para o tanque de floculação

Parâmetro	Unidade	Valor
D/T	-	0,30
Velocidade de Agitação	rpm	40,00
Densidade	Kg m^{-3}	1100,00
Viscosidade	Cp	100,00
Diâmetro do Impelidor	m	0,60
Número de Reynolds	-	2938,00
Número de Potência	-	1,37
Potência do Motor	Cv	0,08
Quantidade de Impelidores	-	1,00
Altura	m	2,00
Diâmetro	m	2,00
Profundidade	m	2,00

Na sequência, o tanque referente ao decantador lamelar foi dimensionado de acordo com a norma NBR-16805/2004. Neste contexto, as dimensões do decantador estão apresentadas na **Tabela 25.**

Tabela 25. Dimensões do Decantador Lamelar

Parâmetro	Unidade	Valor
Inclinação	Graus	60,00
Número de Placas Espaçadas	-	10,00
Distância entre Placas	cm	8,60
Comprimento do Elemento Tubular	cm	84,0
Comprimento Relativo	cm	9,70
Fator de Forma	-	4,90
Área Superficial Utilizável	m^2	1,60
Área Superficial Unitária	m^2	0,26
Número de Canais entre as Placas	-	1,28
Comprimento do Decantador	m	1,51

O reator RPB foi dimensionado conforme apresentado por (QIAN; CHEN; GROSSMANN, 2017a), com um tempo espacial de 180 minutos. Este tempo é suficiente para remoção de aproximadamente 63% da DQO. As dimensões do RPB estão apresentadas na **Tabela 26.**

Tabela 26. Parâmetros dimensionais do RPB

Parâmetro	Unidade	Valor
Volume	m^3	18,00
Altura	m	1,80
Diâmetro Interno	m	1,42
Diâmetro Externo	m	4,21

O motor responsável pela agitação do RPB foi determinado com potência de 57 Cv. Uma das vantagens do uso do RPB é justamente o aumento da eficiência da transferência de massa do ozônio para meio aquoso, o que aumenta a geração de radicais hidroxilas e melhora a remoção da carga orgânica. No reator RPB ainda existe uma malha de aço inox de com abertura de 60 Mesh (0,250 mm). Essa malha é responsável pela retenção do catalisador durante o processo de tratamento, o que torna possível sua recuperação após tratamento.

Para a recuperação do catalisador foi avaliada a lixiviação do catalisador, com objetivo de verificar a efetividade em tratamentos posteriores. Há uma grande diferença entre recuperação de catalisador em escala laboratório e industrial, pela questão de montantes serem maiores em ordem de quilogramas. Piccinno *et al.*, (2016), sugere a verificação com outros autores a respeito da recuperação de determinado catalisador. No entanto, para este trabalho, o teor de magnésio presente no carvão ativado foi verificado por meio de FRX após um teste de 180 minutos com uso direto do catalisador. O resultado demonstrou uma redução de 1,5% da massa do catalisador após um ciclo de utilização, o que comprova a boa qualidade do método de impregnação utilizado, e possibilita a reutilização do catalisador em novos ciclos do processo de ozonização catalítica.

5.8. Avaliação do custo associado a implementação do *Skid*

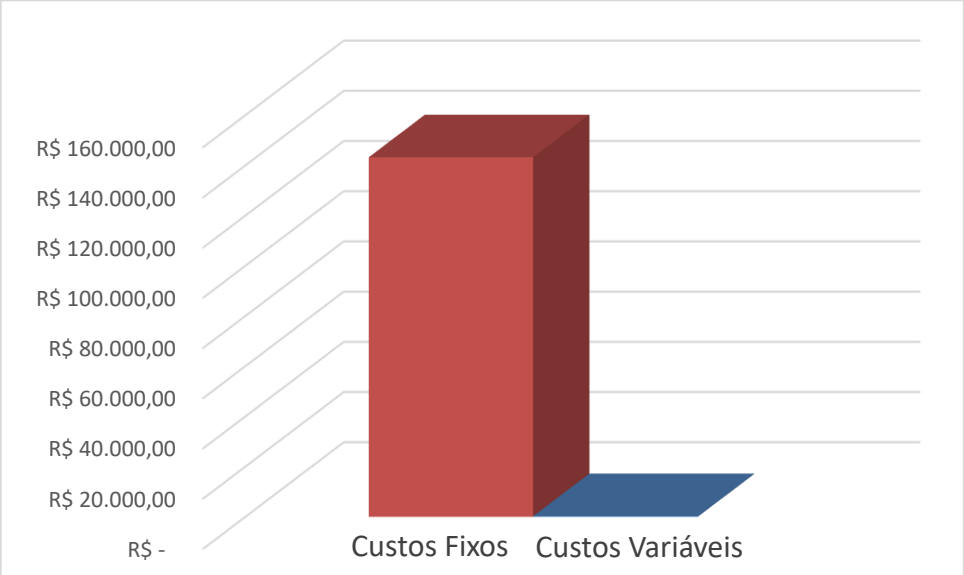
Geralmente o fator custo é um empecilho para implementar determinado projeto em planta. Neste contexto, a avaliação do custo de implementação, *payback* para planta e os custos associados a insumos como reagentes estão dispostas na **Tabela 27.**

Tabela 27. Custos para processo em escala real

Scale-up						
Processos e Insumos	**Valor**	**Unidade**	**Preço do kW h**		**Custo R$**	
Gerador de Ozônio					R$	31.707,20
Consumo de Energia	1,5	kW h	R$	0,69	R$	1,01
Skid					R$	1.586.481,08
Coagulação						
Reagentes						
Consumo de Energia	13,2	kW h	R$	0,69	R$	9,04
Floculação						
Reagentes						
Consumo de Energia	0,3	kW h	R$	0,69	R$	0,21
Sedimentação						
Reagentes						
Consumo de Energia	2.4	kW h	R$	0,69	R$	1,65
RPB						
Equipamento	1				R$	100.477,08
Catalisador	500	g			R$	200,56
Consumo de Energia	35	kW h	R$	0,69	R$	24,05
Custo Total					**R$**	**1.718.901,89**

Do valor referente ao custo total para implementação do processo de tratamento de lixiviado a partir do *Skid* proposto, podemos subdividi-lo em custos fixos e variáveis conforme **Figura 36.**

Figura 36. Custos fixos e variáveis para implementação do Skid



Considerando o volume de lixiviado gerado mensalmente conforme apresentado na **Tabela 28**, é possível realizar uma estimativa do *payback* do projeto apresentado.

Tabela 28. Vazão média mensal de lixiviado gerado

Mês/Ano	Vazão Média Medida na Calha (m^3/dia)	Percolação (mm)
maio/19	48,9	39,2
junho/19	31,6	25,4
julho/19	46,8	37,5
agosto/19	77,8	62,4
setembro/19	68,3	54,7
outubro/19	35,7	28,6
novembro/19	77,9	62,4
dezembro/19	93,2	1,8
janeiro/20	85,4	5,6
fevereiro/20	79,6	8,5
março/20	69,5	4,9
abril/20	58,7	47,1

Com base no período estuado, entre maio de 2019 e abril de 2020 o aterro produziu 23202 ± 150 m^3 de lixiviado. Considerando o valor por metro cúbico para retirada e destinação do lixiviado do aterro para uma estação de tratamento de R$95,72, é possível construir uma extrapaloção para um *payback* próximo de 12 meses, o que seria viável para implementação do *Skid*.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A redução de DQO por um processo físico químico simples como a coagulação-floculação pode ser utilizada como um pré-tratamento para um processo posterior, tomando sua função como a de melhorar as condições iniciais para a operação subsequente, que pode ser mais cara ou necessitar de elevados tempos de detenção hidráulica quando comparado com o tratamento em ETE, no caso do lixiviado de aterro sanitário para acontecer com maior eficiência.

O resultado obtido para a 1ª etapa do processo possivelmente irá desonerar o custo operacional do sistema proposto como um todo, visto que os custos da ozonização são maiores devido aos insumos requeridos, como o ar comprimido para alimentar o ozonizador e o consumo energético do impelidor do *RPB*.

. Durante o processo de ozonização catalítica, foi verificado que houve mineralização da matéria orgânica incialmente presente, por meio do aumento da concentração de CI e diminuição da concentração de COT. O processo de ozonização catalisado por MgO/GAC se mostrou mais eficiente do que o processo de ozonização simples e o processo de coagulação-

floculação, auxiliado às ferramentas estatísticas de análise e modelagem aqui empregadas, resultaram na determinação de parâmetros de operação em condições que otimizaram a eficiência do processo proposto neste presente trabalho. Por se tratar de um efluente com elevada carga orgânica recalcitrante e composição complexa, foi necessário adotar modelagem e otimização multivariada e multiobjetiva para o processo de tratamento, onde por meio do algoritmo *NBI* e a variação de pesos, para a escolha de fatores (pH e vazão de ozônio) nas condições ótimas determinadas pela fronteira de Pareto foi possível adotar condições de operação que resultaram em eficiência adequada na remoção de COT, IC e Abs254.

A análise cinética da reação de ozonização catalítica do lixiviado de aterro sanitário avaliada com o efluente contendo diferentes concentrações de matéria orgânica, em termos de DQO e COT, possivelmente será de grande utilidade para otimizar o dimensionamento e operação de um sistema de tratamento deste efluente, assim como na criação de um modelo experimental baseado em *NBI*, para controle do sistema.

Contudo, foi possível realizar o dimensionamento para a extrapolação de escala de laboratório para a escala industrial utilizando os mesmos processos avaliados neste trabalho, onde espera-se uma remoção mínima de DQO em 63%, valor esse que está muito próximo dos 70% exigidos pela legislação ambiental para o tratamento deste tipo de efluente.

7. REFERÊNCIAS

ABBAS ET AL. Review on Landfill Leachate Treatments. v. 6, n. 4, p. 672–684, 2009.

ABNT. **NBR 8419 - Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/download/2470>.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/20199**São PauloABRELPE, , 2019. Disponível em: <www.abrelpe.org.br>

AFRICA, S. A MULTI-OBJECTIVE COAL INVENTORY MANAGEMENT MODEL USING MONTE CARLO COMPUTER SIMULATION R. Brits 1# & J. Bekker 1 * ARTICLE INFO. v. 27, n. December, p. 215–226, 2016.

AGHAEI, J. et al. Multiobjective generation expansion planning considering power system adequacy. **Electric Power Systems Research**, v. 102, p. 8–19, 2013.

AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; BHATIA, S. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 2828–2834, 2005.

AHMADI, A. et al. Multi-objective economic emission dispatch considering combined heat and power by normal boundary intersection method. **Electric Power Systems Research**, v. 129, p. 32–43, 2015.

AHMED, F. N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. **Desalination**, v. 287, p. 41–54, fev. 2012.

ALBREKTIENE, R. et al. Determination of organic matter by UV absorption in the ground water. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 20, n. 2, p. 163–167, 2012.

AMMAR, A.; PIERREVAL, H.; ELKOSANTINI, S. A multiobjective simulation optimization approach to define teams of workers in stochastic production systems. **Proceedings of 2015 International Conference on Industrial Engineering and Systems Management, IEEE IESM 2015**, n. October, p. 977–986, 2016.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 th ed. [s.l.] American Journal of Public Health and the Nations Health, 1998.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BENRADI, F. et al. Effect of pH and time on the leachate treatment by coagulation. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, n. 3, p. 1001–1007, 2016.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso - Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 3 mar. 2008.

BOGACKI, J.; MARCINOWSKI, P.; EL-KHOZONDAR, B. Treatment of landfill leachates with combined acidification/coagulation and the Fe 0 /H 2 O 2 process. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 2, 2019.

BROWNE, T. et al. Stochastic Simulators Based Optimization by Gaussian Process Metamodels – Application to Maintenance Investments Planning Issues. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 32, n. 6, p. 2067–2080, 2016.

BRUICE, P. Y. **Organic chemistry**. 8th. ed. Santa Barbara: Pearson Education, 2015.

CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. [s.l: s.n.].

CAMPOS, J. R. Descarte de Lixiviado de aterros sanitários em estações de tratamento de esgoto: uma análise crítica. **Revista DAE**, v. 62, n. 197, p. 6–17, 2014.

CATAPRETA, C. A. A. **Comportamento de um Aterro Sanitário Experimental : Avaliação da Influência do Projeto , Construção e Operação**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

CHEN, W. et al. Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process. **Chemosphere**, v. 217, p. 411–422, 2019.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CONAMA. Resolução no. 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, v. 92, p. 89–96, 2011.

COPAM/CERH. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008**COPAM/CERH, , 2008. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>

CORTEZ, S. et al. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 730–734, 2010.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 110–116, 2019.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. Third Edit ed.

Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

DAJIĆ, A. et al. Landfill design: Need for improvement of water and soil protection requirements in EU Landfill Directive. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 753–764, 2016.

DAS, I.; DENNIS, J. **Normal -Boundary Intersaction: An Alternative Method for Generating Pareto Optimal Points in Multicriteria optimization Problems**. ICASE Repo ed. Hampton: [s.n.].

DAS, I.; DENNIS, J. Normal-Boundary Intersection: An alternate method for generating pareto optimal points in multicriteria optimization problems. **Society for Industrial and Applied Mathematics Journal on Optimization**, n. 8, p. 631–657, 1998a.

DAS, I.; DENNIS, J. E. Normal-Boundary Intersection: A New Method for Generating the Pareto Surface in Nonlinear Multicriteria Optimization Problems. **SIAM Journal on Optimization**, v. 8, n. 3, p. 631–657, 1998b.

DATA, I. C. FOR D. **PCPDFWIN (45 - 0946)**. [s.l: s.n.].

DE ALMEIDA, R. et al. Evaluation of coagulation–flocculation and nanofiltration processes in landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 11, p. 1091–1098, 19 set. 2019.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, dez. 2006.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2008.

DÍAZ-GARCÍA, J. A.; RAMOS-QUIROGA, R.; CABRERA-VICENCIO, E. Stochastic programming methods in the response surface methodology. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 49, n. 3, p. 837–848, jun. 2005.

DONG, F. et al. Uncertainty-Based Multi-Objective Decision Making with Hierarchical Reliability Analysis Under Water Resources and Environmental Constraints. **Water Resources Management**, v. 30, n. 2, p. 805–822, 2016.

DUFFUAA, S. O.; EL-GA'ALY, A. A multi-objective mathematical optimization model for process targeting using 100% inspection policy. **Applied Mathematical Modelling**, v. 37, n. 3, p. 1545–1552, 2013.

EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (Rj – Brasil)**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, 2007.

EL-FADEL, M. et al. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, n. 3, p. 269–282, 2002.

ELK, A. G. H. P. VAN. **Redução de emissões na disposição final**Rio de JaneiroInstituto Brasileiro de Administração Municipal - IBAM, , 2007. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/srhu_urbano/_publicacao/125_publicacao12032009023918.pdf>

FARQUHAR, G. J. Leachate : production and characterizaton Mechanisms of leachate formation. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 16, n. 1989, p. 317–325, 1989.

FERNANDES, M. et al. APLICAÇÃO DE TANINO COMO COAGULANTE NO REUSO DA ÁGUA DE valorization of generated waste (sludge) in agriculture. p. 51–61, 2015.

FERREIRA, G. A. **Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada**. Lorena: Universidade de São Paulo, 24 mar. 2016.

FILHO, J. L. DA P. **Lixiviado de aterro sanitário : alternativas de tratamento para o cenário brasileiro**. [s.l.] UNICAMP, 2017.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

GABRIEL, S. S. S. A. S. A. On improving normal boundary intersection method for generation of Pareto frontier. p. 14, 2012.

GAO, J. L. et al. Integration of autotrophic nitrogen removal, ozonation and activated carbon filtration for treatment of landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 281–287, 2015.

GEWHER, A. G. Tratamento Por Coagulação-Floculação De Lixiviado Bruto De Aterro Sanitário Com E Sem Pré-Tratamento Biológico Em Reator Sequencial Em Batelada. p. 163, 2012.

GHERNAOUT, D. Entropy in the Brownian Motion (BM) and Coagulation Background Email address : **Colloid and surfaces science**, v. 2, n. 4, p. 143–161, 2017.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B. Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation-A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 44, n. 1–3, p. 15–28, 2012.

GOMES, L. P. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, ABES, 2009.

GONZALO, W. et al. **Algoritmos evolutivos para otimizacao multi-objetivo**. São Carlos: [s.n.].

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water**. 2nd. ed. Berlin: Wiley-VCH, 2010.

HEERTEN, G.; KOERNER, R. M. Cover systems for landfills and brownfields. **Land Contamination & Reclamation**, v. 16, n. 4, p. 343–356, 2009.

ISHIZUKA, S.; KAJIWARA, I. Online adaptive PID control for MIMO systems using simultaneous perturbation stochastic approximation. **Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing**, v. 9, n. 2, p. JAMDSM0015–JAMDSM0015, 2015.

ISKANDER, S. M.; NOVAK, J. T.; HE, Z. Reduction of reagent requirements and sludge generation in Fenton's oxidation of landfill leachate by synergistically incorporating forward osmosis and humic acid recovery. **Water Research**, v. 151, p. 310–317, mar. 2019.

ISMAIL-YAH, A. uired Relatio en Obj ion and Pareto o Front tier Or rders : Practic cal Imp plicatio ons Achill e Messac and Pareto Frontier Orders : Practical Implications. v. V, n. 11, p. 2168–2174, 2001.

JIA, Z.; IERAPETRITOU, M. G. Generate Pareto optimal solutions of scheduling problems using normal boundary intersection technique. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 268–280, 2007.

KAUSLEY, S. B.; MALHOTRA, C. P.; PANDIT, A. B. Treatment and reuse of shale gas wastewater: Electrocoagulation system for enhanced removal of organic contamination and scale causing divalent cations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 149–162, abr. 2017.

KIM, Y.; WECK, DE O. Adaptive Weighted Sum Method for Multiobjective Optimization. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, p. 1–13, 2007.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KONG, X.; QIAN, L.; WANG, Z. SPSA-Based PID Parameters Optimization for a Dual-Tank Liquid-Level Control System. p. 1463–1467, 2016.

LANZA, V. C. V.; CARVALHO, A. L. DE. **Orientações básicas para operação de aterro sanitário**. Belo Horizonte: [s.n.]. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/arquivos/Cartilha Aterro2.pdf>.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 40, n. 3–4, p.

223–250, 1988.

LETCHER, T. M.; VALLERO, D. A. **Waste: A Handbook for Management**. Second ed. [s.l.] Academic Press, 2019.

LIM, Y. IL; FLOQUET, P.; JOULIA, X. (NBI) Method on Multiobjective Optimization Problems. p. 648–655, 2001.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: Tratamento e biorremediação**. 3ª ed. São Paulo: Henus, 1995.

LIPPI, M. et al. State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. **Ciência e Natura**, v. 40, p. 78, 2018.

LOPES, L. G. D. et al. Robust parameter optimization based on multivariate normal boundary intersection. **Computers & Industrial Engineering**, v. 93, p. 55–66, 2016.

LUIS, W. et al. Optimization of the treatment of sanitary land fi ll by the ozonization catalysed by modi fi ed nanovermiculite in a rotating packed bed. n. xxxx, 2019.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Quimica**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MESSAC, A.; MATTSON, C. A. Generating well-distributed sets of Pareto points for engineering design using physical programming. **Optimization and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 431–450, 2002.

MIETTINEN, K.; RUIZ, F.; WIERZBICKI, A. P. Introduction to multiobjective optimization: Interactive approaches. **Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)**, v. 5252 LNCS, p. 27–57, 2008.

MMA. **Plano nacional de resíduos sólidos**Bras, 2012.

MOHANDES, F.; DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 12, p. 1623–1628, 2010.

MORADI, M.; GHANBARI, F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, n. C, p. 67–73, 2014.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

MOUSSAVI, G.; AGHAPOUR, A. A.; YAGHMAEIAN, K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized

bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 302–310, 2014.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. Response surface methodology. Process and product optimization using designed experiments. **John Wiley & Sons, Inc.**, n. 3, p. 1–1247, 2009.

NAVES, F. L. et al. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. January 2017, p. 413–439, 2017.

NBR-16805, A. Abnt Nbr. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, v. 16501, p. 209, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.

OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 174–192, 2015.

OLOIBIRI, V. et al. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 43, p. 335–342, 2015.

OLOIBIRI, V. et al. Removal of organic matter and ammonium from landfill leachate through different scenarios: Operational cost evaluation in a full-scale case study of a Flemish landfill. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 774–781, 2017.

OTTE, D.; LORENZ, H. M.; REPKE, J. U. A toolbox using the stochastic optimization algorithm MIPT and ChemCAD for the systematic process retrofit of complex chemical processes. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p. 371–381, 2016.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2012.

PAIXÃO, K. et al. Normal boundary intersection applied in the scale-up for the treatment process of Eriochrome Black T through the UV/TiO 2 /O 3 system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102801, 2019.

PARETO, V. Cours d'economie politique. **The Economic Journal**, v. 1, p. 416, 1896.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, fev. 2004.

PICCINNO, F. et al. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, n. June, p.

1085–1097, 2016.

PINTO, M. B. et al. Multivariate and multiobjective optimization of tannery industry effluent treatment using Musa sp flower extract in the coagulation and flocculation process. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 655–666, 2019.

POYATOS, J. M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 7 jan. 2010.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate generation, control and treatment**. Lancaster: Technomic, 1994.

QIAN, Z.; CHEN, Q.; GROSSMANN, I. E. Optimal synthesis of rotating packed bed reactor. **Computers and Chemical Engineering**, v. 105, p. 152–160, 2017a.

QIAN, Z.; CHEN, Q.; GROSSMANN, I. E. Optimal synthesis of rotating packed bed reactor. **Computers & Chemical Engineering**, v. 105, p. 152–160, out. 2017b.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

REQUE, P. T. Avaliação da biodegradabilidade de lixiviado de aterro sanitário e doméstico em um sistema biológico de tratamento de efluentes. p. 169, 2015.

RIVADENEIRA, P. S.; MÚNERA, J. A. G.; COSTANZA, V. Dynamic allocation of industrial utilities as an optimal stochastic tracking problem. **Chemical Engineering Science**, v. 160, n. November 2016, p. 121–130, 2017.

ROBINSON, H. D.; MARIS, P. J. **Leachate from domestic waste: generation, composition and treatment. A review**. [s.l: s.n.].

ROCHA, E. M. R. **Desempenho de um Sistema de Lagoas de Estabilização na Redução da Carga Orgânica do Percolado Gerado no Aterro da Muribeca (PE)**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

RODMAN, A. D.; GEROGIORGIS, D. I. Multi-objective process optimisation of beer fermentation via dynamic simulation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 255–274, 2016.

SILVA, V. M. DA. **Degradação da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

SILVA, H.; BARBIERI, A. F.; MONTE-MÓR, R. L. Demografia do consumo urbano: um estudo sobre a geração de resíduos sólidos domiciliares no município de Belo Horizonte. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 29, n. 2, p. 421–449, dez. 2012.

SILVA, J. DE O. Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação- floculação-decantação e foto-fenton para o tratamento de chorume. p. 157, 2017.

SINGH, S. K.; TOWNSEND, T. G.; BOYER, T. H. Evaluation of coagulation (FeCl 3) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 98–106, 2012.

SOUTO, G. D. DE B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 9 jan. 2009.

SRUTHI, T. et al. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 210, p. 38–43, nov. 2018.

SZERZYNA, S. et al. Absorbance based water quality indicators as parameters for treatment process control with respect to organic substance removal. **E3S Web of Conferences**, v. 17, n. April, 2017.

TALALAJ, I. A. Removal of organic and inorganic compounds from landfill leachate using reverse osmosis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 9, p. 2791–2800, 26 set. 2015.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Fourth Edi ed. [s.l.] Metcalf & Eddy, 2003.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

THEEPHARAKSAPAN, S. et al. Removal of pollutants and reduction of bio-toxicity in a full scale chemical coagulation and reverse osmosis leachate treatment system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, p. 5381–5388, maio 2011.

THOMAZONI, A. L. R. Análise de aproveitamento energético em aterro sanitário baseada em cenários de geração de efluentes. **Igarss 2014**, n. 1, p. 1–5, 2014.

TRÄNKLER, J. et al. Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics - Results from lysimeter studies. **Waste Management**, v. 25, n. 10, p. 1013–1020, 2005.

VAHIDINASAB, V.; JADID, S. Normal boundary intersection method for suppliers' strategic bidding in electricity markets: An environmental/economic approach. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 6, p. 1111–1119, 2010.

VARZANEH, M. G. et al. Distribution of Load Change in Industrial Demand : A DOE Approach. 2016.

VAZ, C. et al. Use of the extract of the flower of Musa sp., in the treatment from coagulation – Flocculation, of iron ore fines. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1155–1160, 2018.

VAZ, L. G. DE L. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Ecletica Quimica**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010.

VILHENA, A. **Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado**. 4ª ed. São Paulo: CEMPRE, 2018.

WANG, B. et al. Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation. **RSC Advances**, v. 7, n. 69, p. 43464–43473, 2017.

WANG, B. et al. Application of heterogeneous catalytic ozonation for Refractory Organics in Wastewater. **Catalysts**, v. 9, n. 3, 2019.

WEBLER, A. D.; MAHLER, C. F.; DEZOTTI, M. Tratamento de lixiviado por processos combinados: coagulação/floculação, air stripping, ozonização e lodo ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 901–911, 2018.

ZHANG, Á. R. Q.; VEGA-RODRÍGUEZ, M. A. Multiobjective evolutionary algorithm based on decomposition for 3-objective optimization problems with objectives in different scales. 2014.

ZHANG, L. et al. Characterization and removal of dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate rejected by nanofiltration. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1035–1040, mar. 2009.

ZHAO, H. et al. Integrated model of refining and petrochemical plant for enterprise-wide optimization. **Computers & Chemical Engineering**, v. 97, p. 194–207, 2017.