APLICAÇÃO DE REATOR ELETROLÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES DE ATERROS SANITÁRIOS – DO LABORATÓRIO À ESCALA PILOTO

Jaqueline de Oliveira Brotto[(1)]
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (2023), mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (2017) e graduada em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2014). Atualmente é pós-doutoranda empresarial desenvolvendo projeto de pesquisa na área de otimização de reatores na empresa Kemia Tratamento de Efluentes juntamente com a Universidade Comunitária da Região de Chapecó, ambas situadas em Chapecó - Santa Catarina.
Ana Carolina França[(2)]
Graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal da Fronteira Sul (2019). Atualmente é Supervisora de Pesquisa e Desenvolvimento na empresa Kemia Tratamento de Efluentes situada em Chapecó - Santa Catarina.
Rafael Celuppi [(3)]
Mestre em Ciências Ambientais pela Universidade Comunitária da Região de Chapecó (2013) e graduado em Engenharia Química pela Universidade Comunitária Regional de Chapecó (2009). Atualmente é sócio-diretor da empresa Kemia Tratamento de Efluentes situada em Chapecó - Santa Catarina.
Giuvana Lazzaretti [(4)]
Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Maria (2021), na linha de monitoramento ambiental e graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Santa Maria (2018).
Laura Cassol Mohr Celuppi [(5)]
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (2022), mestre em Ciências Ambientais pela Universidade Comunitária da Região de Chapecó (2017) e graduada em Engenharia Química pela Universidade Comunitária da Região de Chapecó (2014). Atualmente é pesquisadora e professora do curso de Engenharia Química na Universidade Comunitária da Região de Chapecó.

Endereço[(1)]**:** Rua Frei Bruno, 254E - Jardim América - Chapecó - Santa Catarina - CEP: 89803-800 - Brasil - Tel: +55 (48) 99804-5499 - e-mail: jaquelineo.brotto@gmail.com / jaqueline.b@kemia.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a construção e a aplicação de um reator eletrolítico em ambiente real visando remover compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterros sanitários. Foram realizados ensaios laboratoriais em processo batelada com intuito de avaliar estatisticamente 3 parâmetros operacionais (volume de reator, corrente elétrica e área de reação), sendo utilizados eletrodos compostos por ligas de metais nobres e de ferro-crômio, tempo de reação de 120 min e efluente sintético para os testes iniciais. Como resposta e avaliação da eficiência da tecnologia analisou-se a degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO), parâmetro importante para a legislação de descarte correto de efluentes. Com os resultados da análise estatística, foi proposto um novo modelo de reator otimizado e em processo contínuo, ainda em escala laboratorial. A partir desse reator, começou-se a utilizar efluente real. Os resultados obtidos foram satisfatórios, ocorrendo a degradação da DQO até o valor limite proposto pela legislação em tempos de residência menores que 60 min. Por fim, com esses resultados foi construído um reator em escala piloto e o mesmo foi instalado em um aterro sanitário real. Os resultados mostraram uma boa degradação da DQO em ambiente real mostrando assim a eficiência da tecnologia aplicada.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, Eletro-oxidação, Otimização de reatores.

INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial juntamente com o progresso da indústria e o crescimento populacional cada vez mais acentuado, houve um aumento significativo na geração de resíduos, tanto urbanos quanto industriais (Liu *et al.*, 2024). A destinação correta desses resíduos vêm sendo cada mais estudada e se tornou um desafio tanto para os pesquisadores quanto para as autoridades administrativas.

No Brasil, por exemplo, em 2010 foi promulgada a Lei nº 12.305/10 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e, dentre outras diretrizes, discorre sobre a correta destinação de resíduos sólidos urbanos. Atualmente, o método mais comum de disposição desses resíduos são os aterros sanitários, os quais devem ser controlados de forma eficaz para que não haja poluição ambiental, principalmente por meio do lixiviado gerados nesses locais (Liu *et al.*, 2024; Santos *et al.*, 2023).

O lixiviado é um líquido aquoso contaminado que pode ser formado por meio de processos hidrogeológicos, geológicos e bioquímicos, quando há a presença de resíduos biodegradáveis ou por outros resíduos que não possuem essa característica (Zhang *et al.*, 2024). Com isso, quando ocorre a percolação de água através da massa dos resíduos presentes no aterro é gerado o lixiviado. Essa água pode ser decorrente da chuva, inerente aos resíduos (umidade), precipitação, intrusão de águas subterrâneas, irrigação, recirculação de lixiviados, codeposição de resíduos líquidos, decomposição de resíduos entre outros (Santos *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

Dentre os impactos ambientais que o lixiviado de aterro pode gerar, destaca-se a liberação do excesso de matéria orgânica, inorgânica, sais, vestígios de poluentes orgânicos, metais pesados e diversos poluentes emergentes e de difícil tratabilidade (Liu *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024). As substâncias húmicas, por exemplo, são compostos orgânicos naturais complexos que estão presente nos lixiviados de aterros sanitários. São formadas pela decomposição e polimerização de matérias orgânicas de resíduos vegetais e animais em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos e podem ser encontrados no solo, turfa, carvão, composto e outros materiais orgânicos (Fernández-Delgado *et al.*, 2023; Long *et al.*, 2023).

As substâncias húmicas podem ser divididas em três compostos diferentes: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Esses compostos se diferem devido a solubilidade em água, os ácidos fúlvicos, por exemplo, são solúveis em qualquer pH enquanto que os ácidos húmicos só solubilizam em pH mais elevado e se tornam insolúveis em pH<2. Já a humina é insolúvel em todas as condições de pH (Fernández-Delgado *et al.*, 2023; Long *et al.*, 2023).

Conforme o clima, as condições operacionais, a composição dos resíduos e as condições da massa do aterro, a tratabilidade desse lixiviado se torna um desafio para os processos convencionais utilizados atualmente, os quais envolvem processo físicos, químicos e biológicos (Santos *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024). Nesse contexto, a eletro-oxidação torna-se um processo interessante para ser utilizado no tratamento dos lixiviados de aterros sanitários devido a sua característica de tratar compostos de difícil tratabilidade, ou seja, compostos mais resistentes (Jiang *et al.*, 2021).

O processo de eletro-oxidação ocorre na presença de eletrodos, sendo geralmente um cátodo e um ânodo, e se dá através de uma reação química não espontânea gerada a partir da aplicação de uma corrente elétrica contínua e/ou uma diferença de potencial nesses eletrodos (Nair *et al.*, 2023). A degradação dos poluentes pode acontecer de duas formas diferentes na eletro-oxidação, pela oxidação direta e pela oxidação indireta.

Na oxidação direta os poluentes orgânicos são degradados na superfície do ânodo enquanto que na oxidação indireta a degradação ocorre devido à geração de oxidantes, como espécies de cloro (Cl_2, HOCl e ClO^-) e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) durante a reação (Jiang *et al.*, 2021; Suman *et al.*, 2023). Ainda, a oxidação indireta se dá pela transferência de átomos de oxigênio da água na fase solvente para o produto de oxidação, sendo que o oxigênio pode ser alimentado pelo próprio eletrodo (Suman *et al.*, 2023).

A geração dos compostos oxidantes na oxidação indireta, bem como a oxidação direta, é dependente diretamente do material utilizado nos eletrodos e das suas propriedades eletrocatalíticas intrínsecas (Jiang *et al.*, 2021). Eletrodos de diamante dopado com boro e de óxidos metálicos mistos, também chamados de ânodos dimensionalmente estáveis, como Pb/PbO2, Ti/Pt/PbO_2, RuO_2, IrO_2, bem como eletrodos de grafite e carbono são comumente utilizados. A escolha do material a ser utilizado no processo de eletro-oxidação está diretamente ligada à sua alta condutividade, boas características catalíticas, resistência à corrosão e à dissolução e baixo custo (Suman *et al.*, 2023).

Além da escolha de materiais que sejam adequados para compor os eletrodos na eletro-oxidação, é importante considerar outros parâmetros operacionais para avaliar efetivamente a utilização dessa tecnologia. Com isso, parâmetros como volume, temperatura, corrente elétrica aplicada, área de reação, pH, tempo de reação, entre outros devem ser estudados de modo a otimizar o processo oxidativo.

Por apresentar diversas possibilidades de avaliação desses parâmetros, o planejamento fatorial contribui de forma a diminuir o número de experimentos, o tempo e o custo geral da pesquisa auxiliando na determinação das condições operacionais ideais, reduzindo o número de execuções necessárias. Além disso, o planejamento fatorial permite avaliar tanto os parâmetros individuais quanto as interações entre os fatores (Ozbay *et al.*, 2018).

Segundo Vasconcellos e demais pesquisadores (2021), uma das grandes dificuldades no processo de inovação em áreas que envolvem química e *Hard Sciences* como engenharias, física, biologia, etc. é o aumento de escala de tecnologias, ou seja, sair da escala laboratorial para uma escala piloto e/ou escala industrial. Muitos estudos sobre eletro-oxidação vêm sendo discutidos nos últimos anos, porém, poucos são aplicados em escalas maiores e em ambiente real e acabam ficando guardados em teses, monografias e artigos.

O aumento de escala é uma etapa fundamental para que a tecnologia seja comercializada e chegue até as indústrias e outros empreendimentos que demandem de tratamento de efluentes, como os aterros sanitários. Com uma tecnologia em escala piloto aplicada em ambiente real, por exemplo, é possível realizar provas de conceito, verificar se o produto possui desempenho aceitável, obter conformidades e ainda avaliar a eficiência do processo (Vasconcellos *et al.*, 2021).

Nesse contexto, essa pesquisa teve como objetivo aplicar um reator eletrolítico em ambiente real para a degradação de componentes recalcitrantes presentes no lixiviado de aterros sanitários por meio da tecnologia de eletro-oxidação. Além disso, utilizar a análise estatística como ferramenta de decisão das condições operacionais do processo, sendo essas consideradas na implantação do reator na estação de tratamento de efluentes de um aterro sanitário.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Obter e aplicar em ambiente real um reator eletrolítico para a degradação de compostos recalcitrantes presente no lixiviado de aterros sanitários.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o processo de eletro-oxidação em processo batelada e escala laboratorial;
- Avaliar parâmetros operacionais do processo em batelada utilizando a análise estatística;
- Determinar os parâmetros operacionais que mais influenciam no processo de eletro-oxidação;
- Otimizar o reator de eletro-oxidação propondo um modelo de reator em processo contínuo;
- Definir as condições experimentais adequadas para o reator contínuo em escala laboratorial;
- Obter um reator em escala piloto para ser instalado em ambiente real;
- Avaliar a eficiência do processo oxidativo em condições reais de operação.

METODOLOGIA

SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS

Neste estudo foram utilizados efluentes sintético e real, sendo o efluente sintético composto por uma mistura de componentes orgânicos (incluindo ácido fúlvico) na concentração inicial de 2g L^{-1} e o efluente real proveniente de um aterro sanitário localizado no estado do Rio Grande do Sul. Ressalta-se que o efluente real

utilizado já havia passado pelos processos convencionais de tratamento como tratamento biológico e tratamento físico-químico. Os eletrodos utilizados eram compostos por ligas de metais nobres e ligas de ferro e crômio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO BATELADA

O processo de eletro-oxidação foi realizado a partir da ligação dos eletrodos à uma fonte de energia a qual fornecia diferença de potencial e corrente elétrica para o processo. Foram utilizadas correntes elétricas na faixa de 14-15 A e 18-19 A e volume de reator de 2 L e 5 L. Os ensaios foram realizados por 120 minutos em sistema batelada e em duplicata. Durante a primeira hora, foram coletadas amostras em um intervalo de 15 minutos e após completar esse tempo, as amostras foram coletadas de 30 em 30 min até completar 120 minutos.

Durante o experimento, foram medidos os seguintes parâmetros operacionais: pH, corrente elétrica (A) e tensão (V). A análise de resultados foi realizada avaliando a degradação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) utilizando soluções padrões da marca Merck, realizando a digestão em um termoreator por duas horas a 150 ºC (Dong and Sartaj, 2016). Após o resfriamento das amostras, as mesmas foram avaliadas em um espectrofotômetro da marca *Spectroquant Prove 300*. A eficiência de remoção de DQO (%) foi obtida utilizando a equação 1.

$$\mathbf{Y\ (\%) = ((C_0 - C_f)/C_0)x100\%} \qquad \text{equação (1)}$$

Em que Y é a remoção de DQO em %, C_0 é a concentração de DQO inicial da solução em mg L^{-1} e C_f é a concentração de DQO final após 120 minutos, ou seja, após a finalização do ensaio em mg L^{-1}.

PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 E ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística do processo de eletro-oxidação foi realizada pela avaliação da influência de três parâmetros experimentais, volume útil de reator (x_1), corrente elétrica (x_2) e área de placa (x_3) - que corresponde à área de reação no eletrodo, e considerando como resposta a degradação de DQO (%). Para isso, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com nível de confiança de 95%, ou seja, nível de significância de 5%.

A partir do planejamento fatorial de experimentos é possível analisar e especificar as condições experimentais ideais além de avaliar a influência dos parâmetros individuais bem como de suas interações de acordo com a resposta avaliada. Ou seja, a partir dessa análise é possível verificar as melhores condições experimentais de cada parâmetro avaliado (volume, corrente elétrica e área de placa) para a resposta desejada.

Os níveis codificados -1 e +1 corresponderam aos volumes de reator de 2 L e 5 L, corrente elétrica de 14-15 A e 18-19 A e área de placa de 64 cm^2 e 96 cm^2, respectivamente, conforme desenho experimental e níveis de variáveis ilustradas na Tabela 1. Os resultados foram analisados usando o *software* Statistica 7 (StatSoft Inc., EUA). O modelo estatístico utilizado para descrever as respostas do planejamento fatorial foi formulado em termos dos efeitos por unidade de variação do fator e pode ser representado pela equação 2.

Tabela 1 - Desenho experimental e níveis de variáveis independentes do processo de eletro-oxidação

Variável independente	Símbolo	Níveis codificados	
		-1	+1
Volume de reator (L)	x_1	2	5
Corrente elétrica (A)	x_2	14-15	18-19
Área de placa (cm^2)	x_3	64	96

Fonte: elaboração própria, 2024.

$$\mathbf{y\ (x_1, x_2, x_3) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3} \qquad \text{equação (2)}$$

Em que y (x_1, x_2, x_3) é a variável de resposta remoção de DQO (%) no nível (x_1, x_2, x_3), x_1, x_2 e x_3 são, respectivamente, os parâmetros volume útil de reator, corrente elétrica e área de placa, β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas, β_1, β_2 e β_3 são os valores populacionais dos parâmetros experimentais (volume, corrente elétrica e área de placa) e β_{12}, β_{13}, β_{23} e β_{123} são os efeitos das interações (1-2, 1-3 e 2-3).

Por fim, foram obtidos os efeitos dos parâmetros, o gráfico estatístico diagrama de pareto e analisados parâmetros estatísticos (coeficientes e desvio padrão dos coeficientes) para melhor visualização dos resultados obtidos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – PROCESSO CONTÍNUO

REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO - ESCALA LABORATORIAL

A partir dos resultados obtidos da análise estatística do processo batelada foi proposto um modelo de reator em processo contínuo com volume útil de 0,3 L. Os eletrodos utilizados continuaram sendo os mesmos no ensaio em processo batelada e, visando a aplicação em ambiente real, passou-se a utilizar efluente real nos ensaios, efluente provindo do aterro sanitário do Rio Grande do Sul.

Considerando que novos parâmetros deveriam ser avaliados em um processo contínuo e considerando também a avaliação dos resultados da análise estatística, optou-se por unir os parâmetros avaliados corrente elétrica e área de placa em uma variável apenas, ou seja, a densidade de corrente, representada na equação 3. Nota-se pela equação 3 que a densidade de corrente nada mais é que o quociente entre a corrente elétrica (A) e a área de placa (cm^2).

$$\mathbf{j = x_2/x_3} \qquad \text{equação (3)}$$

Em que j é a densidade de corrente em A cm^{-2}, x_2 é a corrente elétrica em A, x_3 é a área de eletrodo utilizada em cm^2.

Com o novo modelo de reator em processo contínuo, novos parâmetros foram avaliados como densidade de corrente (j) e vazão (L h^{-1}). Foram avaliadas diferentes vazões e diferentes densidades de correntes visando avaliar o comportamento da degradação de DQO ao longo do tempo. Foram estabelecidos ensaios de 120 min, conforme ensaios em processo batelada, porém, optou-se por analisar a DQO em intervalos de tempo mais curtos no começo do processo, sendo avaliada a cada 5 minutos nos primeiros 30 minutos e após esse tempo, avaliou-se a degradação a cada 30 min até completar 120 min.

REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO - ESCALA PILOTO

A partir dos resultados obtidos nos ensaios em nível laboratorial do reator eletrolítico em processo contínuo, foi construído um reator eletrolítico em escala piloto. Esse reator foi instalado em ambiente real, ou seja, no aterro sanitário do Rio Grande do Sul. Os eletrodos utilizados continuaram sendo do mesmo material utilizado nos ensaios anteriores. O volume útil do reator em escala piloto foi de aproximadamente 50 L. Foram avaliados os mesmos parâmetros analisados nos ensaios com o reator contínuo em escala laboratorial, ou seja, vazão e densidade de corrente em diferentes períodos de tempo.

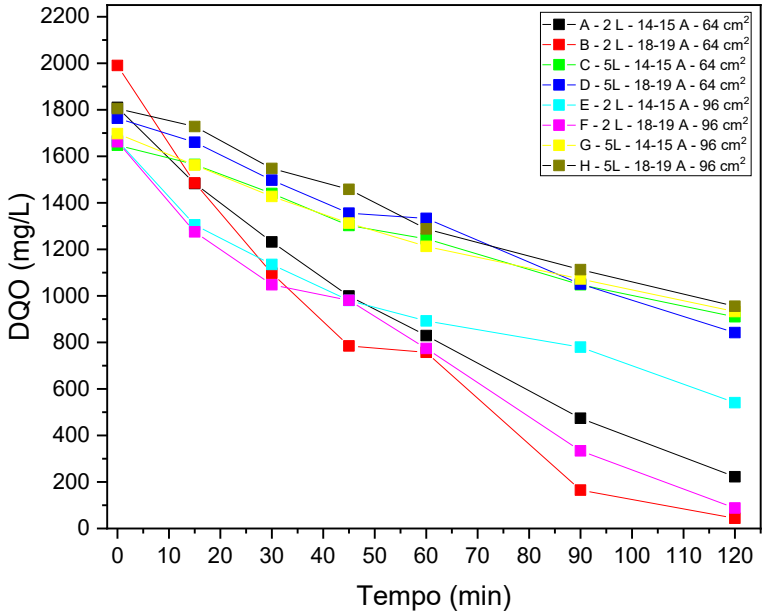
RESULTADOS E DISCUSSÃO

REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO BATELADA

A Figura 1 apresenta as curvas que representam a degradação da DQO ao longo do tempo enquanto que os resultados em termos de porcentagem de remoção total de DQO utilizando o processo de eletro-oxidação estão apresentados na Tabela 2. Os valores de porcentagem de remoção de DQO foram obtidos utilizando-se a equação 1. Os ensaios foram realizados com efluente sintético contendo ácido fúlvico, o qual apresentou DQO inicial de 1700 a 2000 mg L^{-1}.

Além da DQO, foram medidos outros parâmetros ao longo do processo: pH, tensão (V) e corrente elétrica (A). O valor de pH e de tensão (V) mantiveram-se constante durante todo o experimento e em todos os ensaios realizados. Os valores foram de 6 para o pH e 14,4 V para a tensão. Em relação à corrente elétrica aplicada, a mesma foi verificada e controlada em cada teste aplicado mantendo-se na faixa de corrente elétrica estipulada.

Figura 1 - Degradação de DQO ao longo do tempo para o ensaio batelada considerando os parâmetros volume de reator, corrente elétrica e área de placa utilizando efluente sintético.



Fonte: elaboração própria, 2024.

Tabela 2 – Resultados obtidos ensaios de eletro-oxidação após 120 min de ensaio em batelada.

Ensaios	Volume (L)	Corrente elétrica (A)	Área de placa (cm^2)	Remoção DQO (%)
A	2	14-15	64	87,74
B	2	18-19	64	97,77
C	5	14-15	64	44,82
D	5	18-19	64	52,45
E	2	14-15	96	67,61
F	2	18-19	96	94,71
G	5	14-15	96	45,02
H	5	18-19	96	47,15

Fonte: elaboração própria, 2024.

Inicialmente analisando a Figura 1 nota-se que todas as curvas apresentam uma tendência de comportamento, ou seja, ocorre um decaimento da DQO ao longo no tempo no processo, mostrando assim a degradação da mesma. Além disso nota-se uma grande diferença nas curvas que correspondem aos volumes de 2 L e de 5 L, havendo uma maior degradação de DQO nos ensaios que utilizaram menor volume, correspondendo também aos dados visualizados na Tabela 2 (ensaios A, B, E e F) que apresentaram as maiores remoções de DQO em 120 min de ensaio.

Nota-se também na Figura 1 que alguns pontos das curvas com maior volume se sobrepõem, principalmente dos ensaios C e G, sendo a única diferença entre eles a área de placa utilizada (ensaio C utilizou 64 cm^2 e ensaio G utilizou 96 cm^2) e ambos com faixa de corrente elétrica de 14-15 A. Ainda nota-se que as outras curvas relacionadas ao volume de 5 L ficaram bem próximas enquanto que as curvas de menor volume tiveram um maior distanciamento entre elas.

Em relação a curva que apresentou maior degradação de DQO ao longo do tempo (Figura 1) essa corresponde ao ensaio B, o qual utilizou menor volume (2 L), maior faixa de corrente elétrica (18-19 A) e menor área de placa (64 cm^2), removendo 97,7 % de DQO conforme Tabela 2. Ainda pela Tabela 2 nota-se que dos 8 ensaios realizados, 5 ensaios obtiveram remoção de DQO acima de 50% (ensaios A, B, D, E e F) enquanto que os outros 3 ensaios (C, G e H) mantiveram sua remoção entre 44 e 48%. Esses 3 ensaios (C, G e H), relacionados ao volume de 5 L, mostraram uma faixa pequena de diferença de remoção de DQO entre eles coincidindo com a aproximação das curvas visualizadas na Figura 1, conforme discutido anteriormente.

Ainda sobre os ensaios realizados com maior volume (5 L), apenas um ensaio apresentou remoção de DQO acima de 50%, o ensaio D. Observa-se que esse ensaio foi realizado com a maior faixa corrente elétrica estipulada (18-19 A) e a menor área de placa (64 cm^2), correspondendo aos mesmos parâmetros utilizados para obter o melhor resultado de ensaios feitos com menor volume (2 L). Por fim, os melhores resultados seguiram a seguinte ordem decrescente de ensaios B > F > A > E > D > H > G > C, correspondendo às seguintes porcentagens de remoção de DQO 97,7% > 94,71% > 87,7% > 67,61% > 52,45% > 47,15% > 45,02% > 44,82%, conforme dados da Tabela 2.

ANÁLISE ESTATÍSTICA - PROCESSO BATELADA

Para a análise estatística, utilizaram-se os dados obtidos e discutidos anteriormente no item acima (ensaios A até H). Nessa análise o objetivo foi verificar estatisticamente os efeitos de cada parâmetro analisado (volume de reator, corrente elétrica e área de placa) bem como a sua influência no processo de remoção de DQO. A Tabela 3 apresenta os resultados estatísticos da Análise de Variância (ANOVA), utilizado para determinar se há diferenças significativas entre as médias dos grupos independentes e também verificar os termos que influenciam no sistema a ser otimizado, ou seja, a remoção de DQO pelo processo de eletro-oxidação.

Analisando a Tabela 3 nota-se que não há a presença das interações entre os parâmetros corrente elétrica, volume de reator e área de placa pois as interações não foram significativas considerando a reposta em termos de degradação de DQO, excluindo-se assim todas as interações. Para saber se um parâmetro é estatisticamente significativo, basta que o valor de p relacionado seja menor que 5 10^{-2}, considerando 95 % de nível de confiança. Com isso, pela Tabela 3, nota-se que o volume de reator é o único parâmetro significativo estatisticamente. Ainda na Tabela 3 é possível verificar os valores dos efeitos de cada variável, obtendo-se assim o modelo estatístico descrito pela equação 4.

Tabela 3. Resultados estatísticos da Análise de Variância - ANOVA
Resposta: Degradação de DQO (%)

Fator	df	SS	MS	Efeito	F	p
Volume do reator; x_1	1	3135,92	3135,92	-39,60	58,36	1,58 10^{-3}
Corrente elétrica; x_2	1	274,83	274,83	11,72	5,11	8,65 10^{-2}
Área de placa; x_3	1	100,04	100,04	-7,07	1,86	2,44 10^{-1}
Erro	4	214,95	53,74	5,18		
Total SS	7	3725,75				

Legenda: df: graus de liberdade; SS: soma de quadrados; MS: quadrados médios.
Fonte: elaboração própria, 2024.

$$\mathbf{y\ (x_1, x_2, x_3) = 67,16 - 39,60x_1 + 11,72x_2 - 7,07x_3} \qquad \text{equação (4)}$$

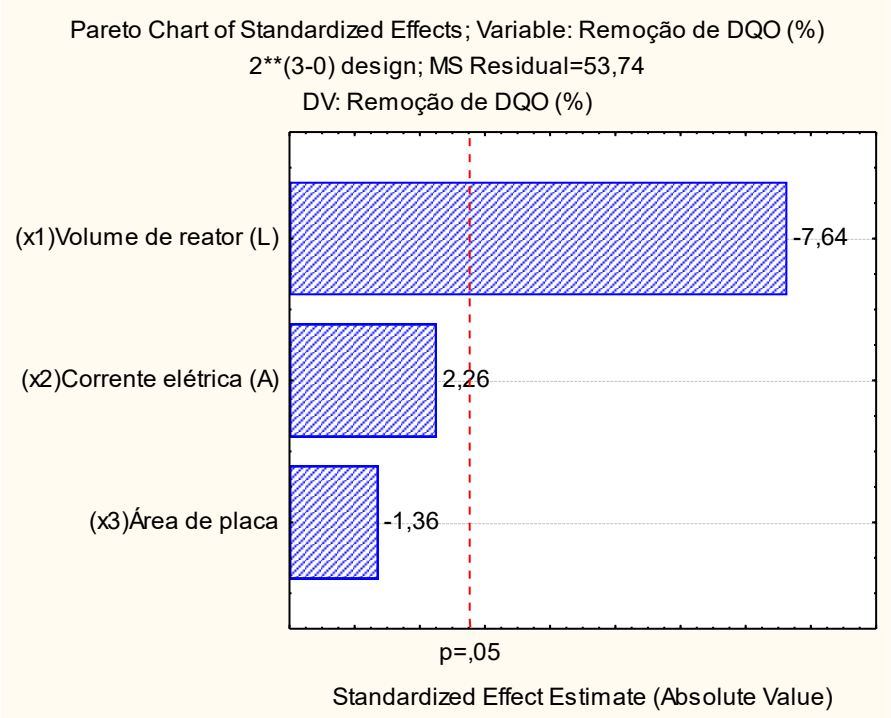
O primeiro termo da equação 4, 67,16 ± 2,59, representa o efeito do fator intercepção. Como apenas o volume foi considerado estatisticamente significativo, os termos x_2 e x_3 podem ser excluídos do modelo. Pela equação 4 observa-se que o efeito causado pela variável volume é negativo, o que indica que são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o volume, maior será a degradação da DQO e vice-versa.

Analisando os outros coeficientes da equação 4, nota-se que o coeficiente que está junto com a corrente elétrica é positivo enquanto que o coeficiente que está junto com a área de placa é negativo. O efeito positivo indica que quanto maior a corrente elétrica utilizada no sistema, maiores seriam os resultados das variáveis resposta e que quanto menor a área de placa maiores seriam as remoções de DQO. Apesar de os parâmetros

corrente elétrica e área de placa não serem significativos estatisticamente, é possível observar quais seriam as suas influências caso fossem significativos.

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo estatístico, os valores de F obtidos na Tabela 3 podem ser comparados com o valor de F teórico, utilizando o teste de Fisher-Snedecor. Como o valor de F (3,4)0,95 é igual a 6,59, nota-se que apenas o valor de F para o parâmetro volume é maior que o F tabulado ao nível de 5% de probabilidade. Isso significa que o modelo estatístico contendo apenas esse parâmetro (volume) se ajusta bem aos resultados. A Figura 2 apresenta o gráfico de Pareto obtido pela análise estatística. Esse gráfico ilustra a magnitude e a influência, positiva ou negativa, dos efeitos estudados.

Figura 2 -Gráfico de Pareto – Análise estatística avaliando três parâmetros diferentes (volume, corrente elétrica e área de placa) em termos de remoção de DQO.



Fonte: elaboração própria, 2024.

Pela Figura 2 observa-se a presença de uma linha vertical no gráfico de Pareto, a qual corresponde ao valor p de 5 10^{-2}. Valores que excedem essa linha vertical são considerados estatisticamente significativos. Ou seja, novamente nota-se que o parâmetro volume é o único que excede essa linha vertical, mostrando assim a sua significância no processo de remoção de DQO. Nota-se ainda que os termos corrente elétrica e área de placa não são significativos, porém, caso fossem, a corrente elétrica seria o fator mais importante quando comparado à área de placa por possui uma maior barra horizontal.

Com isso, segundo a análise estatística, utilizar volumes menores de reação proporcionará maiores remoções de DQO. Isso corresponde e valida as discussões realizadas no item anterior, no qual os ensaios realizados com menor volume reacional (2 L) apresentaram remoções de DQO maiores quando comparadas com o volume maior (5 L). Além disso, a análise estatística apontou que, caso fossem significativos estatisticamente os termos corrente elétrica e área de placa, seria mais vantajoso utilizar correntes elétricas maiores e menores áreas de placa para atingir maiores degradações de DQO. Isso também valida o resultado obtido e discutido no item anterior, no qual observou-se que o melhor resultado em termos de remoção de DQO foi o ensaio que utilizou maior faixa de corrente (18-19 A) e menor área de placa (64 cm^2).

Com o intuito de continuar trabalhando com as variáveis corrente elétrica e área de placa, considerando as suas possíveis significâncias, optou-se por juntar as duas variáveis em uma variável apenas, a densidade de corrente. Essa variável nada mais é que o quociente da corrente elétrica pela área de placa, conforme descrita na equação 3. Por fim, pôde-se verificar a importância de realizar a análise estatística pois a mesma validou as

análises e discussões realizadas no item anterior e ainda foi possível identificar o efeito de cada parâmetro analisado, a ordem de importância de cada variável e também o seu nível de influência e significância na degradação de DQO.

REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO – ESCALA LABORATORIAL

A partir dos resultados obtidos anteriormente, foi proposto um novo modelo de reator eletrolítico para ser operado em modo contínuo. Os parâmetros escolhidos para o novo reator foram baseados nos ensaios e na avaliação estatística descritos anteriormente. Assim, o volume útil do reator foi de 0,3 L e a área de placa utilizada bem como a corrente elétrica aplicada foram dependentes da densidade de corrente utilizada (0,2; 0,3 e 0,4 A cm^{-2}). O tempo de reação analisado foi de 120 min e os ensaios foram realizados com efluente real provindo de aterro sanitário.

A vazão foi um novo parâmetro analisado e a variável resposta para verificar a eficiência do processo continuou sendo a degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Como o objetivo nessa etapa do trabalho era aumentar a escala e a aplicação em ambiente real, foi avaliado as respostas de degradação de DQO sem análise estatística sendo essa incluída em estudos futuros visando a otimização do reator piloto.

A DQO é um parâmetro importante considerado na legislação para o correto descarte de efluentes. Apesar desse parâmetro não constar na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Nº 430 de 13/05/2011, que discorre sobre a correta destinação dos efluentes entre outras atribuições, alguns estados brasileiros exigem limites de DQO do efluente conforme parâmetros estabelecidos pelo conselho estadual.

No Rio de Janeiro, por exemplo, segundo a Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Rio de Janeiro - Resolução CONEMA Nº 90 de 08/02/2021, o padrão de lançamento para estações de tratamento de esgoto sanitário que recebem lixiviado de aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos, o limite de DQO é de 180 mg L^{-1}.

Em Minas Gerais, segundo a deliberação normativa conjunta entre o Conselho Estadual de Política Ambiental e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais - COPAM-CERH/MG Nº 8 DE 21/11/2022 delibera que o tratamento para sistemas de lixiviados de aterros sanitários municipais devem possuir eficiência de redução de DQO em no mínimo 70% (por cento) e média anual igual ou superior a 75% (por cento).

Já no Rio Grande do Sul, segundo a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul - CONSEMA nº 355/2017 do Estado do Rio Grande do Sul, o limite de DQO para lançamento de efluentes em águas superficiais do estado varia entre 150 e 330 mg L^{-1}, conforme a vazão de efluente descartado (Tabela 4).

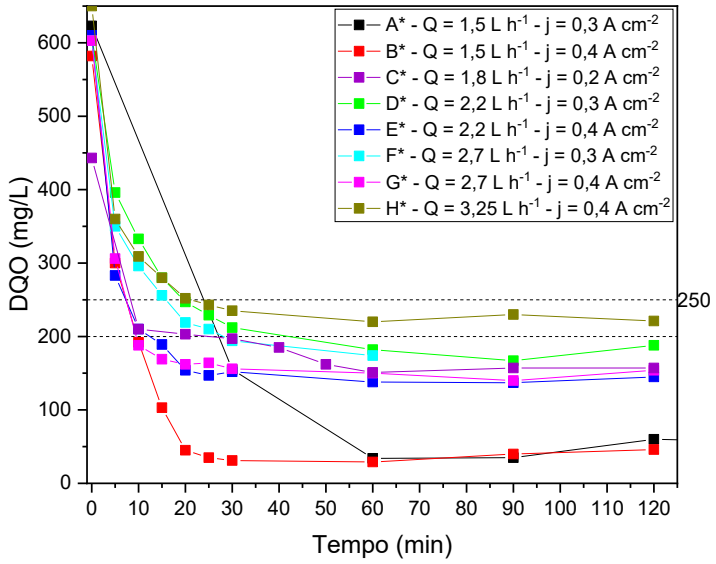
Tabela 4 - Parâmetros limite de DQO estabelecidos pela Resolução CONSEMA nº 355/2017 do Estado do Rio Grande do Sul conforme vazão de efluente descartado.

Faixa de vazão (m^3/dia)	DQO (mg O_2/L)
$Q < 100$	330
$100 \leq Q < 500$	330
$500 \leq Q < 1000$	300
$1000 \leq Q < 3000$	260
$3000 \leq Q < 7000$	200
$7000 \leq Q < 10000$	180
$10000 \leq Q$	150

Fonte: adaptado a partir da Resolução CONSEMA nº 355/2017 de Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA Nº 355/2017 – RS, 2024).

Com isso, levando-se em consideração as legislações previstas, estabeleceu-se que a eficiência do processo se daria quando fosse atingida uma DQO final de no máximo 200 mg L^{-1} e que quanto menor o valor de DQO, mais eficiente seria o processo. Nesse contexto, a Figura 3 apresenta os resultados de degradação de DQO em função do tempo obtidos a partir dos testes realizados em reator contínuo.

Figura 3 - Degradação de DQO de efluente real em função do tempo no reator eletrolítico em escala laboratorial e em processo contínuo.



Fonte: elaboração própria, 2024.

Analisando a Figura 3, nota-se que, considerando DQOs abaixo de 200 mg L^{-1}, todos os ensaios foram eficientes atingindo DQOs finais menores que a estabelecida anteriormente, exceto o ensaio H* que utilizou maior vazão (3,25 L h^{-1}). Caso seja considerado como critério de eficiência do processo a menor degradação, o ensaio B*, que utilizou menor vazão e maior densidade de corrente, apresentou maior degradação de DQO final. Além disso, foi possível verificar pelas curvas da Figura 3 uma estabilidade do processo, a qual ocorre após os primeiros 30 minutos de teste para todos os ensaios, com exceção de dois ensaios (A* e C*), os quais foram realizados com a menor vazão (1,5 e 1,8 L h^{-1}) e menor densidade de corrente (0,20 e 0,30 A cm^{-2}), atingindo a estabilidade após 60 min.

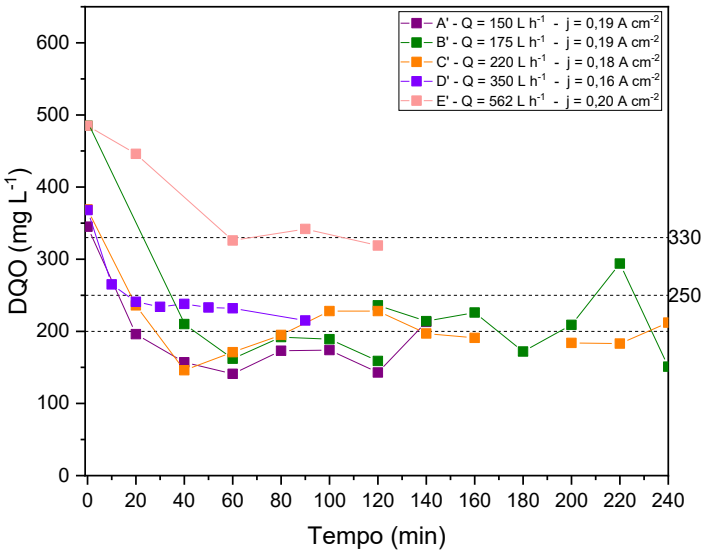
Ainda na Figura 3, se for considerado o padrão limite de DQO de 200 mg L^{-1}, é possível utilizar vazões maiores (até 2,7 L h^{-1}), o que favorece o tratamento de efluentes, tratando mais volumes de efluente por determinado tempo além de poder utilizar densidade de corrente menores acarretando em uma economia de energia devido à energia elétrica utilizada no processo. Com isso, a escolha da vazão a ser utilizada bem como a densidade de corrente dependerá diretamente do padrão limite que for estabelecido em termos de DQO final.

Por fim vale ressaltar que a concentração de DQO inicial do efluente real (em torno de 600 mg L^{-1}) foi menos que a metade da concentração de DQO inicial utilizada no efluente sintético (1700 – 2000 mg L^{-1}). A DQO inicial baixa do efluente real aponta que os compostos ali existentes são mais recalcitrantes, sendo mais difícil a sua degradação, pois o efluente já havia passado por outros processos de tratamento convencionais, restando no efluente final (que foi submetido aos testes de eletro-oxidação) apenas os compostos que as outras tecnologias não conseguiram degradar. Com isso, pôde-se notar a alta eficiência do processo de eletro-oxidação estudado, visto que, houve a degradação de DQO em curtos períodos de tempo, além de manter uma estabilidade no processo.

REATOR ELETROLÍTICO EM PROCESSO CONTÍNUO – ESCALA PILOTO

Após todos os ensaios e análises realizadas e discutidas anteriormente foi proposto um modelo de reator contínuo em escala piloto para ser instalado no aterro sanitário do Rio Grande Sul, o mesmo que disponibilizou o efluente real para os ensaios no reator eletrolítico em escala laboratorial e processo contínuo. Foi mantido o critério de menor volume possível, sendo o reator construído com volume de aproximadamente 50 L. Os resultados dos testes realizados no aterro sanitário estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Degradação de DQO de efluente real em função do tempo no reator eletrolítico em escala piloto, processo contínuo e ambiente real.



Fonte: elaboração própria, 2024.

Analisando as curvas obtidas a partir dos ensaios com diferentes vazões e diferentes densidades de correntes, ilustradas na Figura 5, nota-se que houve uma degradação da DQO ao longo do tempo e que, ao considerar uma DQO final de 200 mg L^{-1}, nem todos os ensaios atingiram esse parâmetro. Entretanto, se for considerado uma DQO final de 250 mg L^{-1}, todas as vazões e densidades de correntes testadas, exceto o teste E' realizado com maior vazão (562 L h^{-1}), atenderam o valor limite de DQO.

Caso seja considerado os dados da Tabela 4, a qual apresenta os parâmetros limite de DQO estabelecidos pela Resolução CONSEMA nº 128/2006 – RS, em que para uma vazão de no máximo 100 m^3 dia^{-1} (4166,67 L h^{-1}) o limite de DQO é de 330 mg L^{-1}, todos os ensaios realizados atendem o limite estabelecido pela legislação, inclusive o ensaio E' que atingiu a eficiência em 60 e 120 min.

Com isso, definir o valor limite de DQO final aceito é de suma importância para avaliar os parâmetros envolvidos no processo. Além disso, vale salientar que as características do efluente foram alteradas durante os ensaios em ambiente real devido à ocorrência de chuvas, modificando assim os valores da DQO de entrada devido ao efluente estar mais diluído. Verifica-se isso na Figura 5, em que a concentração de DQO na entrada do processo foi em torno de 350 mg L^{-1} (ensaios A', C' e D'), equivalendo um pouco mais da metade da DQO do efluente real utilizada nos ensaios em laboratório.

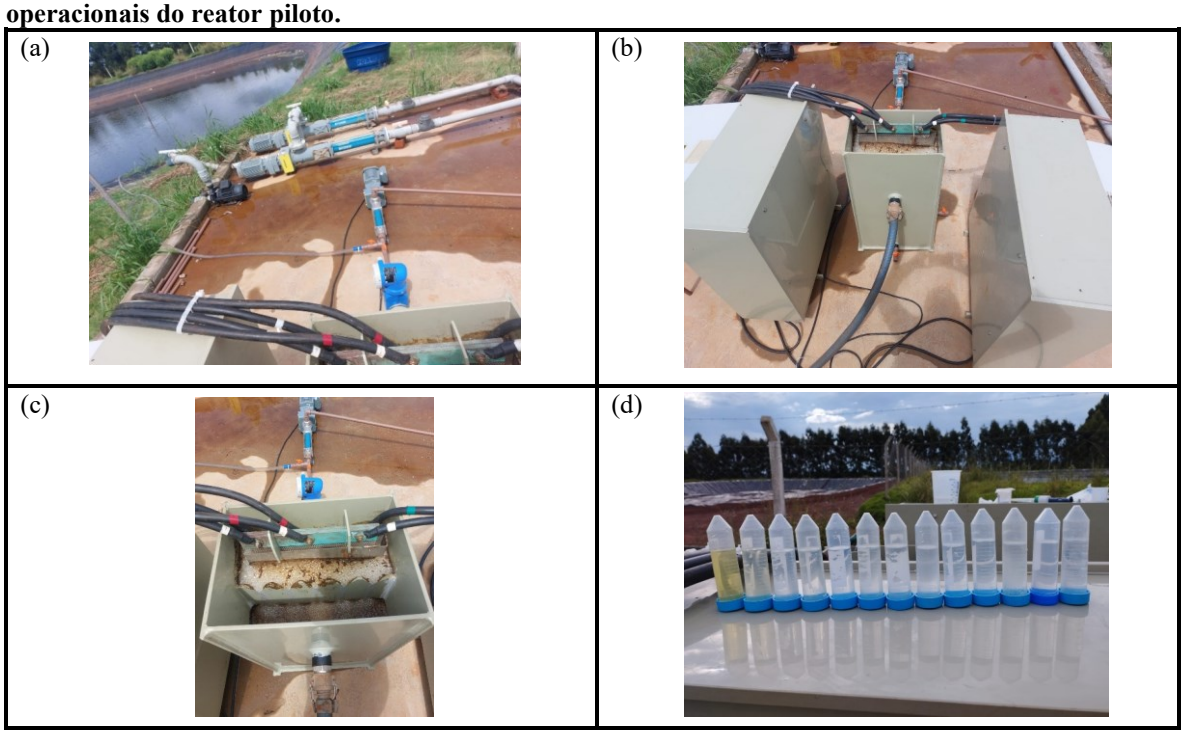
Apesar dos valores de DQO de entrada do efluente estarem próximos do limite permitido pela legislação conforme CONSEMA nº 128/2006 – RS, Tabela 4, considerando uma vazão de até no máximo 100 m^3 dia^{-1}, esse valor foi extremamente pontual devido às chuvas ocorridas no período de teste. Conforme foram passando os dias, a característica do efluente foi alterando, apontando o aumento na concentração de DQO na entrada conforme visualizado na Figura 5, próximo à 500 mg L^{-1} nos ensaios B' e E', mostrando assim a importância do tratamento desse efluente. Vale ressaltar que a DQO do efluente real utilizada nos testes em laboratório foram em torno de 600 mg L^{-1}, ou seja, a atividade do aterro sanitário ainda estava em processo de normalização durante os ensaios em ambiente real.

Além do desafio de trabalhar com a mudança de característica do efluente ao longo dos dias, outros desafios foram verificados em ambiente real. Um dos desafios foi relacionado à corrente elétrica, sendo que, nos ensaios realizados no aterro sanitário, não foi possível atingir a corrente elétrica desejada para alcançar densidades de corrente mais altas. Possivelmente com o aumento da densidade de corrente a ser utilizada no sistema ocorreria um aumento na degradação de DQO e vazões mais altas poderiam ser utilizadas – afinal, o

melhor resultado obtido em escala laboratorial em termos de maior degradação de DQO ocorreu com maior densidade de corrente.

Por fim, a Figura 6 apresenta imagens do reator instalado no aterro sanitário, na qual pode ser observado o sistema instalado com a captação direta do efluente bruto, o sistema que engloba o reator e seu funcionamento e também os resultados em termos de clarificação do efluente ao longo do processo em ambiente real. Com isso, o reator eletrolítico piloto proposto utilizando o processo de eletro-oxidação se mostrou eficiente em termos de degradação de DQO no processo de tratamento de efluente de aterro sanitário em ambiente real.

Figura 6 – Reator piloto instalado em aterro sanitário. (a) Vista geral de todo o sistema incluindo a captação do efluente bruto; (b) Sistema que engloba o reator piloto; (c) Reator piloto em funcionamento; (d) Clarificação do efluente ao longo do processo utilizando uma das condições operacionais do reator piloto.



Fonte: elaboração própria, 2024.

CONCLUSÃO

Com a realização dessa pesquisa foi possível verificar a eficiência da tecnologia de eletro-oxidação para a remoção da DQO associada a compostos recalcitrantes tanto de efluente sintético quanto de efluente real provindo de aterro sanitário. Além disso, pôde-se verificar a importância de se compreender a influência de cada parâmetro operacional envolvido na aplicação da técnica. A análise estatística foi de suma importância pois mostrou a relevância de cada parâmetro analisado bem como uma previsão de como otimizar esses parâmetros para obter uma maior eficiência do processo, além de economizar tempo e energia em ensaios que não seriam relevantes.

O parâmetro volume de reator foi essencial para garantir a elevada eficiência do processo. Além disso, os parâmetros corrente elétrica e área de placa foram unidos em uma única variável, densidade de corrente, a qual se mostrou muito importante nos ensaios e na análise da eficiência do processo. Com isso, foi possível propor e testar modelos de reatores contínuos (escala laboratorial e escala piloto) que apresentaram boa eficiência em termos de degradação de DQO inclusive em efluentes que apresentaram DQOs iniciais baixas (com maior dificuldade de degradação). Por fim, foi possível validar em ambiente real o bom funcionamento e eficiência do reator piloto, porém alguns desafios ainda precisam ser superados como o aumento da corrente elétrica para atingir maiores densidades de corrente e, consequentemente, poder aumentar a vazão do processo sem perder eficiência.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. CONAMA Nº 430. Resolução CONAMA nº 430/2011 – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/Resolucao%20CONAMA%20430%20de%2013%20de%20maio%20de%202011.pdf. Acesso em: 08/05/2024.

2. CONEMA Nº 90 de 08/02/2021 – RJ. Resolução CONEMA nº 90/2021 – Dispõe sobre critérios e padrões de lançamento de efluente. Disponível em: https://www.normasbrasil.com.br/norma/resolucao-90-2021-rj_409987.html. Acesso em: 03/05/2024.

3. CONSEMA Nº 355/2017 – RS. Resolução Consema nº 355/2017 – Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=346397#:~:text=Disp%C3%B5e%20sobre%20os%20crit%C3%A9rios%20e,do%20Rio%20Grande%20do%20Sul. Acesso em: 20/05/2024.

4. COPAM-CERH/MG Nº 8/2022. Resolução COPAM-CERH/MG Nº 8/2022– Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=56521. Acesso em: 03/05/2024.

5. DONG, S., SARTAJ, *M. Statistical analysis and optimization of ammonia removal from landfill leachate by sequential microwave/aeration process using factorial design and response surface methodology. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 100-108, 2016, march 2016.

6. FERNÁNDEZ-DELGADO M., LÓPEZ-LINARES, J. C., LUCAS, S., GARCÍA-CUBERO, M. T., COCA, M. *Efficient recovery and characterization of humic acids from municipal and manure composts: A comparative study*. *Waste Management*, v. 172, p. 245-255, nov. 2023.

7. JIANG, Y., ZHAO, H., LIANG, J., YUE, L., LI, T., LUO, Y., LIU, Q., LU, S., ASIRI, A. M., GONG, Z., SUN, X. *Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. Electrochemistry Communications*, v. 123, p. 106912, fev. 2021.

8. LIU, S., CAI, C., SUN, F., MA, M., AN, T., CHEN, C. *Advanced nitrogen removal of landfill leachate treatment with anammox process: A critical review. Journal of Water Process Engineering*, v.58, p.104756, fev. 2024.

9. LONG, S., YANG, J., HAO, Z., SHI, Z., LIU, X., XU, Q., WANG, Y., WANG, D., NI, B. *Multiple roles of humic substances in anaerobic digestion systems: A review. Journal of Cleaner Production*, v. 418, p. 138066, set. 2023.

10. NAIR, G., SONI, B., SHAH, M. *A comprehensive review on electro-oxidation and its types for wastewater treatment. Groundwater for Sustainable Development*, v. 23, p. 100980, nov. 2023.

11. OZBAY, N., YARGIC, A. S. *Statistical analysis of Cu(II) and Co(II) sorption by apple pulp carbon using factorial design approach. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 57, p. 275-283, jan. 2018.

12. SANTOS, J. M., AMARAL, L. M., MARTINHO, G. *Effects of landfill age, climate, and size on leachate from urban waste landfills in Portugal: A statistics and machine learning analysis*. *Waste Management*, v. 172, n.4, p. 192-207, dez. 2023.

13. SUMAN, H., YADAV, D. K., SANGAL, V. K., VASHISHTHA, M. *Parametric study for the treatment of tannery dye wastewater by electro-oxidation. Journal of the Indian Chemical Society*, v. 100, n. 4, p. 100961, abril 2023.

14. VASCONCELLOS, E. P., Souza, P. M. T. G., Franco, M. R., Castro, V. G., Souza, L. V., Lagoc, R. M., Spezialid, M. G., *Escalonamento de tecnologias: desenvolvimento de produto e processo do laboratório à escala piloto conectado ao mercado (parte 1). Quim. Nova,* v. 44, n. 3, p. 377-384, nov. 2021.

15. ZHANG, H., CHEN, Y., LIU, Y., BOWDEN, J. A., TOWNSEND, T. G., SOLO-GABRIELE, H. M. *Comparison of the PFAS and physical-chemical parameter fluctuations between an ash landfill and a MSW landfill. Waste Management*, v. 174, p. 558-567, fev. 2024.